

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ТИПА ПЕРОВСКИТА

И. О. Троянчук^{a}, М. В. Бушинский^a, Д. В. Карпинский^a, В. В. Сиколенко^{b,c},
А. Н. Чобот^a, Н. В. Терешко^a, О. С. Мантыцкая^a, С. Шорр^{c,d**}*

^a ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
220072, Минск, Беларусь

^b Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

^c Helmholtz-Zentrum Berlin
12489, Berlin, Germany

^d Freie University Berlin
14195, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 2 марта 2016 г.

Составы системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.13 \leq x \leq 1$) были изучены методами дифракции нейтронов, магнитометрии, измерения магнитотранспортных свойств. Показано, что замещение ионов марганца ионами кобальта ведет к падению намагниченности и понижению температуры Кюри от 270 К ($x = 0.13$) до 140 К ($x = 0.33$). При увеличении содержания ионов кобальта до $x = 0.5$ температура Кюри возрастает до 190 К, при этом намагниченность составов уменьшается, а электрическое сопротивление увеличивается. Для составов с $x > 0.5$ температура перехода в парамагнитное состояние уменьшается до 68 К ($x = 0.8$) и затем вновь возрастает до 225 К для состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$. Магниторезистивный эффект в интервале $0.3 \leq x \leq 0.4$ достигает 97% и постепенно уменьшается с ростом температуры без аномалий вблизи точки Кюри, тогда как для составов с $x \leq 0.2$ и $x = 1$ эффект усиливается вблизи температуры Кюри. Состав с $x = 0.6$ является стехиометрическим, когерентный магнитный вклад в рассеяние нейтронов не обнаружен. Предполагается, что магнитные свойства вблизи $x \sim 0.5$ обусловлены частичным упорядочением ионов Co^{3+} и Mn^{4+} , причем ионы Co^{3+} могут находиться как в низкоспиновом, так и в высокоспиновом состоянии. Магнитное взаимодействие между ионами Co^{3+} в высокоспиновом состоянии и Mn^{4+} является преимущественно ферромагнитным, при этом антиферромагнитная часть обменных взаимодействий близка по величине к ферромагнитной. На основании полученных данных построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

DOI: 10.7868/S0044451017080107

1. ВВЕДЕНИЕ

Внимание к магнитным свойствам манганитов и кобальтитов редкоземельных элементов со структурой перовскита связано с тем, что, несмотря на длительные исследования, до сих пор остаются невыясненными основные фундаментальные проблемы. В частности, не установлено однозначной связи меж-

ду ферромагнетизмом и колоссальным магнитосопротивлением, с одной стороны, и типом обменного взаимодействия — сверхобменом или двойным обменом — с другой. Нет общепризнанного объяснения, почему критические точки антиферромагнитного диэлектрического состояния и металлического ферромагнитного близки по величине в широком интервале концентраций ионов-заместителей, что выражается в возможности переключения этих состояний внешним магнитным полем. Остается открытым вопрос о механизме спиновых переходов в кобальтитах.

* E-mail: troyan@physics.by

** S. Schorr

В некоторых аспектах кобальтиты близки к манганитам [1, 2]. В частности, у них также при допировании щелочноземельными ионами диэлектрическое парамагнитное состояние переходит в ферромагнитное и вблизи этого концентрационного перехода наблюдается большой магниторезистивный эффект [3]. Как в манганитах, так и в кобальтитах антиферромагнитное состояние, как правило, диэлектрическое [1, 4]. Переход между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями во внешнем магнитном поле может рассматриваться как спиновый переход ионов Co^{3+} из высокоспинового в промежуточное спиновое состояние, который сопровождается колоссальным магниторезистивным эффектом [5, 6].

Из-за общей тенденции к появлению ферромагнитных свойств при возникновении разновалентных ионов марганца или кобальта свойства твердых растворов между этими классами соединений представляют особенный интерес. Однако необходимо отметить, что ферромагнитное состояние в манганитах и кобальтитах может возникнуть и без наличия ионов в разных окислительных состояниях [7–9]. Например, ферромагнитное состояние в системе $\text{LaMn}_{1-x}^{3+}\text{Co}_x^{3+}\text{O}_3$ наблюдалось в отсутствие ионов Mn^{4+} [10–12]. Эпитаксиальные пленки $\text{LaCo}^{3+}\text{O}_3$, содержащие ионы кобальта в одном и том же валентном состоянии, как и монокристаллы $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$, являются ферромагнитными [13–15]. Очень близкое к ферромагнитному состояние обнаружено в манганитах, легированных ионами сурьмы, находящимися в окислительном состоянии $5+$, при этом гетеровалентные ионы марганца не определяют основное магнитное состояние составов [16–18]. Следует отметить, что соединения $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, не содержащие ионов стронция, также являются ферромагнитными, как и манганиты и кобальтиты, легированные щелочноземельными ионами [11].

В литературе имеются противоречивые данные относительно свойств манганитов, легированных ионами кобальта [19–22]. Скорее всего, это обусловлено неоптимизированными условиями синтеза и химической неоднородностью составов, поэтому оптимизация условий синтеза и исследование свойств твердых растворов между манганитами и кобальтитами является актуальной задачей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Твердые растворы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.13 \leq x \leq 1$) были получены методом твердофазного

синтеза. Оксиды La_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 и карбонат SrCO_3 взятые в стехиометрическом соотношении, были тщательно перемешаны в планетарной мельнице RETSCH-100 в течение 30 мин со скоростью 250 об/мин. Перед взвешиванием La_2O_3 был отожжен при температуре 1050°C в течение 1 ч для удаления влаги. Предварительный обжиг проведен при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Окончательный синтез проводился при температурах от 1270°C до 1500°C в течение 8 ч. Температура синтеза уменьшалась с ростом содержания кобальта. Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в K_α -излучении Cu. Нейтронографические исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 ($\lambda = 1.7982 \text{ \AA}$) в центре коллективного доступа Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy (Берлин, Германия). Экспериментальные данные обработаны методом Ритвелда с использованием программы FullProf [23]. Магнитные и магнитотранспортные исследования проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd) в полях до 14 Тл в диапазоне температур 5–315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом с использованием индиевых контактов, нанесенных с помощью ультразвукового паяльника.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ дифрактограмм образцов $0.13 \leq x \leq 1$ не выявил наличия других фаз (с точностью 3%), кроме основной со структурой перовскита. Параметры элементарной ячейки всех образцов рассчитывались с использованием пространственной группы $R\bar{3}c$, в которой проиндексированы все дифракционные рефлексы. Объем элементарной ячейки уменьшается с ростом содержания кобальта, так как ионы Co^{3+} имеют меньший ионный радиус, чем ионы Mn^{3+} .

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности, полученные при нагреве после охлаждения в поле (режим FC) и после охлаждения без поля (режим ZFC). Наблюдается постепенное уменьшение намагниченности и температуры Кюри с 270 К ($x = 0.13$) до 140 К ($x = 0.33$). Однако при дальнейшем увеличении содержания кобальта температура Кюри возрастает до 190 К ($x = 0.5$), а затем вновь снижается до $T = 68 \text{ К}$ ($x = 0.8$) (рис. 1). При концентрациях $x > 0.8$ критическая температура опять возрастает до $T = 225 \text{ К}$ для чистого кобальтита. Переход в парамагнитное состояние в

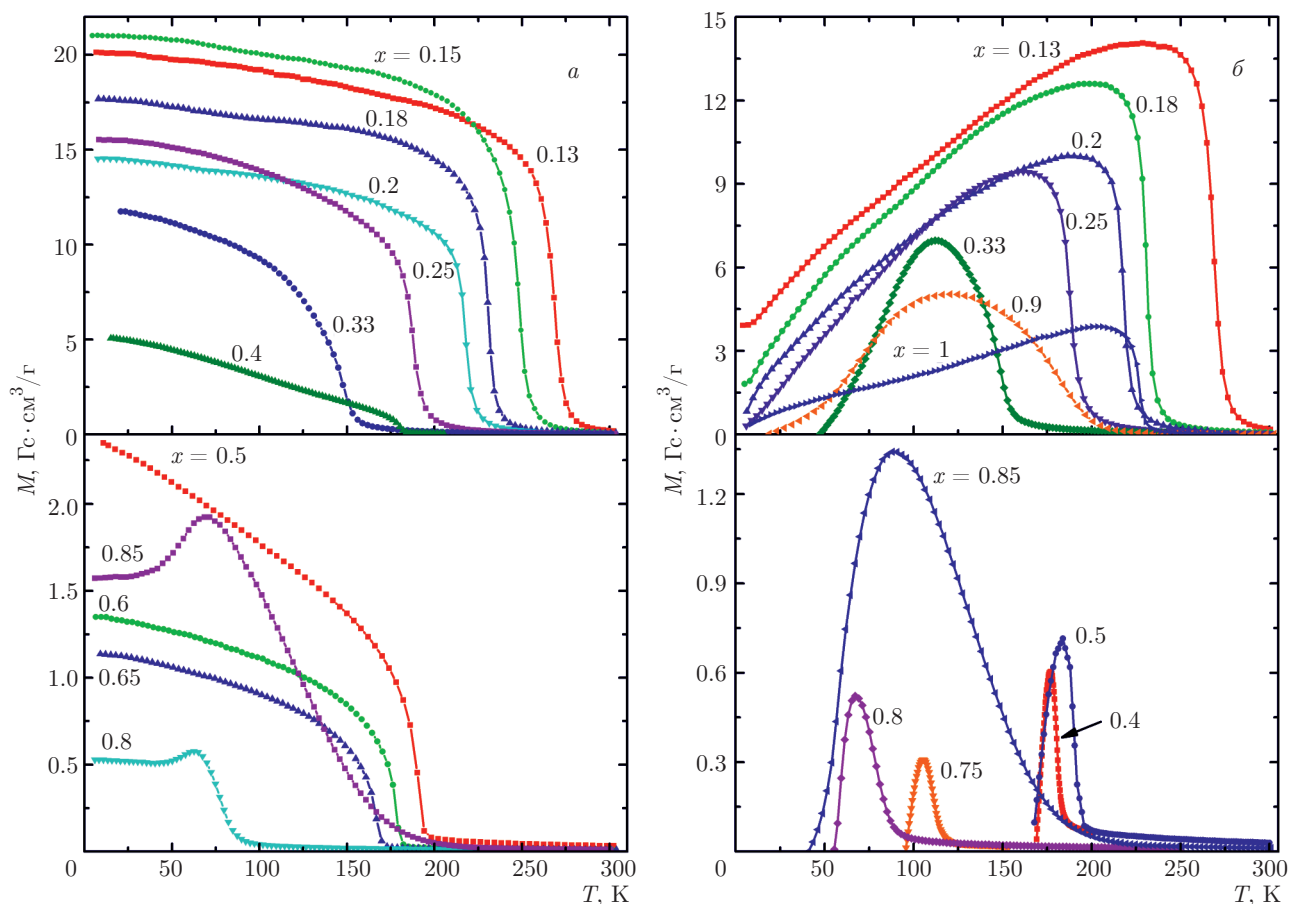


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах FC (а) и ZFC (б), для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в поле 0.02 Тл

интервале концентрации $0.36 \leq x \leq 0.75$ довольно резкий, а температура перехода относительно высокая, что необычно для состояния типа кластерного спинового стекла.

На рис. 2 показаны полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T = 10$ К. С увеличением содержания ионов кобальта до $x = 0.8$ намагниченность постепенно уменьшается, причем если составы $0.13 \leq x \leq 0.3$ показывают магнитное состояние, близкое к ферромагнитному, то для составов $0.36 \leq x \leq 0.85$ полевая зависимость намагниченности более характерна для состояния типа кластерного спинового стекла, так как намагниченность в больших полях относительно большая и нет признаков насыщения в полях до 14 Тл. Магнитный момент резко возрастает в составах с $x \geq 0.9$.

На рис. 3 представлены величины намагниченности в поле 2 Тл и коэрцитивной силы при 10 К в зависимости от содержания ионов кобальта. При $x > 0.3$ наблюдается резкое падение намагниченности,

что связано с разрушением дальнего ферромагнитного порядка, при этом коэрцитивная сила резко возрастает. В составах $0.4 \leq x \leq 0.65$ переориентация магнитных моментов происходит в полях 3–4 Тл, что характерно для магнетиков с незамороженным орбитальным моментом, которые содержат ионы Co^{2+} или Co^{3+} в высокоспиновом состоянии. При $x > 0.8$ наблюдается значительное уменьшение коэрцитивной силы, составы $x = 0.9$ и $x = 1$ являются магнитомягкими, как и манганиты, содержащие относительно небольшое количество ионов кобальта ($x \leq 0.2$).

Измерение электропроводности показало, что составы $0.13 \leq x \leq 0.2$ проявляют металлическое поведение проводимости ниже температуры Кюри, при этом в составах $0.15 \leq x \leq 0.20$ при низких температурах наблюдается возвратное поведение — увеличение сопротивления с понижением температуры, что характерно для полупроводников (рис. 4). При $x > 0.33$ удельное сопротивление начинает рез-

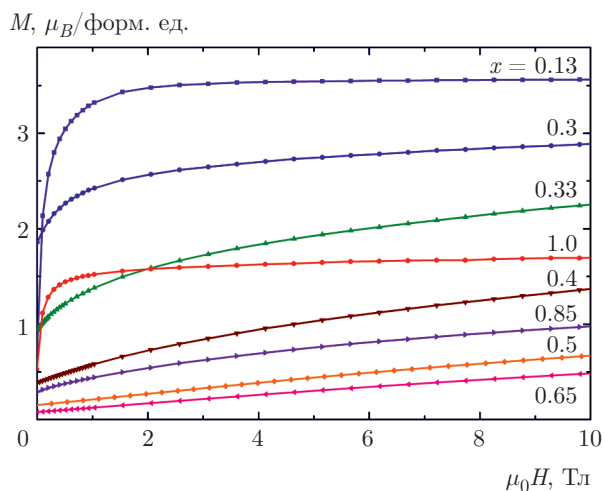


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $T = 10$ К

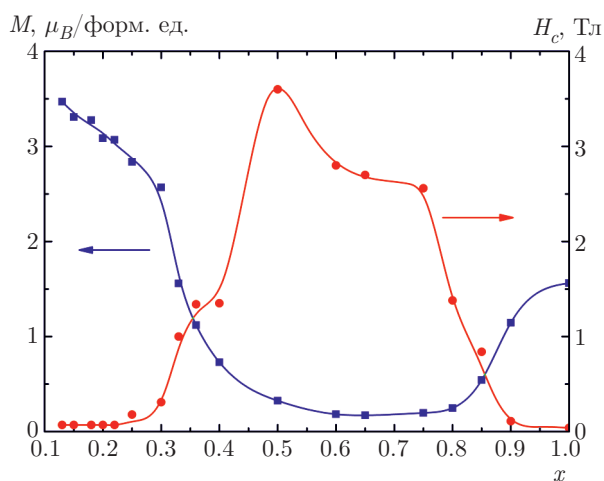


Рис. 3. Значения намагниченности в поле 2 Тл и coercивной силы H_c составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, измеренные при $T = 10$ К

ко возрастать. Так, при $x = 0.36$ удельное сопротивление при $T = 40$ К составляет около 10^8 Ом·см, что находится вблизи предела измерений установки. При $x \geq 0.85$ удельное сопротивление начинает опять уменьшаться (рис. 4) и состав с $x = 1$ характеризуется металлическим типом проводимости как ниже, так и выше температуры ферромагнитного упорядочения. При температуре Кюри наблюдается аномалия электропроводности, обусловленная переходом в более проводящее состояние в ферромагнитной области, что указывает на связь между проводимостью и магнетизмом.

Измерение магнитосопротивления показало, что составы $x \leq 0.2$ проявляют наибольшее магнитосо-

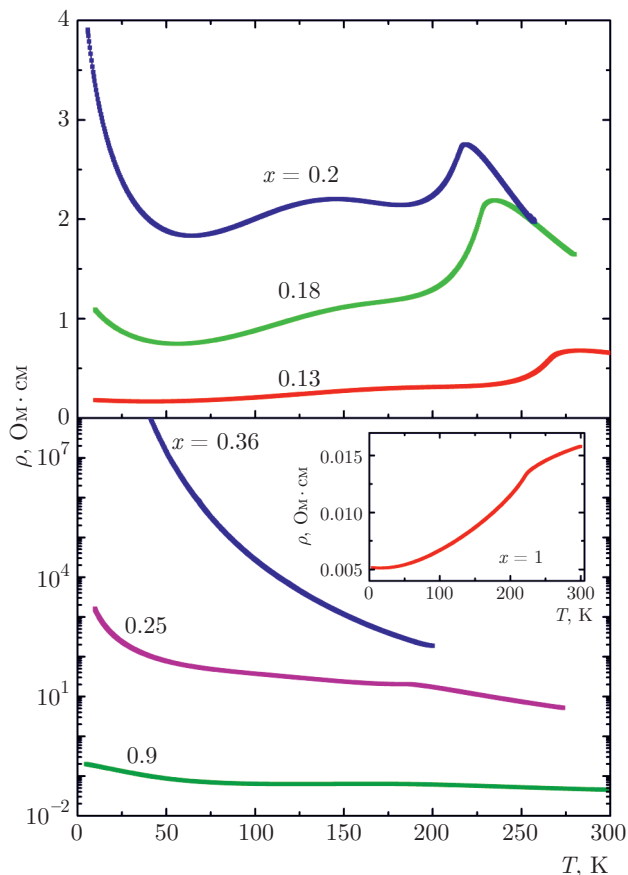


Рис. 4. Зависимости электропроводности $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ от температуры и содержания кобальта

противление вблизи температуры Кюри (рис. 5). Начиная с состава $x = 0.22$ ситуация изменяется: магнитосопротивление имеет наибольшее значение при низких температурах (рис. 5). В составах $0.33 \leq x \leq 0.4$ сопротивление в области низких температур в поле падает более чем на порядок. С уменьшением намагниченности ($0.5 \leq x \leq 0.85$) магнитосопротивление уменьшается. Однако при увеличении содержания ионов кобальта выше $x \sim 0.9$ магнитосопротивление максимально в точке Кюри (рис. 5), где магнитное поле может стабилизировать более проводящее ферромагнитное состояние. Отметим, что магнитосопротивление при $x = 1$ и низких температурах практически отсутствует. Концентрационная зависимость магнитосопротивления представлена на рис. 6.

Нейтроннографические дифракционные исследования составов $x = 0.3$ и $x = 0.6$ были проведены в интервале температур 4–300 К. Измеренные и рассчитанные нейтронные дифракционные спектры составов $x = 0.3$ и $x = 0.6$ приведены на рис. 7,

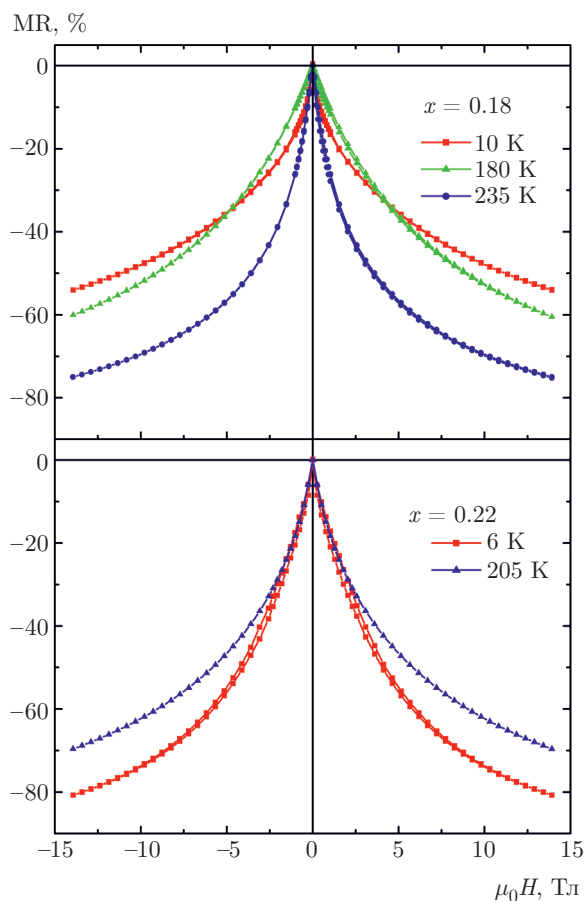


Рис. 5. Полевые зависимости магнитосопротивления для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

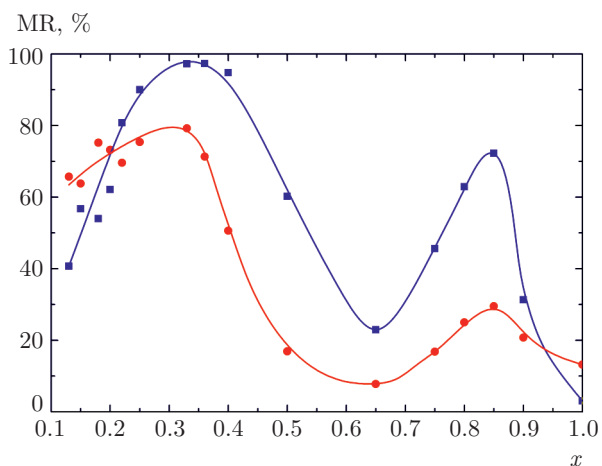


Рис. 6. Концентрационная зависимость магнитосопротивления образцов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в поле 14 Тл (кружками обозначены значения, измеренные вблизи температуры Кюри, квадратами — при низкой температуре)

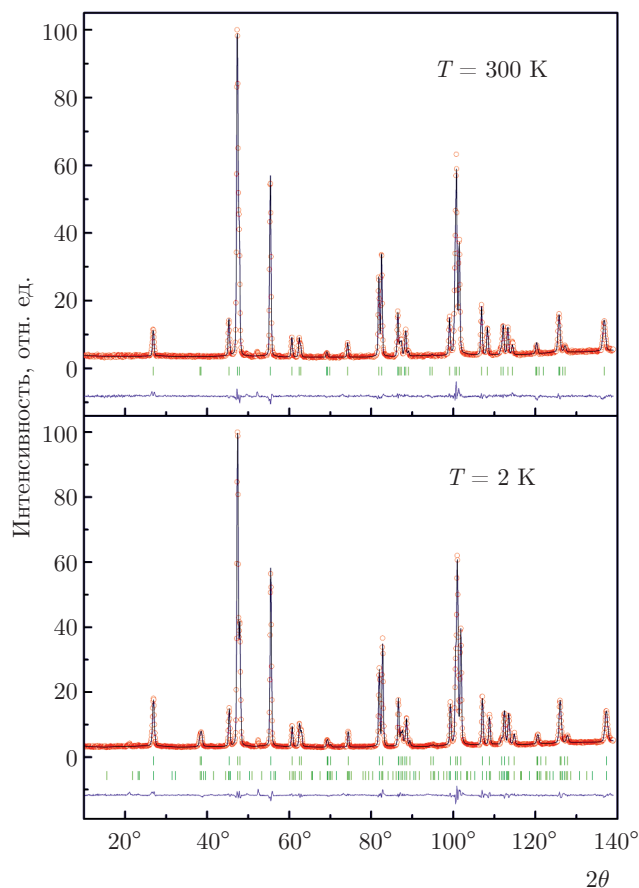


Рис. 7. Нейтронограммы соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$, полученные при $T = 300 \text{ K}$ и $T = 2 \text{ K}$ (кружки — эксперимент, сплошная линия — расчет). Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами. Верхний ряд штрихов соответствует кристаллической фазе, нижний — магнитной

8. Все дифракционные пики в обоих образцах были успешно проиндексированы на основе ромбоэдрической пространственной группы $R\bar{3}c$. Это означает, что большинство ионов кобальта и марганца структурно не упорядочены в B -подрешетке перовскита. Ниже температуры 150 К в составе $x = 0.3$ обнаружено значительное увеличение интенсивности рефлексов на малых углах (012, 102) и (110, 104), что обусловлено ферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов кобальта и марганца. Рассчитанный магнитный момент составляет $2.71 \mu_B$ на формульную единицу, что значительно меньше, чем можно ожидать в случае параллельного упорядочения магнитных моментов ионов. Нейтронограмма состава $x = 0.6$ также была уточнена в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$, когерентный магнитный вклад отсутствует в отли-

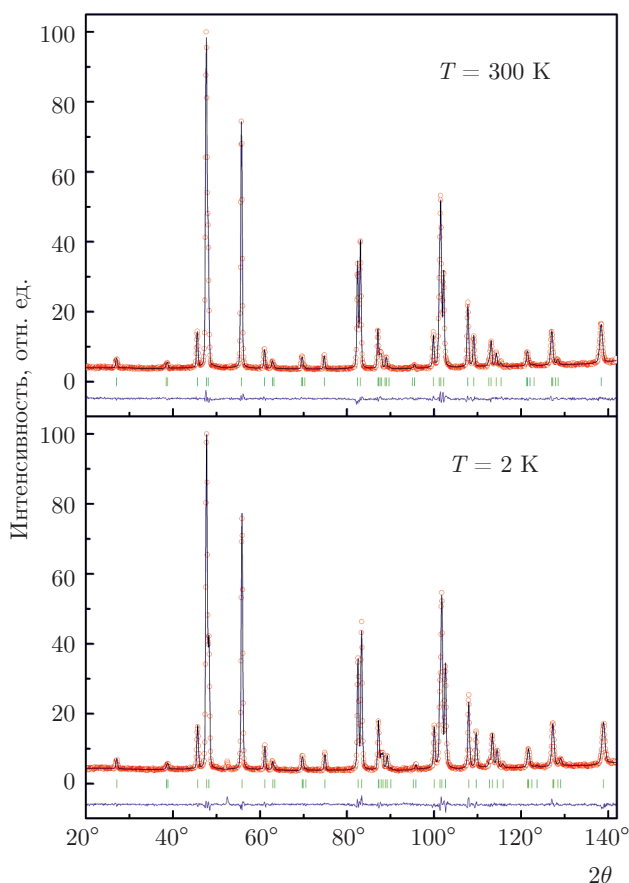


Рис. 8. Нейтронограммы соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$, полученные при $T = 300$ К и $T = 2$ К (кружки — эксперимент, сплошная линия — расчет). Вертикальными штрихами обозначены позиции брэгговских рефлексов

чие от состава $x = 0.3$, что указывает на отсутствие дальнего магнитного порядка в основном объеме образца. Рассчитанные кристаллоструктурные параметры представлены в таблице. Состав с $x = 0.6$ характеризуется меньшим по сравнению с составом $x = 0.3$ объемом элементарной ячейки, что согласуется с меньшим ионным радиусом ионов кобальта по сравнению с ионным радиусом марганца.

На рис. 9 изображена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. По мере увеличения содержания кобальта ферромагнитное металлическое состояние сменяется на диэлектрическое ферромагнитное состояние, которое разрушается для составов с $x \sim 0.33$. При $x > 0.33$ критическая температура перехода в парамагнитное состояние возрастает, тогда как для составов с $x > 0.5$ уменьшается и достигает минимума при $x = 0.8$. Составы $0.4 \leq x \leq 0.8$ характеризуются полупроводниковым характером проводимости, максимум со-

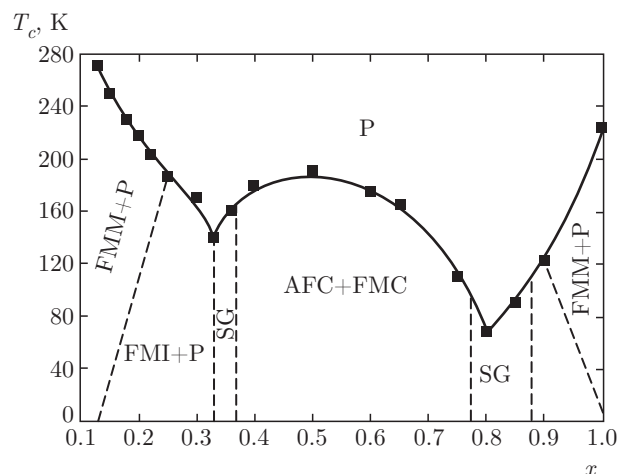


Рис. 9. Магнитная фазовая диаграмма для системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (P — парамагнитная фаза, FMM — металлическая ферромагнитная фаза, FMI — диэлектрическая ферромагнитная фаза, AFC+FMC — ионноупорядоченная фаза, состоящая из антиферромагнитных и ферромагнитных кластеров, SG — спиновое стекло)

противления наблюдается для состава с $x = 0.5$. В интервале концентраций $0.9 < x \leq 1$ металлическое ферромагнитное состояние вновь становится доминирующим. Необходимо отметить, что как в манганитах $0.15 \leq x \leq 0.2$, так и в кобальтите при $x = 0.9$ наблюдается увеличение сопротивления при низких температурах.

Для объяснения магнитных и транспортных свойств необходимо знать изменение окислительного состояния ионов по мере замещения ионов марганца на кобальт. Данные рентгеновской спектроскопии, полученные для составов с концентрацией $x < 0.2$ свидетельствуют о двухвалентном состоянии ионов кобальта [24]. Учитывая, что в составе $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ кобальт находится в двухвалентном состоянии, а марганец — в четырехвалентном [11, 12], можно заключить, что марганец в стехиометрическом составе $x = 0.6$ (таблица) находится преимущественно в четырехвалентном состоянии, а кобальт — в трехвалентном. Следует отметить, что коэрцитивная сила составов, содержащих ионы кобальта преимущественно в окислительных состояниях 2+ или 4+, составляет менее 0.1 Тл, при этом в составах с ионами кобальта преимущественно в состоянии 3+ коэрцитивная сила достигает значений 2.5–3.6 Тл (рис. 3).

В ферромагнитных твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ионы кобальта находятся преимущественно в промежуточном спи-

Таблица. Результаты уточнения кристаллической структуры при $T = 2$ К и $T = 300$ К образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ (пространственная группа $R\bar{3}c$)

Образец	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$		$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$	
T , К	2	300	2	300
a, b , Å	5.484(1)	5.490(3)	5.453(6)	5.458(6)
c , Å	13.269(4)	13.310(5)	13.198(2)	13.242(4)
V , Å ³	345.61(4)	347.61(7)	339.95(4)	341.72(4)
Координаты атомов				
La/Sr	0, 0, 0.25			
B_{iso} , Å ²	0.040(1)	0.122(3)	0.340(1)	0.670(1)
Co/Mn	0, 0, 0			
B_{iso} , Å ²	0.720(1)	0.584(1)	0.515(3)	0.922(8)
O	0.543(1), 0, 0.25	0.542(1), 0, 0.25	0.541(2), 0, 0.25	0.538(1), 0, 0.25
B_{iso} , Å ²	0.279(2)	0.726(2)	0.600(1)	1.050(1)
Содержание кислорода	3	3	3	3
Длины и углы связей				
Co/Mn–O, Å	1.945(4)	1.948(5)	1.933(5)	1.935(1)
Co/Mn–O– –Co/Mn	166.07°(5)	166.40°(2)	166.66°(7)	167.65°(1)
Факторы достоверности				
R_p/R_{wp} , %	3.09/4.27	3.66/4.81	3.09/4.05	2.91/3.79
R_{Bragg} , %	1.88	4.03	2.85	2.94
χ^2	2.71	2.08	1.64	1.54

Примечание. B_{iso} – фактор Дебая – Уоллера.

новом состоянии, тогда как уменьшение содержания кислорода приводит к переходу в высокоспиновое состояние с очень большой коэрцитивной силой [1, 25, 26], поэтому можно предположить, что необычно большая коэрцитивная сила составов вблизи концентрации $x = 0.5$ обусловлена наличием существенной части ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии. Это предположение согласуется с тем, что в высокоспиновом состоянии ионы Co^{3+} имеют незамороженный орбитальный момент, тогда как ионы $\text{Co}^{3+}(\text{Co}^{4+})$ в промежуточном спиновом состоянии имеют магнитный момент, который определяется неспаренными спинами, потому что орбитальный момент очень мал [27, 28].

Исходя из спинового и валентного состояний ионов кобальта, можно выделить три концентрационных интервала, для которых магнитные свойства определяются разными механизмами обменных взаимодействий. В интервале $0.13 \leq x \leq 0.33$ ферромагнетизм обусловлен обменными взаимодействиями между ионами марганца ($\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$) и между ионами марганца и кобальта ($\text{Mn}^{4+}\text{--O--Co}^{2+}$). Это следует из того, что диамагнитно-разбавленные составы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}^{2+}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}^{3+}\text{O}_3$ с доминирующим содержанием ионов Mn^{4+} являются преимущественно антиферромагнитными диэлектриками [8, 29], тогда как соединения, ле-

гированные ионами кобальта, преимущественно ферромагнитны.

С повышением концентрации ионов кобальта ($x > 0.33$) температура Кюри начинает существенно повышаться, тогда как намагниченность уменьшается (рис. 1, 2). Это обусловлено образованием ионов Co^{3+} , которые могут находиться в низкоспиновом или высокоспиновом состоянии. В зависимости от спинового состояния ионов кобальта и его локального окружения ионами Mn^{4+} возникают либо ферромагнитные (в случае высокоспинового состояния ионов Co^{3+} преимущественно окруженных ионами четырехвалентного марганца), либо антиферромагнитные кластеры (в случае низкоспинового состояния ионов Co^{3+}). Высокоспиновое состояние иона Co^{3+} характеризуется наличием $2e_g$ -электронов в $3d$ -оболочке, как и в случае иона Co^{2+} , когда обменное взаимодействие $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ является положительным, поэтому обменные взаимодействия $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ должны быть близки по величине. Обменные взаимодействия $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$ и $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ всегда антиферромагнитны, поэтому структурный беспорядок ведет к подавлению антиферромагнитной компоненты.

При концентрациях $x > 0.5$ ионный порядок между Co^{3+} и Mn^{4+} постепенно разрушается и температура Кюри понижается вследствие роста вклада от антиферромагнитных взаимодействий. Это ведет к тому, что вблизи $x \sim 0.8$ стабилизируется состояние типа спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов около 70 К (рис. 9). При $x \geq 0.8$ высокоспиновое состояние ионов Co^{3+} постепенно меняется на промежуточное спиновое, коэрцитивная сила резко уменьшается, а ферромагнитная составляющая резко возрастает. В составе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, по-видимому, реализуется также неоднородное ферромагнитное состояние, так как вычисленный ферромагнитный момент $1.6\mu_B$ на формульную единицу существенно меньше ожидаемого $2\mu_B$ в случае ионной модели химической связи и промежуточного спинового состояния ионов кобальта.

Исходя из того факта, что ферромагнетизм способствует проводящему состоянию, и учитывая концентрационную и температурные зависимости намагниченности, можно объяснить концентрационное поведение магнитосопротивления вблизи T_c и в области низких температур. При $x = 0.13$ ферромагнитное упорядочение практически однородное, переход в металлическое состояние резкий и при низких температурах сопротивление не увеличивается.

Поэтому эффект при T_c намного больше, чем при низких температурах, где магнитное поле слабо влияет на намагниченность и электропроводность. С повышением содержания кобальта идет постепенный переход в состояние, близкое к спиновому стеклу, с ярко выраженным полупроводниковым поведением. Здесь магнитное поле наиболее сильно влияет на намагниченность и электропроводность в области низких температур. Аналогичный эффект наблюдается и с противоположной стороны фазовой диаграммы, где кобальтиты легированы ионами марганца. В составах, где намагниченность наименьшая ($0.5 \leq x \leq 0.75$), магниторезистивный эффект небольшой, несмотря на сравнительно высокую T_c (рис. 9).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование магнитных и магнитотранспортных свойств твердых растворов между составами $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$. Показано, что существуют три концентрационные области, в которых магнитное состояние определяется разными типами обменных взаимодействий. При $x \leq 0.33$ ферромагнитное состояние обусловлено обменными взаимодействиями между ионами марганца и $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$. При $0.4 \leq x \leq 0.75$ ферромагнитная компонента обусловлена положительной частью сверхобменных взаимодействий $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ с максимальной температурой Кюри при $x = 0.5$, где ионное упорядочение Co^{3+} и Mn^{4+} является наибольшим. В составах с $x \geq 0.8$ начинает доминировать положительное обменное взаимодействие между ионами кобальта в промежуточном спиновом состоянии, которое ведет к появлению дальнего ферромагнитного порядка и резкому уменьшению коэрцитивной силы, которая максимальна в составе с $x = 0.5$ вследствие наличия ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии. Магниторезистивный эффект максимален вблизи T_c в составах $x \leq 0.2$ и $x = 1$. В промежуточных составах магниторезистивный эффект уменьшается с ростом температуры вследствие существенного или полного разрушения дальнего ферромагнитного порядка в основном объеме образца. Магниторезистивный эффект при низких температурах наиболее существенен в составах $x = 0.36$ и $x = 0.85$, которые характеризуются изменением магнитной структуры от дальнего к ближнему магнитному порядку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф16К-066).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Señaris-Rodríguez, and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **118**, 323 (1995).
2. H.-F. Li, Y. Su, Y. G. Xiao et al., *Eur. Phys. J. B* **67**, 149 (2009).
3. T. Saitoh, D. S. Dessau, Y. Moritomo et al., *Phys. Rev. B* **62**, 1039 (2000).
4. D. Samal and P. S. A. Kumar, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 016001 (2011).
5. M. Sanchez-Andujar, J. Mira, J. Rivas et al., *Progr. Sol. St. Chem.* **35**, 407 (2007).
6. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, and L. S. Lobanovsky, *J. Appl. Phys.* **114**, 213910 (2013).
7. K. De, R. Ray, R. Narayan Panda et al., *J. Magn. Mater.* **288**, 339 (2005).
8. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, L. S. Lobanovsky et al., *Mater. Res. Express* **3**, 016101 (2016).
9. C. Yin, Q. Liu, R. Decourt et al., *J. Sol. St. Chem.* **184**, 3228 (2011).
10. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, J. W. Lynn et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 360 (2000).
11. T. Burnus, Z. Hu, H. H. Hsieh et al., *Phys. Rev. B* **77**, 125124 (2008).
12. A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **325**, 012007 (2011).
13. F. Rivadulla, Z. Bi, E. Bauer et al., *Chem. Mater.* **25**, 55s (2013).
14. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **70**, 014402 (2004).
15. J.-H. Kwon, W. S. Choi, Y.-K. Kwon et al., *Chem. Mater.* **26**, 2496 (2014).
16. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Д. В. Карпинский и др., *ФТТ* **57**, 1112 (2015).
17. Д. В. Карпинский, И. О. Троянчук, М. В. Силибин, *ФНТ* **41**, 1289 (2015).
18. D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, M. V. Silibin et al., *Physica B* **489**, 45 (2016).
19. A. Kumar, H. Sharma, C. V. Tomy et al., *AIP Conf. Proc.* **1731**, 130045 (2016).
20. X. P. Nguyen and V. B. Le, *Sol. St. Phenom.* **111**, 7 (2006).
21. T. D. Thanh, D. C. Linh, T. V. Manh et al., *J. Appl. Phys.* **117**, 17C101 (2015).
22. B. C. Zhao, W. H. Song, and Y. Q. Ma, *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, 1719 (2005).
23. J. R.-C. T. Roisnel, *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118 (2001).
24. O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, *Sol. St. Comm.* **118**, 107 (2001).
25. A. P. Sazonov, I. O. Troyanchuk, H. Gamari-Seale et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 156004 (2009).
26. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky et al., *Письма в ЖЭТФ* **93**, 154 (2011).
27. G. Vankó, J.-P. Rueff, and A. Mattila, *Phys. Rev. B* **73**, 024424 (2006).
28. P. G. Radaelli and S. W. Cheong, *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).
29. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, D. V. Karpinsky et al., *J. Magn. Mater.* **394**, 212 (2015).