

СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ba-ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТОВ

И. О. Троянчук^{a*}, М. В. Бушинский^a, В. В. Сиколенко^b, К. Риттер^{c**}

^a Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
220072, Минск, Беларусь

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

^c Institut Laue Langevin
38042, Grenoble, Cedex 9, France

Поступила в редакцию 18 апреля 2018 г.,
после переработки 18 июня 2018 г.
Принята к публикации 21 августа 2018 г.

Свойства кобальтитов $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ исследованы в зависимости от содержания кислорода. Уменьшение содержания кислорода ведет к стабилизации ионов кобальта в окислительном состоянии $3+$ и смене проводящего состояния с положительными обменными взаимодействиями на антиферромагнитное диэлектрическое состояние с дальним магнитным порядком, устанавливающимся при понижении температуры. Магнитное поле постепенно переводит антиферромагнитное состояние в ферромагнитное. Параметр кубической элементарной ячейки не зависит от температуры, аномальное поведение намагниченности, электропроводности и магнитосопротивления интерпретируется в рамках спинового кроссовера. Предполагается, что высокотемпературной проводящей фазе и ферромагнитным кластерам соответствует коллективное промежуточное спиновое состояние ионов кобальта, а низкотемпературной антиферромагнитной — смешанное высоко/низкоспиновое состояние.

DOI: 10.1134/S0044451019010097

1. ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита, замещенные щелочноземельными ионами, являются перспективными материалами для различных технологических приложений, в частности, в водородной энергетике или как термоэлектрические материалы [1]. Они привлекают большое внимание наличием фазовых переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также с корреляцией магнитных и электротранспортных свойств [1].

Ионы Co^{3+} имеют электронную конфигурацию $3d^6$, и в результате того, что внутриатомный обмен может быть сопоставим с эффектом кристаллического поля, эти ионы могут принимать низкоспино-

вое, промежуточное спиновое и высокоспиновое состояния. Энергетическая щель между этими состояниями может быть довольно малой (около 100 мэВ), а спиновое состояние — меняться с изменением температуры, состава или давления. Известно, что LaCoO_3 при низких температурах ($T < 30$ К) является близким по магнитному состоянию к диамагнитному диэлектрику [1–5]. При повышении температуры от 30 К до 100 К происходит спиновый кроссовер с ростом намагниченности вследствие возбуждения части ионов Co^{3+} из низкоспинового (LS) состояния в высокоспиновое (HS) [1–5]. При температуре свыше 500 К реализуется металлическое состояние, которое можно получить при низких температурах путем замещения ионов лантана щелочноземельными ионами. При таком замещении возникает ферромагнетизм.

В литературе используются основные механизмы магнитных взаимодействий, на основании которых объясняются магнитные свойства ферромагнитных металлических кобальтитов [6–8]:

* E-mail: troyan@physics.by

** C. Ritter

1) «сверхобменная модель» основана на взаимодействии локализованных электронов через ионы кислорода;

2) «двойной обмен» — механизм с участием прямых переходов электронов между разновалентными ионами кобальта;

3) «магнетизм коллективизированных электронов» — аналогия с $3d$ -металлами.

Каждый из этих механизмов описывает некоторые физические свойства кобальтитов, но не является универсальным, так как исходный LaCoO_3 может быть диэлектрическим и ферромагнитным в стехиометрических эпитаксиальных пленках и смешанная валентность ионов кобальта не имеет решающего значения [9].

В системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ вблизи концентраций $x \approx 0.2$ происходит формирование металлического ферромагнитного состояния, при $x = 1$ (формально весь кобальт в окислительном состоянии $4+$) температура Кюри возрастает до 305 К [10], тогда как при малых ($x < 0.2$) концентрациях ионов стронция реализуется состояние типа кластерного спинового стекла [6]. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ образование металлического ферромагнитного состояния происходит несколько по-другому [11]. При $x > 0.16$ реализуется диэлектрическое антиферромагнитное состояние, которое постепенно переходит в металлическое ферромагнитное состояние ($x_c \sim 0.22$). Стехиометрические по кислороду составы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ проявляют различные магнито-транспортные свойства, несмотря на схожесть их магнитных свойств. Состав $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ является металлом как в парамагнитной, так и в ферромагнитной фазах, тогда как тетрагонально искаженный стехиометрический состав $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ при температурах ниже 120 К переходит из металлического в диэлектрическое состояние [12–14]. В стехиометрическом по кислороду составе $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ магниторезистивный эффект при низких температурах очень мал, в то время как стехиометрический состав $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ проявляет довольно большой магниторезистивный эффект при низких температурах [12, 13].

Помимо замещения редкоземельных ионов щелочноземельными существует другой способ управления магнитными и электрическими свойствами кобальтитов — путем изменения в них содержания кислорода. Было установлено, что с уменьшением содержания кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ наблюдается переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, при этом обе фазы могут сосуществовать и являются кубическими, причем ан-

тиферромагнитная фаза имеет больший параметр ячейки [15]. В работах [16, 17] показано, что уменьшение содержания кислорода в кобальтитах типа $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ведет к стабилизации антиферромагнитного состояния G -типа так же, как и в $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Целью данной работы является установление связи между спиновым состоянием ионов кобальта и магнитными свойствами сильно замещенных ионами Ba^{2+} кобальтитов со структурой перовскита. Ионы Ba^{2+} имеют большой ионный радиус, что должно стабилизировать ионы Co^{3+} в высокоспиновом состоянии, а дефицит кислорода уменьшает ковалентную составляющую химической связи.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ были получены методом твердофазных реакций на воздухе из реактивов высокой степени чистоты La_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 . Предварительный синтез образцов был проведен при $T = 1000^\circ\text{C}$. Окончательный синтез $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ проводился при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение соответственно 14 и 10 ч. Затем образцы охлаждались со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до комнатной температуры.

Нейтроннографические исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения D2B ($\lambda = 1.59475 \text{ \AA}$) в Институте Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция). Экспериментальные данные обработаны методом Ритвельда с использованием программы FullProf [18].

После синтеза образец $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ был разделен на две части, одна из которых отжигалась на воздухе в течение суток при температуре 500°C и затем охлаждалась в течение 36 ч до $T = 300^\circ\text{C}$. Содержание кислорода, определенное как термогравиметрическим методом, так и с помощью нейтроннографических исследований, дало одинаковый результат примерно равный 2.8 вместо 3 для стехиометрического состава. Другая часть отжигалась на воздухе в течение двух суток при температуре 400°C , после чего охлаждалась в течение 70 ч до $T = 300^\circ\text{C}$, что позволило увеличить содержание кислорода до 2.82.

Образец $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ отжигался на воздухе при температуре 450°C в течение десяти часов, после чего охлаждался до $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 72 ч. Термогравиметрический анализ показал, что примерное содержание кислорода в исходном образце

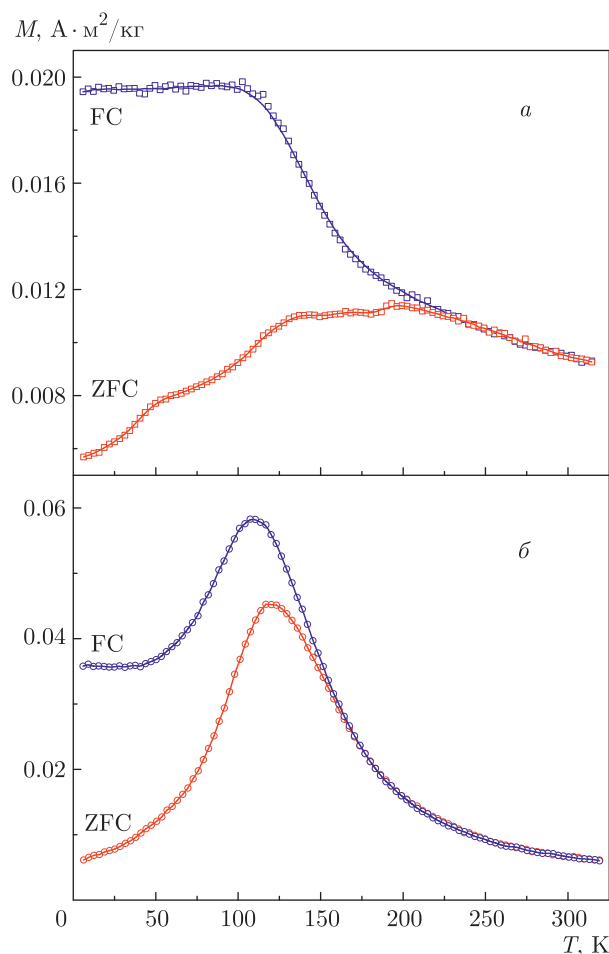


Рис. 1. Температурные зависимости ZFC- и FC-намагниченности составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ (а) и $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ (б), измеренные в поле 0.02 Тл

составляет 2.85, а в образце, отожженном при $T = 450^\circ\text{C}$, — 2.9, что совпадает с нейтронографическими данными уточнения содержания кислорода.

Магнитные и магнитотранспортные исследования проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd) в полях до 14 Тл в диапазоне температур 4–300 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.2, 0.18$) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.15, 0.1$), измеренные во внешнем магнитном поле величиной 0.02 Тл. Характер этих зависимостей свидетельствует о разном типе основного магнитного состояния составов с различным содержанием кислорода.

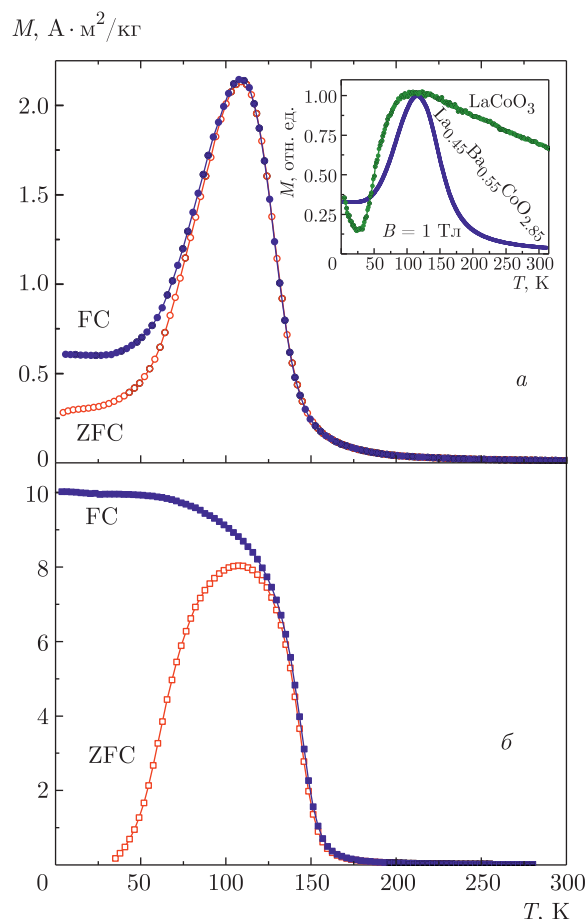


Рис. 2. Температурные зависимости ZFC- и FC-намагниченности составов $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (а) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (б), измеренные в поле 0.02 Тл. На вставке дано сравнение приведенных намагниченностей $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ и LaCoO_3

Вид FC-намагниченности (образец охлаждался при приложении магнитного поля) состава $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ характерен для неоднородного магнитного состояния. При уменьшении температуры FC-намагниченность возрастает, однако ее величина очень мала и переход в парамагнитное состояние сильно размыт. ZFC-намагниченность (образец охлаждался в нулевом поле) увеличивается при повышении температуры от 5 К до 200 К. Такое поведение FC- и ZFC-намагниченностей можно объяснить наличием в образце очень малого количества ферромагнитной фазы, либо ферромагнитных кластеров и существенной магнитной анизотропией. Кривые ZFC и FC расходятся при $T = 200$ К, где возникает спонтанная намагниченность.

Увеличение содержания кислорода до 2.82 ведет к аномальному поведению намагниченности, кото-

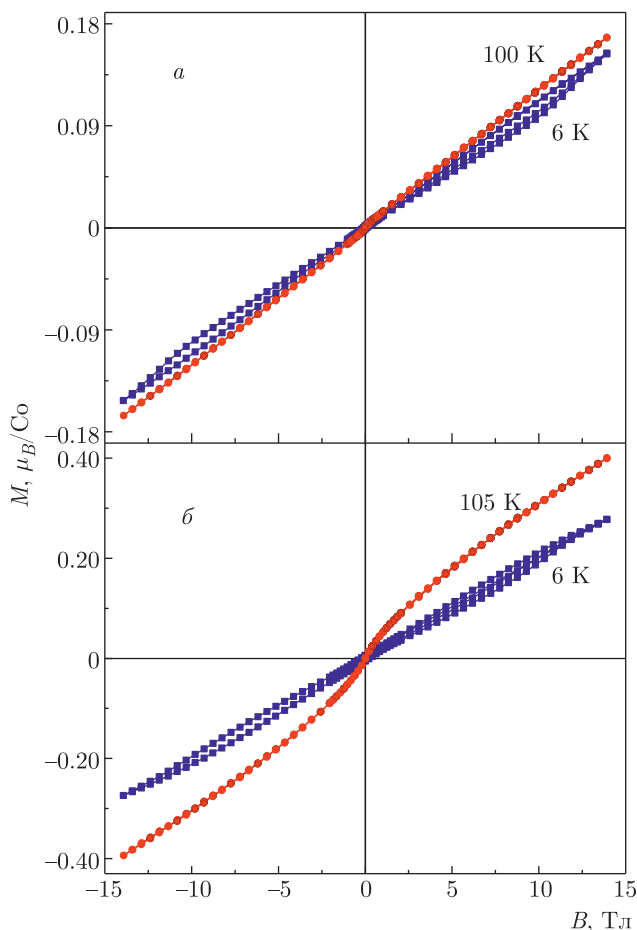


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ (а) и $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ (б)

рая уменьшается в интервале температур от 110 К до 40 К (рис. 1б).

FC- и ZFC-зависимости намагниченности образца $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ имеют ярко выраженный максимум при $T = 110$ К (рис. 2а), как и в исходном незамещенном LaCoO_3 . При $T = 150$ К начинается возрастание намагниченности при понижении температуры. В интервале температур 110–40 К намагниченность аномально уменьшается. Поведение температурных зависимостей намагниченности можно объяснить конкуренцией ферромагнитного взаимодействия, которое проявляется в росте намагниченности при понижении температуры от 150 К до 110 К, и антиферромагнитного, которое ведет к понижению намагниченности при температурах от 110 К до 40 К. Это может быть обусловлено переходом ферромагнитных кластеров в антиферромагнитную фазу. Такое поведение намагниченности при 110–40 К очень сходно с поведением намагниченности LaCoO_3 (вставка на рис. 2а).

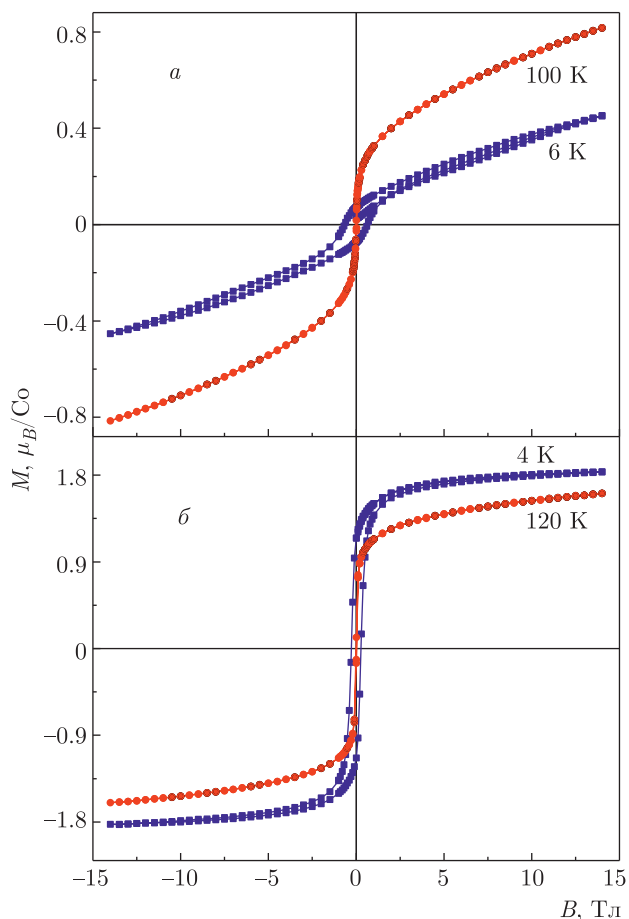


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (а) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (б)

Температурная зависимость FC-намагниченности образца $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ характерна для ферромагнитного состояния. Температура Кюри для этого образца составляет около 150 К (рис. 2б).

На полевых зависимостях намагниченности состава $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.8}$ (рис. 3а) видно, что при повышении температуры до 100 К коэрцитивная сила сильно уменьшается, а намагниченность несколько возрастает. Наблюдался небольшой магнитный гистерезис намагниченности в областях полей примерно от 2.5 Тл до 13 Тл при температуре 6 К. У отожженного образца $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ при повышении температуры обнаружено хорошо выраженное аномальное повышение намагниченности, коэрцитивная сила при повышении температуры сильно уменьшается (рис. 3б). Полевой гистерезис наблюдается в полях примерно 0.5–13.5 Тл при температуре 6 К и практически не заметен при температуре 100 К.

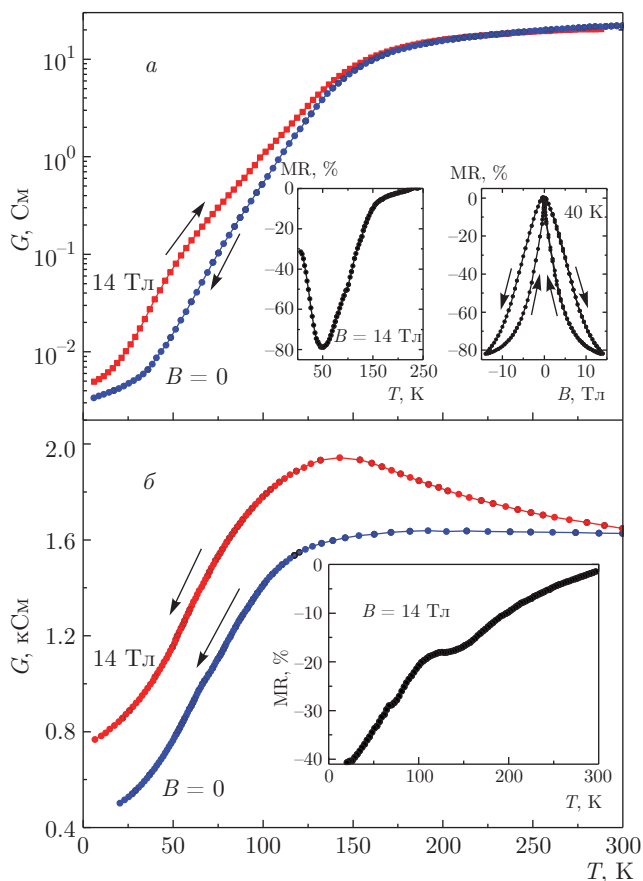


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности составов $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (а) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (б). На вставках показаны температурная и полевая зависимости магнитосопротивления состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (а) и температурная зависимость магнитосопротивления состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ (б)

В образце $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ спонтанная намагниченность при $T = 4$ К мала и не превышает $0.1\mu_B/\text{Co}$, однако возрастает в несколько раз при повышении температуры (рис. 4б). Полевой гистерезис намагниченности при $T = 6$ К можно объяснить размытым фазовым переходом из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную.

Полевая зависимость намагниченности (рис. 4б) состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ при $T = 5$ К характерна для неоднородного ферромагнетика, так как намагниченность в поле до 14 Тл не насыщается. С ростом температуры коэрцитивная сила уменьшается. Спонтанная намагниченность составляет около $1.75\mu_B/\text{Co}$ при $T = 5$ К.

На рис. 5а представлены результаты измерения электропроводности состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$. При понижении температуры ниже 150 К электропроводность резко уменьшается на несколько

порядков, несмотря на рост намагниченности. Это можно объяснить наличием перехода в антиферромагнитное диэлектрическое состояние вблизи $T = 150$ К. При этом основной вклад в намагниченность дают ферромагнитные кластеры. Магнитосопротивление состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ достигает максимума около 80 % при температуре 40 К в поле 14 Тл, там же, где наблюдается излом на зависимости намагниченности от температуры (рис. 2а). При температуре 150 К, где начинает возрастать намагниченность, обнаружен также излом магнитосопротивления (вставка на рис. 5а). На полевой зависимости магнитосопротивления наблюдается гистерезис (вставка на рис. 5а), который практически отсутствует при температуре выше 50 К. В отсутствие магнитного поля электропроводность состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ носит полупроводниковый характер (рис. 5б). Однако в поле 14 Тл выше температуры Кюри наблюдался температурный интервал с металлоподобным поведением электропроводности. Магнитосопротивление возрастает с понижением температуры, достигая примерно 40 % при температуре 20 К (вставка на рис. 5б).

Нейтроннографические исследования, выполненные при температурах 4 К, 100 К, 300 К, показали, что кристаллическая структура составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ в температурном диапазоне 4–300 К является кубической и описывается пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Параметр элементарной ячейки обоих составов остается постоянным при температурах, где наблюдалось anomalous уменьшение намагниченности с уменьшением температуры (таблица), что можно связать с наличием размытого по температуре спинового кроссовера в этих составах.

На рис. 6 показаны измеренный и рассчитанный профили нейтронограмм образцов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$, полученные при температуре 4 К. На рисунках видно хорошее согласие между экспериментальными спектрами и расчетными. Рассчитанные кристаллоструктурные параметры в кубической пространственной группе $Pm\bar{3}m$ представлены в таблице. Параметр элементарной ячейки намного больше, чем в исходном LaCoO_3 , и не меняется в зависимости от температуры. Уточненное по методу Ритвельда содержание кислорода в образцах $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ составляет соответственно 2.85 и 2.82.

Нейтроннографические исследования составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ выявили антиферромагнитное упорядочение. В обоих случаях

Таблица. Результаты уточнения кристаллической и магнитной структуры по методу Ритвельда образцов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$)

Состав	$\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$			$\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$		
T, K	4	100	300	4	100	300
$a, \text{Å}$	3.921(1)	3.922(1)	3.924(2)	3.904(3)	3.906(1)	3.906(2)
$V, \text{Å}^3$	60.27(1)	60.31(1)	60.43(2)	59.50(6)	59.60(1)	59.60(4)
La/Ba	позиция 1a (0, 0, 0)					
$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.10(2)	0.11(2)	0.32(3)	0.16(2)	0.06(3)	0.19(3)
Co	позиция 1b (0.5, 0.5, 0.5)					
$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.16(4)	0.17(4)	0.41(4)	0.08(3)	0.01(5)	0.03(4)
O	позиция 3c (0.5, 0.5, 0)					
$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.24(2)	1.31(2)	1.46(2)	1.11(1)	1.12(3)	1.17(2)
Содерж. O	2.82(1)			2.85(1)		
Co–O, Å	1.96(1)	1.96(1)	1.96(1)	1.95(2)	1.95(7)	1.95(3)
Магнитный момент Co, μ_z, μ_B	$\pm 1.82(1)$	$\pm 1.75(2)$	$\pm 0.34(5)$	$\pm 1.38(1)$	$\pm 1.26(3)$	–
$R_p/R_{wp}, \%$	2.88/3.67	3.00/3.78	2.79/3.54	2.66/3.61	4.64/ 6.33	3.40/4.47
$R_{Bragg}, \%$	2.21	3.11	2.48	1.84	2.42	2.13
Магнитный R-фактор	7.97	15.2	48.8	24	12.5	–
χ^2	3.29	3.50	3.04	5.13	5.22	3.40

волновой вектор равен $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, что указывает на G -тип антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов кобальта. Интенсивность антиферромагнитных рефлексов обоих составов значительно уменьшается с ростом температуры (вставки на рис. 6), причем интенсивность антиферромагнитных рефлексов состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ убывает быстрее. Однако слабый вклад в магнитное рассеяние $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ наблюдается уже при комнатной температуре (вставка на рис. 6а).

Рассчитанный из данных нейтронографии магнитный момент ионов кобальта для составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ при $T = 4 \text{ K}$ составляет соответственно примерно $1.82\mu_B/\text{Co}$ и $1.38\mu_B/\text{Co}$. При повышении температуры до 100 K магнитный момент состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ уменьшается примерно до $1.26\mu_B/\text{Co}$, а магнитный момент состава $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ уменьшается до $1.75\mu_B/\text{Co}$. При комнатной температуре маг-

нитный вклад в рассеяние нейтронов для состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ не наблюдался, что указывает на разрушение дальнего магнитного порядка выше 100 K.

При снижении содержания кислорода в образцах происходит уменьшение среднего окислительного состояния ионов кобальта, так как объем элементарной ячейки увеличивается при уменьшении содержания кислорода. Возрастание вакансий по кислороду ведет к увеличению количества ионов трехвалентного кобальта и уменьшению ковалентного вклада в химическую связь. В составах, близких к стехиометрии, ионы кобальта находятся в коллективном спиновом состоянии, близком к промежуточному, и обменные взаимодействия между ними ферромагнитные [17]. Наличие вакансий по кислороду ведет к стабилизации ионов трехвалентного кобальта в высокоспиновом (кислородные пирамиды CoO_5) и низкоспиновом (кислородные октаэдры

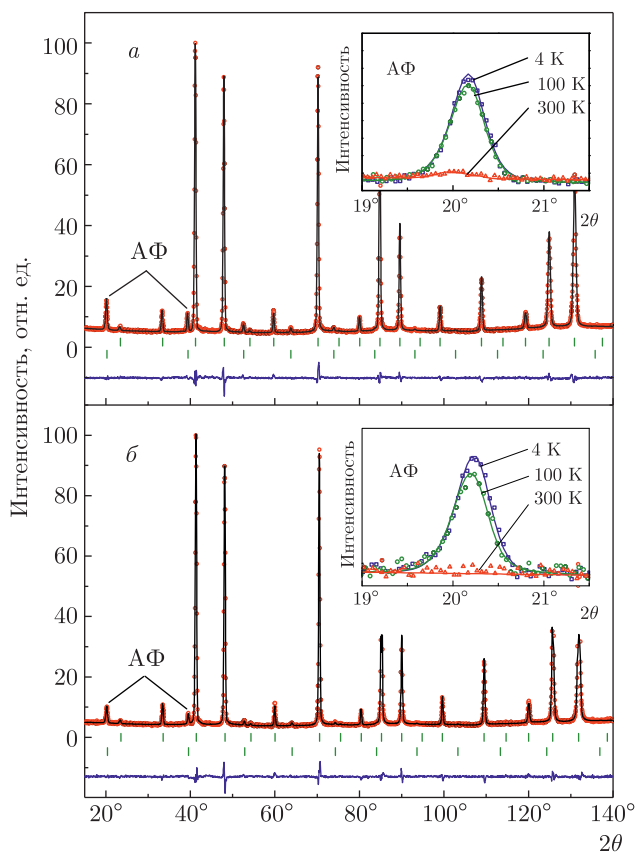


Рис. 6. Нейтронограммы составов $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ (а) и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (б), полученные при $T = 4$ К. (Точки — экспериментальные данные, линия — расчетная кривая.) Штрихами отмечено расположение брэгговских рефлексов. Нижний ряд штрихов относится к магнитной фазе. Измерения были проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения D2B. На вставках показано изменение интенсивности антиферромагнитного (АФ) рефлекса

CoO_6) состояниях [17]. Это согласуется с тем фактом, что объем элементарной ячейки при понижении температуры не уменьшается и антиферромагнитный момент ниже, чем следует ожидать в высокоспиновом состоянии. Ионный радиус иона Co^{3+} в различных спиновых состояниях составляет 0.545 \AA для низкоспинового состояния, 0.560 \AA — для промежуточного спинового состояния и 0.610 \AA — для высокоспинового состояния [1]. Это означает, что переход из промежуточного спинового в высокоспиновое состояние должен сопровождаться ростом объема элементарной ячейки. Обменные взаимодействия между ионами в случае HS-состояния являются сильными и антиферромагнитными, тогда как обменные взаимодействия с участием ионов кобальта в низкоспиновом состоянии — слабыми, так как их магнитный момент имеет диамагнитную природу.

Согласно правилам Гуденафа для сверхобменных взаимодействий через ионы кислорода обменные взаимодействия между Co^{3+} в высокоспиновом состоянии носят сильный антиферромагнитный характер [6], что наблюдалось в слоистых кобальтитах [19].

Исходя из того, что

- 1) объем элементарной ячейки образца $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ практически не меняется при изменении температуры;
- 2) электропроводность падает при увеличении намагниченности;
- 3) наблюдается anomальное уменьшение намагниченности в интервале 110–40 К;
- 4) магнитосопротивление максимально при $T = 40$ К, где заканчивается anomальное падение намагниченности,

можно сделать вывод о том, что имеет место спиновый кроссовер и ионы Co^{3+} в ферромагнитных кластерах при низких температурах переходят в высокоспиновое состояние, а часть в низкоспиновое, и наблюдаемый магнитный момент антиферромагнитной фазы ниже, чем ожидаемый в высокоспиновом состоянии. Данное предположение хорошо согласуется с тем, что магнитное взаимодействие между ионами в трехвалентном высокоспиновом состоянии антиферромагнитно и магнитное поле стабилизирует ферромагнитное состояние с размытым гистерезисом по полю, что приводит к большому магнитосопротивлению за счет изменения спинового состояния ионов кобальта (рис. 3, 4).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уменьшение содержания кислорода ведет к переходу ионов Co^{4+} в ионы Co^{3+} и смене ферромагнитного проводящего состояния в $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.9}$ на антиферромагнитное диэлектрическое при уменьшении содержания кислорода. В составах $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ при температуре 120–150 К ферромагнитные взаимодействия ведут к росту намагниченности, при более низкой температуре антиферромагнитные взаимодействия подавляют ферромагнитные и происходит уменьшение намагниченности.

Ферромагнитные взаимодействия проявляются в кластерах на фоне основной антиферромагнитной матрицы, причем ферромагнитные кластеры и дальний антиферромагнитный порядок возникают скорее всего почти одновременно. Anomальное температурное поведение кристаллической структуры

(1), магнитных (2), электрических (3) и магнито-транспортных свойств (4), а также сходство поведения намагниченности $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.82}$ с поведением намагниченности LaCoO_3 можно объяснить спиновым кроссовером от промежуточного спинового состояния (положительные обменные взаимодействия) к смешанному HS/LS-состоянию (отрицательные обменные взаимодействия).

Однако стабилизация ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии уже может происходить при комнатной температуре, о чем свидетельствуют антиферромагнитная структура при $T = 300$ К, обнаруженная в $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{2.82}$, и поведение объема элементарной ячейки в зависимости от температуры. Постепенная смена ферромагнитного состояния на антиферромагнитное при переходе от высоких температур к низким объясняется размытым спиновым кроссовером без изменения кристаллической структуры, но с изменением спинового состояния ионов кобальта в исследуемых составах. Спиновый кроссовер происходит вследствие уменьшения ковалентной составляющей химической связи при уменьшении содержания кислорода. Предполагается, что проводящей ферромагнитной фазе соответствует промежуточное спиновое состояние ионов кобальта, а антиферромагнитной диэлектрической — смешанное высоко/низкоспиновое состояние. Большое магнитосопротивление возникает вследствие изменения магнитным полем спинового состояния ионов кобальта

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф17Д-007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., УФН **179**, 837 (2009).
2. К. Knizek, Z. Jirak, J. Heitmanek et al., J. Magn. Mater. **322**, 1221 (2010).
3. C. Yin, Q. Lui, and R. Decourt, J. Sol. St. Chem. **184**, 3228 (2011).
4. M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 176405 (2006).
5. D. P. Kozlenko, N. O. Golosova, Z. Jirak et al., Phys. Rev. B **75**, 064422 (2007).
6. J. B. Coodenough, J. Phys. Chem. Sol. **6**, 287 (1958).
7. P. Ganguly, P. S. Kurmar, P. N. Santhosh et al., J. Phys.: Condens. Matter. **6**, 533 (1994).
8. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
9. D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz et al., Phys. Rev. B **75**, 144402 (2007).
10. Y. Long, Y. Kaneko, Sh. Ishiwata et al., J. Phys.: Condens. Matter **23**, 245601 (2011).
11. P. Tong, J. Yu, Q. Huang et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 156407 (2011).
12. F. Fauth, E. Suard, and V. Caignaert, Phys. Rev. B **65**, 060401(R) (2001).
13. T. Nakajima, M. Ichihara, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1572 (2005).
14. E. L. Rautama, P. Boullay, A. K. Kundu et al., Chem. Mater. **20**, 2742 (2008).
15. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky et al., Письма в ЖЭТФ **93**, 149 (2011).
16. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, V. Sikolenko et al., Eur. Phys. J. B **86**, 435 (2013).
17. D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky et al., J. Phys.: Condens. Matter **25**, 316004 (2013).
18. T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum **378–381**, 118 (2001).
19. A. Muñoz, C. de la Calle, J. A. Alonso et al., Phys. Rev. B **78**, 054404 (2008).