

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

И. О. Троянчук^{a}, А. Н. Чобот^a, Н. В. Терешко^a, Д. В. Карпинский^a,
В. Ефимов^b, В. Сиколенко^c, П. Хенри^{d**}*

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

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

^c Paul Scherrer Institute, 5232, Villigen PSI, Switzerland

^d Helmholtz Center Berlin, Lise-Meitner-Pl. 1, 14109, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 8 октября 2010 г.

Структурные, магнитные и магнитотранспортные свойства перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x < 0.65$) были исследованы методами измерения намагниченности и электропроводности в магнитных полях, не превышающих 14 Тл, и нейтронографии. В интервале концентраций марганца $x < 0.5$ при $T = 300$ К кристаллическая структура описывается моноклинной пространственной группой $I2/a$ и при $x > 0.5$ орторомбической группой $Imma$. При понижении температуры во всех составах происходит кристаллоструктурное превращение без изменения симметрии. Фазовые превращения обусловлены активной ролью внутренних электронных оболочек иона празеодима в образовании химической связи. Замещение кобальта на марганец ведет к разрушению дальнего ферромагнитного порядка вблизи $x \approx 0.25$, тогда как переход металл–диэлектрик происходит при $x \approx 0.15$. Установлено, что отрицательное магнитосопротивление максимально вблизи критической концентрации ионов марганца, где разрушается дальний магнитный порядок, и достигает 95 % в поле 14 Тл при $T = 10$ К для $x = 0.2$. В интервале $0.30 \leq x \leq 0.65$ выявлено необычное диэлектрическое магнитное состояние с небольшим спонтанным магнитным моментом и с резким переходом в парамагнитное состояние при $T > 200$ К, хотя когерентного магнитного рассеяния нейтронов не обнаружено. Предложена модель, объясняющая поведение магнитных свойств в этой фазе.

1. ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита привлекают большое внимание вследствие наличия переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также в связи с корреляцией между магнитными и электротранспортными свойствами. При низких температурах LaCoO_3 является диамагнитным диэлектриком. С повышением температуры наблюдались переходы с изменением спинового состояния кобальта ($T \approx 100$ К) и диэлектрик–металл ($T \approx 550$ К) [1–4]. При замещении ионов лантана

на ионы стронция в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ вблизи $x = 0.18$ происходит переход из диэлектрического состояния типа спинового стекла в ферромагнитное металлическое состояние [5]. В литературе описаны три основных механизма магнитных взаимодействий, на основании которых объясняются необычные магнитные свойства ферромагнитных металлических кобальтитов [1–7]:

- 1) сверхобменная модель, основанная на взаимодействии локализованных электронов через ионы кислорода;
- 2) механизм двойного обмена с участием прямых переходов электронов между ионами кобальта;
- 3) магнетизм коллективизированных электронов.

*E-mail: troyan@physics.by

**P. Henry

Эти механизмы объясняют некоторые из физических свойств кобальтитов, но ни один из них не является универсальной моделью. Предполагается, что двойной обмен является наиболее вероятной причиной положительных обменных взаимодействий в металлических кобальтитах и манганитах, однако существует много различий в свойствах этих соединений. Так, манганиты при температуре Кюри демонстрируют переход первого рода металл–диэлектрик. Сдвиг температуры этого перехода во внешнем магнитном поле ведет к явлению колоссального магнитосопротивления, величина которого может достигать 5–6 порядков при низких температурах магнитного упорядочения. Кобальтиты в парамагнитной и ферромагнитной фазах являются металлами, и в точке Кюри электропроводность меняется относительно слабо. Это приводит к тому, что отрицательное изотропное магнитосопротивление вблизи точки Кюри мало и составляет всего 5–6 % в поле 10 Тл [8–10]. Кобальтиты имеют значительно большую ковалентную составляющую химической связи, чем манганиты, и характеризуются дырочной $2p$ -проводимостью [11, 12]. В отличие от манганитов, кобальтиты не проявляют межгранульного туннельного магнитосопротивления, которое в манганитах может достигать 50 % в поле 1 Тл [13, 14]. Это свидетельствует о широкой зоне проводимости и слабой поляризации заряда в кобальтитах.

Известно, что в манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при уровне допирования $x = 0.5$ происходит зарядовое и орбитальное упорядочение, что кардинально меняет физические свойства этих соединений. Зарядово-упорядоченная фаза является антиферромагнитным диэлектриком, однако внешнее магнитное поле может разрушить зарядовое упорядочение. При этом возникает ферромагнитное металлическое состояние, что ведет к изменению сопротивления на 10 порядков и более. Однако кобальтиты $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) ниже комнатной температуры не проявляют кристаллоструктурных превращений и являются ферромагнитными металлами с точкой Кюри, плавно снижающейся с уменьшением радиуса редкоземельного иона от $T_C = 245$ К (La) до $T_C = 150$ К (Gd). Исключением из этого правила является соединение $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. В этом соединении при $T = 120$ К в ферромагнитной фазе обнаружено кристаллоструктурное превращение, которое ведет к резкому изменению магнитной анизотропии и смене оси легкого намагничивания [15–21]. Нейтронографические исследования не выявили при переходе изменения величины магнитного момента, который, как и в дру-

гих кобальтитах типа $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, близок к величине $2\mu_B$ на один ион кобальта при гелиевой температуре. В работе [20] в соединении $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ было выявлено низкополевое положительное магнитосопротивление, которое достигает величины 2 % в поле 1 Тл при $T = 10$ К. Этот тип магнитосопротивления уменьшается с ростом температуры, и вблизи точки Кюри доминирует обычное отрицательное изотропное магнитосопротивление, связанное с разрушением ферромагнитного порядка. На основании результатов нейтронографических исследований было высказано предположение, что это кристаллоструктурное превращение связано не с изменением спинового или орбитального состояния ионов кобальта, а с активной ролью ионов празеодима в образовании химической связи [18, 21]. Исследование системы твердых растворов $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ подтверждает это предположение [20]. Было установлено, что замещение ионов кобальта на ионы железа ведет к разрушению дальнего магнитного порядка при $x = 0.44$; в интервале концентраций $0.44 < x < 0.66$ реализуется состояние типа диэлектрического кластерного спинового стекла, тогда как при $x > 0.66$ возникает дальний антиферромагнитный порядок G -типа, присущий ферритам со структурой перовскита типа $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$. При этом кристаллоструктурное превращение, аналогичное тому что происходит в нелегированном соединении, было выявлено вплоть до состава $x = 0.66$, несмотря на радикальное изменение магнитных и электротранспортных свойств.

В настоящей работе установлено, что замещение ионов кобальта на ионы марганца в системе $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ведет к появлению необычного магнитного состояния с высокой температурой резкого перехода в парамагнитную фазу, хотя когерентного магнитного рассеяния нейтронов выявлено не было. Как и в случае замещения ионов кобальта на ионы железа, кристаллоструктурное превращение обнаружено в широком диапазоне концентраций ионов марганца независимо от типа магнитного и электрического состояния составов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы системы $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.65$) были приготовлены с использованием стандартной керамической технологии. Оксиды Pr_6O_{11} , Mn_2O_3 , CoO и карбонат SrCO_3 высокой чистоты, взятые в стехиометрическом соотношении, были тщатель-

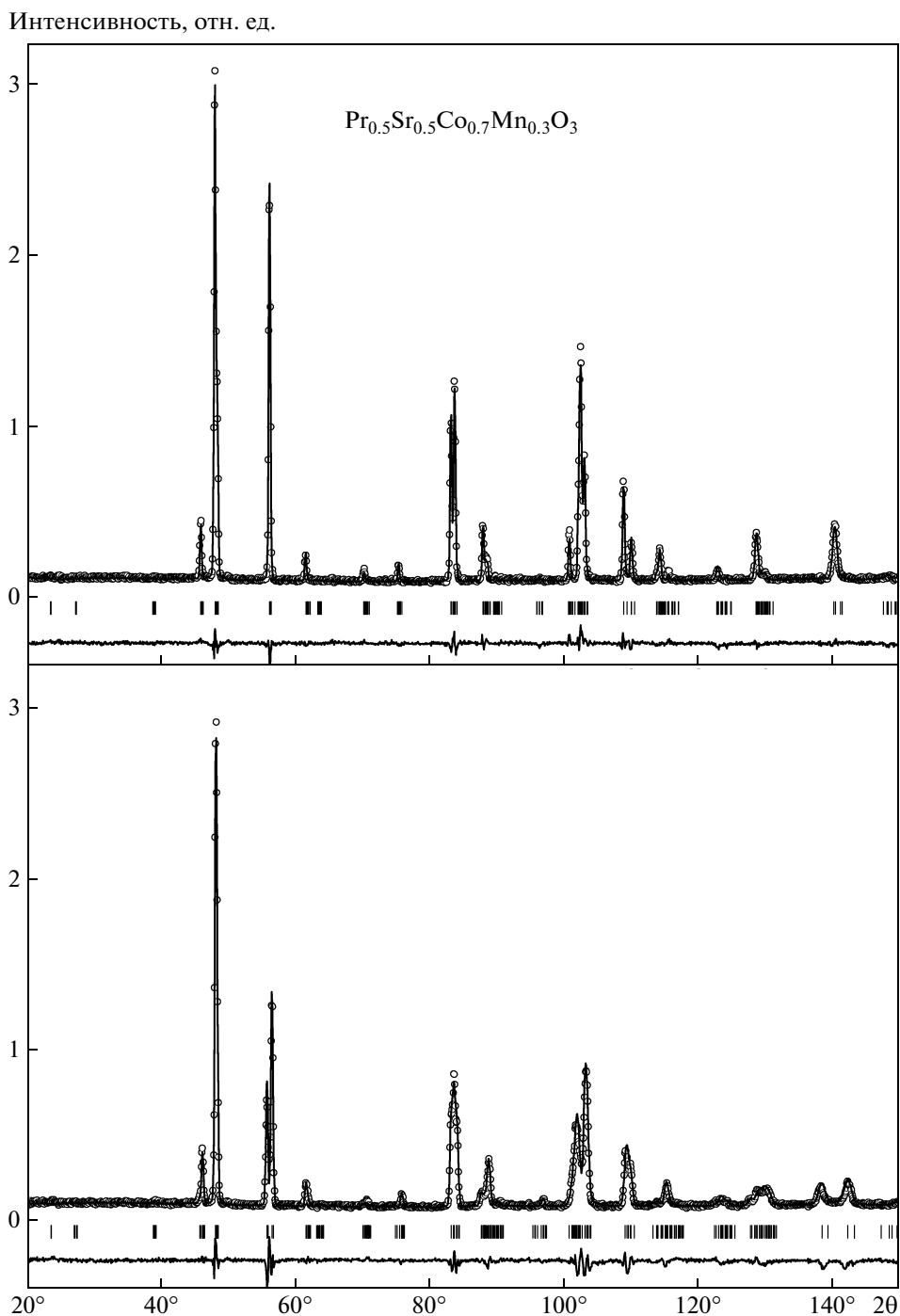


Рис. 1. Уточнение по методу Ритвельда нейтронограмм образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ при комнатной температуре (вверху) и при $T = 2\text{ K}$ (внизу). Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия относится к рассчитанному спектру. Разностная кривая приведена внизу. Штрихи указывают позиции брэгговских рефлексов

но смешаны в шаровой планетарной мельнице RETSCH PM 100. Образцы были приготовлены на воздухе при температуре, которая плавно увеличивалась с ростом содержания марганца от 1250°C

($x = 0$) до 1440°C ($x = 0.65$). С целью поддержания стехиометрии по кислороду образцы охлаждались медленно со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{ч}$. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М,

не выявил следов посторонних примесей. Порошковые нейтронографические исследования были проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) в центре нейтронных исследований BENSC (Берлин). Данные нейтронографических исследований были проанализированы на основании метода Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Измерения намагниченности были выполнены на СКВИД-магнитометре (MPMS-5) в полях до 5 Тл и на вибрационном магнитометре (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тл. Электропроводность была измерена стандартным 4-зондовым методом на универсальной измерительной системе (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тл.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кристаллическая структура

Рентгенограммы составов с содержанием марганца до $x = 0.5$ могут быть проиндексированы в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$ или в моноклинной пространственной группе $I2/a$, тогда как рентгенограммы составов с $x > 0.5$ хорошо индексируются в орторомбических пространственных группах $Imma$ или $Ibmm$. Выбор между этими пространственными группами на основании только данных порошковой рентгеновской дифракции крайне затруднен, так как рентгеновская дифракция слабо чувствительна к смещениям ионов кислорода. Однако нейтронографические исследования составов с $x = 0.05$ и $x = 0.3$, проведенные при $T = 300$ К и $T = 2$ К, свидетельствуют в пользу моноклинной симметрии как при комнатной температуре, так и при $T = 2$ К. На рис. 1 приведены результаты уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда для $x = 0.3$ при $T = 300$ К и $T = 2$ К. Расчет с использованием пространственной группы $I2/a$ ведет к индексации всех наблюдаемых рефлексов и неплохим факторам надежности при уточнении координат ионов. Расчеты с использованием более низкосимметричных пространственных групп, $P2/n$ и $P\bar{1}$, не привели к существенному улучшению факторов надежности. Вблизи $T = 100$ К происходит кристаллоструктурное превращение, в результате которого значительно изменяются структурные параметры, однако изменения симметрии не выявлено. В табл. 1 и 2 представлены координаты ионов в различных фазах, тогда как в табл. 3 представлены изменения углов связей Co–O–Co и длин связей празеодим–кислород (O1) и в октаэдре CoO₆. Из

Таблица 1. Структурные параметры Pr_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.7}Mn_{0.3}O₃

Пространственная группа $I2/a$	$T = 300$ К	$T = 2$ К
Параметры решетки, Å		
a	7.652(1)	7.697(1)
b	5.422(2)	5.379(7)
c	5.395(4)	5.373(8)
β , град	90.43(2)	90.32(1)
Объем, Å ³	223.8	222.4
Pr, Sr: позиция	4e	4e
x	0.25	0.25
y	−0.002(3)	−0.006(8)
z	0	0
Co, Mn: позиция	4b	4b
x	0	0
y	0.5	0.5
z	0	0
O(1): позиция	4e	4e
x	0.25	0.25
y	0.464(2)	0.477(1)
z	0	0
O(2): позиция	8f	8f
x	0.487(1)	0.490(3)
y	0.730(1)	0.722(1)
z	0.272(2)	0.282(2)
R_P , %	5.06	6.44
R_{WP} , %	6.24	8.51
R_B , %	5.81	9.49
χ^2	2.54	3.99

табл. 3 следует, что при переходе весьма существенные изменения происходят в длинах связей празеодим–кислород (O1). Эти длины связей в низкотемпературной фазе становятся значительно ближе друг к другу, чем в высокотемпературной. Переход также сопровождается незначительным искажением октаэдра CoO₆.

Нейтронографические исследования состава с $x = 0.65$ (рис. 2) также выявили кристаллоструктурное превращение, которое происходит вблизи температуры 150 К. Элементарную ячейку в обеих кристаллоструктурных фазах можно описать пространственной группой $Imma$. Расчет в простран-

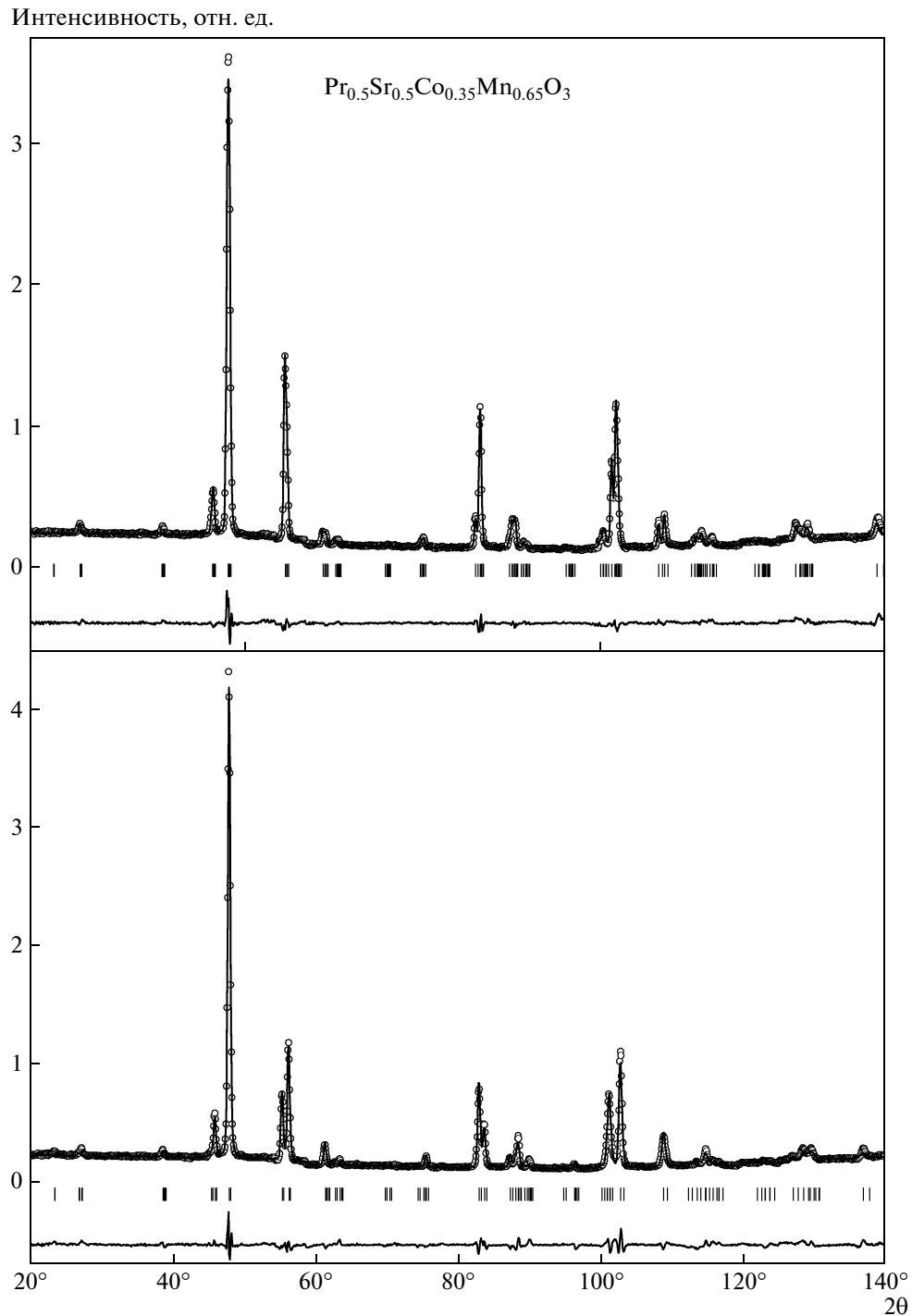


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_3$ при комнатной температуре (вверху) и при $T = 130 \text{ K}$ (внизу)

ственной группе $Ibmm$ привел к несколько худшему описанию кристаллической структуры. Фазовое превращение ведет к сближению длин связей празеодим–кислород (O1) аналогично тому, как это на-

блюдалось в составе с $x = 0.3$, и к небольшому искажению октаэдра CoO_6 . Исходя из изменения структурных параметров и с учетом того, что пространственная симметрия не меняется, можно пред-

Таблица 2. Структурные параметры $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_3$

Пространственная группа <i>Imma</i>	$T = 300 \text{ K}$	$T = 130 \text{ K}$
Параметры решетки, Å		
<i>a</i>	5.413(2)	5.388(2)
<i>b</i>	7.646(1)	7.734(3)
<i>c</i>	5.455(1)	5.388(2)
Объем, Å ³	225.8	224.6
Pr, Sr: позиция	4e	4e
<i>x</i>	0	0
<i>y</i>	0.25	0.25
<i>z</i>	-0.0006(1)	-0.043(5)
Co, Mn: позиция	4b	4b
<i>x</i>	0	0
<i>y</i>	0	0
<i>z</i>	0.5	0.5
O(1): позиция	4e	4e
<i>x</i>	0	0
<i>y</i>	0.25	0.25
<i>z</i>	0.455(6)	0.450(1)
O(2): позиция	8g	8g
<i>x</i>	0.25	0.25
<i>y</i>	0.524(3)	0.512(2)
<i>x</i>	0.25	0.25
$R_P, \%$	3.86	4.71
$R_{WP}, \%$	4.98	6.46
$R_B, \%$	10.5	9.26
χ^2	3.10	4.23

положить, что кристаллоструктурные превращения в обоих составах имеют общую природу. Уточнение заполнения кристаллоструктурных позиций, занимаемых ионами кислорода, не выявило отклонения от стехиометрии по кислороду. Когерентного рассеяния нейтронов, связанного с магнитным упорядочением, выявлено не было для обоих составов вплоть до минимальной температуры 2 К, при которой проводились нейтронографические исследования.

3.2. Магнитотранспортные свойства

Кобальтит, не легированный марганцем, является металлом с удельной электропроводностью около 10^{-4} Ом·см при температуре жидкого гелия. Вбли-

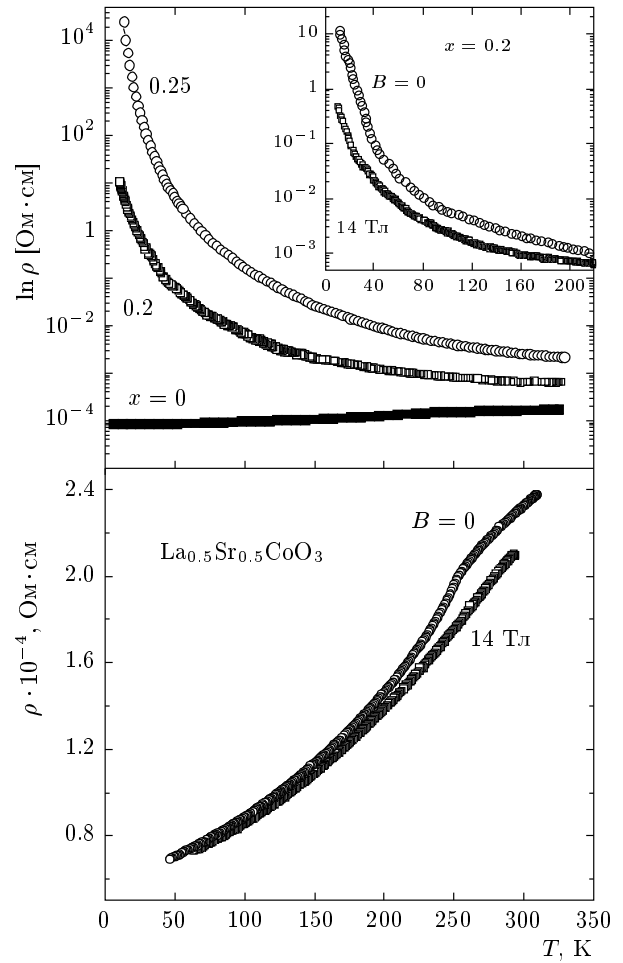


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры. На вставке показана зависимость электропроводности от температуры для $x = 0.2$, измеренная в поле 14 Тл и без поля

зи точки Кюри $T_C = 235 \text{ K}$ наблюдается излом, однако кристаллоструктурное превращение вблизи $T = 120 \text{ K}$ не приводит к аномальному поведению электропроводности (рис. 3). При незначительном замещении ионов кобальта на ионы марганца ($x \leq 0.1$) металлический тип проводимости сохраняется, однако величина электропроводности уменьшается. С увеличением содержания марганца до $x = 0.2$ зависимость электропроводности от температуры радикально меняется: металлический тип проводимости изменяется на полупроводниковый. Составы в интервале $0.3 \leq x \leq 0.65$ являются высокоомными полупроводниками. Наиболее непроводящий состав наблюдается при $x = 0.5$, в нем удельное сопротивление вблизи азотной температуры достигает $10^6\text{--}10^7$ Ом·см. Замещение ионов кобальта на

Таблица 3. Отобранные межатомные расстояния (и кратности) и углы для составов с $x = 0.3$ и $x = 0.65$

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 2 \text{ K}$
Pr–O(1), Å	2.900(3)	2.781(1)
Pr–O(1), Å	2.705(2) (×2)	2.691(6) (×2)
Pr–O(1), Å	2.530(3)	2.598(1)
Mn(Co)–O(1), Å	1.923(2) (×2)	1.928(3) (×2)
Mn(Co)–O(2), Å	1.929(1) (×2)	1.931(7) (×2)
Mn(Co)–O(2), Å	1.914(1) (×2)	1.901(8) (×2)
Mn(Co)–O(1)–Mn(Co), град	168.4(9)	172.6(2)
Mn(Co)–O(2)–Mn(Co), град	168.8(6)	165.6(4)
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_3$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 130 \text{ K}$
Pr–O(1), Å	2.966(5)	2.740(2) (×2)
Pr–O(1), Å	2.718(5) (×2)	2.729(1)
Pr–O(1), Å	2.488(5)	2.660(1)
Mn(Co)–O(1), Å	1.927(2) (×2)	1.952(1) (×2)
Mn(Co)–O(2), Å	1.930(5) (×4)	1.907(2) (×4)
Mn(Co)–O(2)–Mn(Co), град	168.9(5)	174.3(7)
Mn(Co)–O(1)–Mn(Co), град	165.3(6)	–

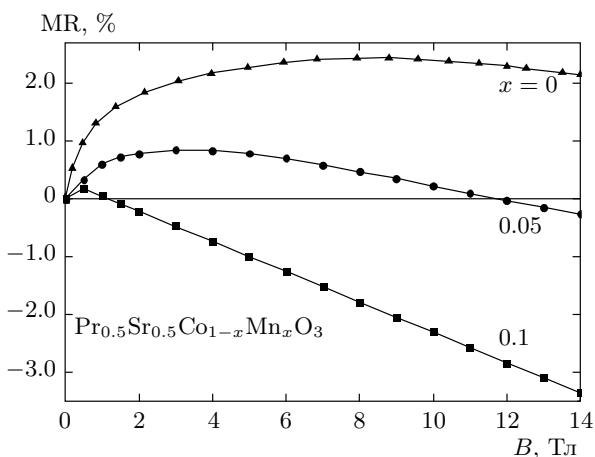


Рис. 4. Зависимость магнитосопротивления слаболегированных соединений от магнитного поля при $T \approx 6 \text{ K}$

ионы марганца приводит к изменению типа магнитосопротивления (рис. 4). Если в составе с $x = 0$ в небольших по величине полях ярко выражена положительная компонента магнитосопротивления, то магнитосопротивление при $x = 0.1$ отрицательно и практически линейно увеличивается с ростом поля.

Магнитосопротивление резко увеличивается в со-

ставах с полупроводниковым характером зависимости электропроводности и достигает 95 % в составе с $x = 0.2$, т. е. магнитное поле величиной 14 Тл уменьшает сопротивление почти в 20 раз (вставка на рис. 3). Однако температурная зависимость магнитосопротивления другая, чем в составе, не допированном марганцем. С повышением температуры магнитосопротивление постепенно уменьшается. Аномальное поведение вблизи T_C не обнаруживается. При дальнейшем увеличении содержания марганца магнитосопротивление уменьшается.

Следует отметить, что положительное магнитосопротивление наблюдается только в соединениях, содержащих празеодим. Соединения $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ во всем температурном интервале существования ферромагнитной фазы проявляют отрицательное магнитосопротивление, которое очень мало при низких температурах и увеличивается до 5–7 % в поле 14 Тл около температуры Кюри (рис. 3).

3.3. Магнитные свойства

Измерения намагниченности показывают, что незамещенный кобальтит является ферромагнетиком с $T_C = 235 \text{ K}$ и намагниченностью насыще-

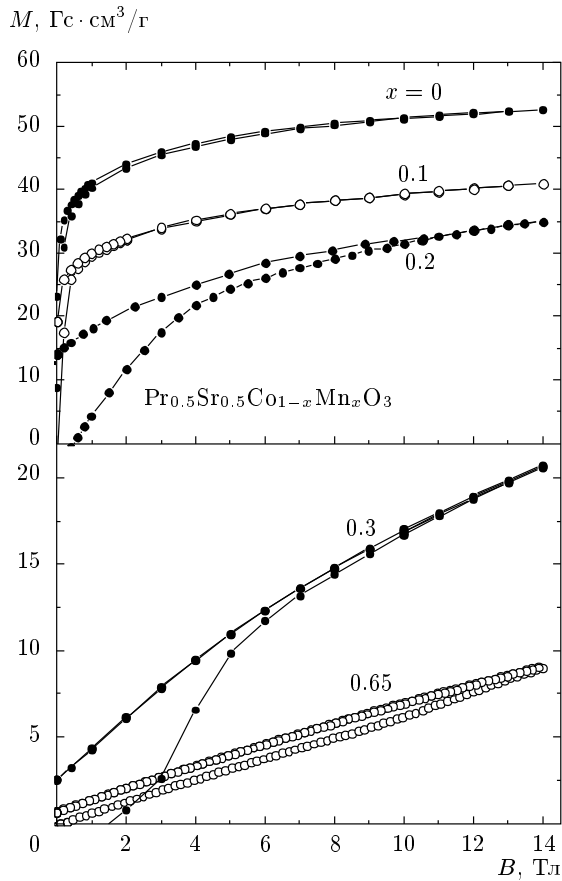


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при $T = 6$ К для разных составов

ния, соответствующей величине $2\mu_B$ на ион кобальта (рис. 5, 6). Измерения температурных зависимостей намагниченности составов с $x = 0$ и $x = 0.1$ были выполнены в поле 0.01 Тл сразу после измерения полевых зависимостей намагниченности при $T = 6$ К. В этом режиме измерений наиболее резко проявляется anomальное поведение намагниченности, связанное с кристаллоструктурным превращением. Вблизи кристаллоструктурного превращения $T_{cr} \approx 120$ К наблюдается anomальное поведение намагниченности, связанное с изменением оси легкого намагничивания [18, 19]. В составе с $x = 0.1$ спонтанная намагниченность уменьшается до $1.5\mu_B$ на ион марганца, а точка Кюри — до $T_C = 190$ К. Одновременно наблюдалось увеличение коэрцитивной силы при гелиевой температуре с 0.04 Тл ($x = 0$) до 0.2 Тл. Дальнейшее увеличение содержания марганца до $x = 0.2$ ведет к уменьшению точки Кюри до температуры ниже 150 К и переход размывается по температуре (рис. 6). Измерение полевой зависимости состава с $x = 0.2$ было выполнено после охлажде-

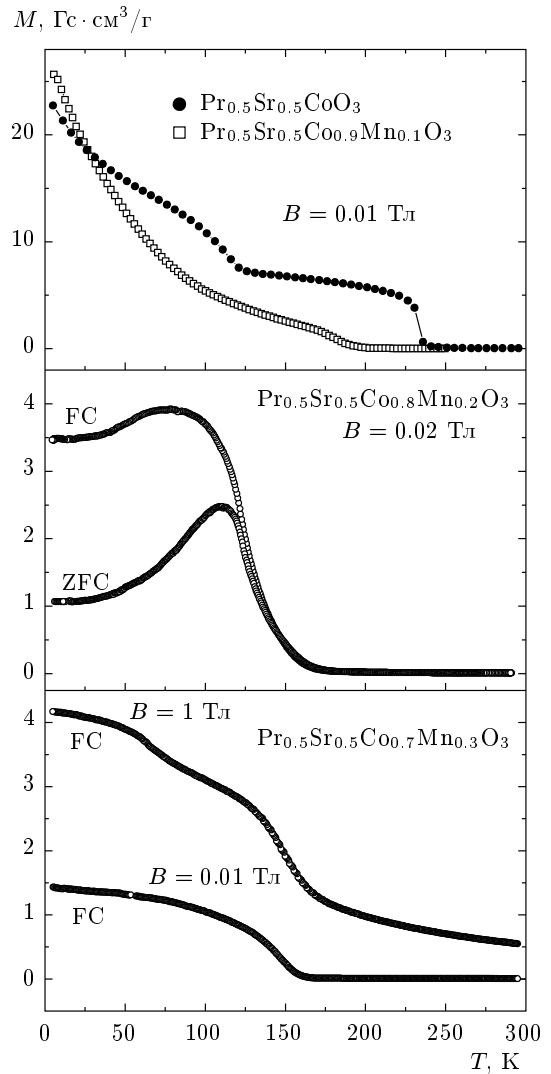


Рис. 6. Зависимость намагниченности от температуры для разных составов

ния в неконтролируемом отрицательном магнитном поле, что привело к появлению небольшой спонтанной намагниченности. Зависимость намагниченности от поля строго нелинейная, поэтому трудно оценить спонтанную намагниченность. По-видимому, она несколько больше, чем остаточная намагниченность, которая составляет $0.7\mu_B/\text{Co}$ при $T = 10$ К, тогда как намагниченность в поле 14 Тл почти в два раза меньше спонтанной намагниченности чистого кобальтита. Коэрцитивная сила увеличивается до 0.07 Тл, что указывает на резкое увеличение магнитной анизотропии.

Магнитное состояние кардинально меняется в составе с $x = 0.3$. Температура перехода в парамагнитное состояние заметно увеличивается, причем пере-

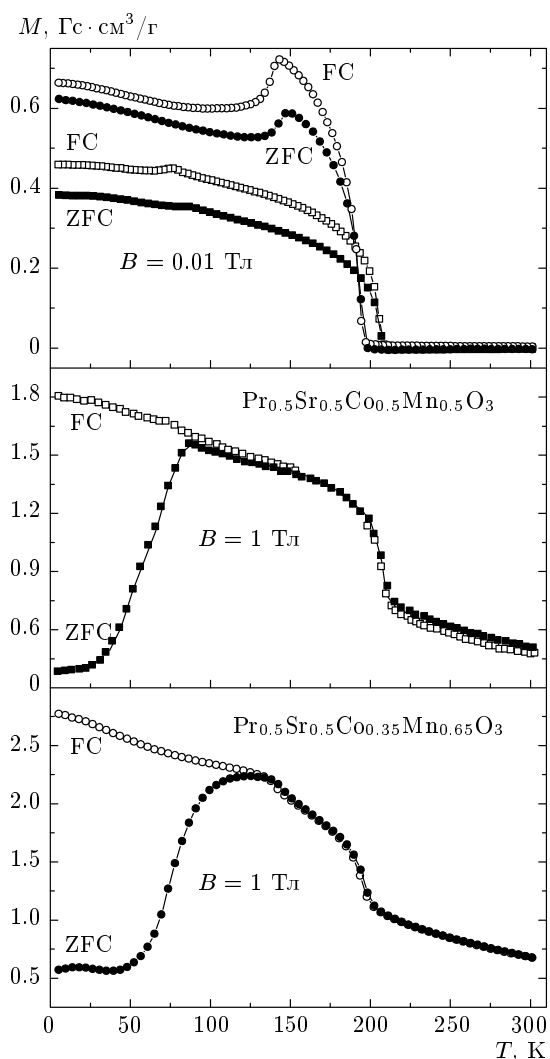


Рис. 7. Зависимость намагниченности от температуры составов $x = 0.5$ (\square, \blacksquare) и $x = 0.65$ (\circ, \bullet) при разных полях

ход достаточно резкий, что несовместимо с состоянием типа кластерного спинового стекла (рис. 6). Аномальное поведение намагниченности при $B = 1$ Тл в интервале температур 70–90 К, по всей видимости, обусловлено кристаллоструктурным фазовым превращением. На рис. 5 представлена часть петли гистерезиса, измеренная для этого образца при $T = 6$ К. Полевая зависимость намагниченности указывает на наличие небольшой спонтанной намагниченности, причем переориентация магнитного момента происходит в больших полях, близких к 5 Тл (рис. 5). Магнитные свойства составов с $x = 0.5$ и $x = 0.65$ похожи на свойства образца с $x = 0.3$. Температура магнитного упорядочения максимальна для состава с $x = 0.5$ и составляет 210 К (рис. 7).

В составах с $x = 0.5$ и $x = 0.65$ ниже температуры магнитного упорядочения наблюдалась резко выраженная аномалия намагниченности, которая совпадает с температурой, при которой меняется кристаллическая структура в соответствии с нейтронографическими исследованиями (рис. 7). Ниже температуры, при которой обнаружено аномальное поведение намагниченности, кривые ZFC и FC резко расходятся не только в малых полях, но даже в довольно большом магнитном поле 1 Тл, что свидетельствует о значительном увеличении магнитной анизотропии в результате кристаллоструктурного превращения. Близкие значения ZFC- и FC-намагниченностей, полученные при измерениях в малом поле (0.01 Тл) для образцов с $x = 0.5$ и $x = 0.6$, обусловлены тем, что охлаждение образца проводилось в малом положительном неконтролируемом магнитном поле. Когда при охлаждении образца неконтролируемое магнитное поле было отрицательным, наблюдался ярко выраженный пик ZFC-намагниченности вблизи T_C , однако ZFC-намагниченность была также отрицательной в широком температурном интервале несмотря на положительное магнитное поле 0.01 Тл. Такое поведение намагниченности обусловлено наличием гигантской магнитной анизотропии в этих составах. Магнитная анизотропия растет с увеличением содержания марганца. Магнитный момент состава с $x = 0.65$ только частично изменяет свое направление даже в магнитном поле 14 Тл (рис. 5).

3.4. Обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что кристаллоструктурное превращение в системах кобальтитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [20] наблюдается при очень большой степени замещения ионов кобальта на ионы марганца ($x \approx 0.65$) или ионы железа ($x \approx 0.66$). Это исключает орбитальное, зарядовое упорядочение или изменение спинового состояния ионов кобальта как причины кристаллоструктурного превращения и подтверждает активную роль ионов празеодима в инициировании перехода. В связи с этим необходимо отметить, что в кобальтитах, содержащих празеодим и легированных ионами кальция, также обнаружено кристаллоструктурное превращение, а именно, в составе $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ [22–28]. Однако в этом случае кристаллоструктурное превращение ведет к изменению спинового состояния ионов кобальта и к переходу металл–диэлектрик [23, 24]. Как и в случае кобальтитов, легированных ионами стронция, подобное превращение не обнаружено в составах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$, что ис-

ключает размерный эффект как причину превращения. Поэтому и в этом случае было высказано предположение о том, что превращение связано с активной ролью ионов празеодима в образовании химической связи [26, 27]. В работе [27] было предположено, что ниже температуры превращения ионы празеодима находятся в смешанном валентном состоянии, а именно, образуют смесь между электронными конфигурациями Pr^{3+} и Pr^{4+} , как это наблюдалось в некоторых интерметаллических системах. При этом среднее окислительное число ионов кобальта соответственно понижается. Однако отсутствие аномального поведения электропроводности и магнитосопротивления в области фазового превращения в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ не согласуется с этой гипотезой. По всей видимости, природа кристаллоструктурного превращения в обоих семействах кобальтитов, содержащих празеодим, одинакова. Мы предполагаем, что он связан со значительной гибридизацией $2p$ -орбиталей кислорода с $4f$ -орбиталями празеодима, который характеризуется большим ионным размером, чем другие редкоземельные ионы с незаполненной $4f$ -оболочкой (за исключением иона Ce^{3+}). В этом случае превращение может быть вызвано оптимизацией длин связей с ближайшим анионным окружением, что подтверждается нейтронографическими исследованиями составов с $x = 0.3$ и $x = 0.65$ (табл. 3). При этом возможно изменение основного состояния иона празеодима. В $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ переход ведет к резкому уменьшению объема элементарной ячейки, что является причиной изменения спинового состояния ионов кобальта и сопутствующего перехода из металлического состояния в диэлектрическое.

Ионы стронция значительно больше ионов кальция, к тому же изменение объема при кристаллоструктурном превращении в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ значительно меньше, чем в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$, поэтому спинового состояния ионов кобальта не меняется. Об активном участии ионов празеодима в образовании химической связи также свидетельствует положительное магнитосопротивление, которое мы обнаружили только в кобальтитах, содержащих празеодим. Вероятно, оно связано с переносом спиновой плотности от $4f$ -орбиталей празеодима на $2p$ -орбитали кислорода. Известно, что в кобальтитах перенос заряда происходит по широкой $2p$ -зоне, образованной из $2p$ -орбиталей кислорода и $3d$ -орбиталей кобальта [12]. Поэтому гибридизация с орбиталями празеодима должна существенно повлиять на магнито-транспортные свойства.

При замещении ионов кобальта на ионы марганца

отрицательное изотропное магнитосопротивление становится доминирующей компонентой. Этот тип магнитосопротивления связан с магнитной и электрической неоднородностью системы. Отметим, что соединения SrMnO_3 и CaMnO_3 являются диэлектриками, тогда как SrCoO_3 — хороший металл. Есть другое очень важное отличие кобальтитов от марганитов. Кобальтиты характеризуются дырочной $2p$ -проводимостью по широкой зоне, являясь соединениями с отрицательным переносом заряда [12], тогда как марганиты характеризуются проводимостью по относительно узкой зоне преимущественно $3d$ -типа. Скорее всего, ионы марганца замещают ионы кобальта в четырехвалентном состоянии, что энергетически предпочтительнее, и состав с $x = 0.5$ содержит ионы кобальта преимущественно в трехвалентном состоянии, а ионы марганца — в четырехвалентном. При малых концентрациях ионы марганца антиферромагнитно взаимодействуют с ионами кобальта и магнитно фрустрируют систему. Кроме этого эффекта, ионы марганца эффективно разрушают перенос заряда по широкой $2p$ -зоне, т. е. меняют характер химической связи, уменьшая ковалентную составляющую. В этой ситуации эффекты, связанные с электрон-электронными корреляциями, становятся более важными и роль спиновой поляризации резко возрастает. Внешнее магнитное поле поддерживает ферромагнитное упорядочение, расширяя тем самым количество мест, доступных для переноса заряда. В некотором смысле ситуация становится аналогичной случаю марганитов вблизи температуры Кюри, где внешнее магнитное поле поддерживает магнитный порядок и металлический тип проводимости. С возрастанием температуры степень магнитного беспорядка увеличивается и магнитное поле более слабо воздействует на систему, однако значительный магниторезистивный эффект наблюдается намного выше температуры Кюри для состава с $x = 0.2$ (рис. 3).

Ионы кобальта замещают ионы марганца в четырехвалентном состоянии, потому что в составах $\text{LnCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ стабилизируется валентное состояние ионов Co^{2+} и Mn^{4+} [29]. Это означает, что в составе с $x = 0.5$ зарядовое состояние ионов соответствует формуле $\text{Pr}_{0.5}^{3+}\text{Sr}_{0.5}^{2+}\text{Co}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_3$, т. е. ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии. В составе с $x = 0.3$ магнитное состояние резко меняется: ферромагнитные обменные взаимодействия между ионами кобальта в этом составе не играют доминирующей роли. Однако температура Кюри увеличивается до 210 К в составе с $x = 0.5$, для которого новый тип магнитного состояния наиболее

ярко выражен. Эта температура магнитного упорядочения близка к температуре Кюри чистого кобальтита $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($T_C = 235$ К) и манганита $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($T_C = 245$ К). В результате нейтронографических исследований (рис. 1, 2) не выявлено когерентного магнитного рассеяния нейтронов, поэтому ферромагнитная структура с антипараллельным направлением магнитных моментов ионов Co^{3+} и Mn^{4+} исключается. Следовательно, объяснить магнитное поведение возможно только с помощью ферромагнитной модели. В этой модели можно предположить реализацию двух ситуаций:

1) однородное магнитное состояние с очень малой величиной магнитных моментов ионов кобальта и ионов марганца;

2) неоднородное магнитное состояние с наличием небольшого количества ферромагнитной фазы.

Обсудим первую возможность. Обычно ионы кобальта в октаэдрическом окружении находятся в низкоспиновом состоянии. В этом случае магнитный момент в магнитоупорядоченных соединениях для Co^{3+} может быть очень мал [30]. Однако ситуация с ионом Mn^{4+} гораздо сложнее. Ионы Mn^{4+} имеют три неспаренных электрона, которые дают результирующий магнитный момент $3\mu_B$. Низкоспиновое состояние для иона Mn^{4+} в диэлектриках не наблюдалось. Поэтому результирующий магнитный момент должен быть большим, что несовместимо с нейтронографическими данными.

В связи с этим мы полагаем, что вторая гипотеза более предпочтительна. Составы с $0.3 \leq x \leq 0.65$ были синтезированы при высоких температурах, близких к температуре плавления, что исключает значительные флуктуации состава. К тому же этот тип магнитного состояния наблюдался в очень широком концентрационном интервале, что делает маловероятной химическую неоднородность как причину появления ферромагнитной фазы. Гигантская магнитная анизотропия, выявленная в этих составах, может быть обусловлена только ионами кобальта. Наиболее высокая температура Кюри выявлена в составе с $x = 0.5$, что указывает на важную роль обменных взаимодействий между ионами Co^{3+} и Mn^{4+} . При замещении ионов кобальта на ионы марганца объем элементарной ячейки возрастает. Это благоприятствует переходу ионов кобальта в высокоспиновое состояние. Предположим, что ионы кобальта находятся вблизи перехода в высокоспиновое состояние и могут быть переведены в это состояние путем относительно небольшого напряжения. О высокой чувствительности спинового состояния ионов Co^{3+} к внутренним и внешним напряжениям свидетель-

ствует тот факт, что нанопорошки LaCoO_3 и пленки LaCoO_3 толщиной до 100 нм, эпитаксиально выращенные на подложках с постоянной решетки, значительно отличающейся от параметров элементарной ячейки LaCoO_3 , являются ферромагнетиками с температурой Кюри, близкой к 85 К [31]. Это наблюдалось в случае как растягивающих, так и сжимающих напряжений.

Твердые растворы $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ характеризуются сильно искаженной элементарной ячейкой и являются ферроэластиками, т.е. в них существуют механические двойники, сопряженные по плоскостям с разной кристаллографической ориентацией. Поэтому вблизи доменных стенок возникают большие механические напряжения, которые могут способствовать переходу ионов кобальта вблизи доменных стенок в высокоспиновое состояние. В этом случае обменные взаимодействия ионов кобальта с ионами Mn^{4+} могут привести к появлению ферромагнитного состояния с высокой температурой Кюри. Этот механизм может объяснить наличие небольшой спонтанной намагниченности в случае довольно мелких микродоменов с размерами 20–50 нм. Именно такие микродомены, как правило, появляются в ферроэластичной керамике вблизи кристаллоструктурной неустойчивости [32]. Поэтому при толщине ферромагнитных слоев порядка нескольких нанометров, которые образуются вблизи доменных границ, можно понять происхождение наблюдаемого небольшого спонтанного магнитного момента.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что в настоящей работе впервые получены и исследованы твердые растворы $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Замещение ионов кобальта на ионы марганца ведет к постепенному разрушению ферромагнитной металлической фазы и появлению гигантского магниторезистивного эффекта в диэлектрическом неоднородном ферромагнитном состоянии при концентрации марганца $x = 0.2$. Этот эффект был объяснен в предположении о частичном изменении типа проводимости с широкозонного на более узкозонный, в котором поляризация носителей заряда по спину обуславливает спин-зависимый магнитотранспорт, и о наличии неоднородного магнитного и электрического состояний. В интервале концентраций марганца $0.3 \leq x \leq 0.65$ выявлено необычное ферромагнитное диэлектрическое состояние с небольшим спонтанным магнитным моментом и $T_C \leq 210$ К.

Предложена модель образования ферромагнитной фазы, объясняющая результаты исследования поведения намагниченности и отсутствие когерентного магнитного рассеяния нейтронов в этой фазе. Установлена последовательность кристаллоструктурных фазовых превращений, индуцированных изменением состава и температуры. Кристаллоструктурные превращения объясняются в модели, согласно которой внутренние оболочки иона празеодима активно участвуют в образовании химической связи, что приводит также к появлению положительного низкосолевого магниторезистивного эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФФИ Республики Беларусь (грант № Т09Д-001).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Goodenough, *J. Phys. Chem. Sol.* **6**, 287 (1958).
2. P. Ganguly, P. S. Kurmar, P. N. Santhosh, and I. S. Mulla, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 533 (1994).
3. P. M. Raccach and J. V. Goodenough, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
4. M. A. Senaris-Rodriguez and J. V. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **118**, 323 (1995).
5. J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
6. A. Ghoshray, B. Bandyopadhyay, K. Ghoshray et al., *Phys. Rev. B* **69**, 064424 (2004).
7. J. Q. Yan, J. S. Zhou, and J. V. Goodenough, *Phys. Rev. B* **70**, 014402 (2004).
8. A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **211**, 173 (2000).
9. P. L. Kuhns, M. J. R. Hoch, W. G. Moulton et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 127202 (2003).
10. J. Wu, J. W. Lynn, and C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037201 (2005).
11. A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao et al., *J. Sol. St. Chem.* **121**, 423 (1996).
12. M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto et al., *Phys. Rev. B* **65**, 165120 (2002).
13. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, N. V. Kasper et al., *Phys. Rev. B* **58**, 22, 14903 (1998).
14. Ju Sheng, K. W. Yu, and Z. Y. Li, *Phys. Rev. B* **71**, 014416 (2005).
15. K. Yoshii and H. Abe, *Phys. Rev. B* **67**, 094408 (2003).
16. R. Mahendiran and P. Schifer, *Phys. Rev. B* **68**, 024427 (2003).
17. M. Uchida, R. Mahendiran, Y. Tomioka et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131913 (2005).
18. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот, Д. Г. Войцехович, В. М. Добрянский, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 180 (2006).
19. S. Hirahara, Y. Nakai, K. Miyoshi et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **310**, 1866 (2007).
20. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Д. В. Карпинский и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 375 (2009).
21. C. Leighton, D. D. Stauffer, Q. Huang et al., *Phys. Rev. B* **79**, 214420 (2009).
22. S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh et al., *Phys. Rev. B* **66**, 052418 (2002).
23. S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh et al., *Phys. Rev. B* **69**, 144406 (2004).
24. T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1987 (2004).
25. T. Fujita, S. Kawabata, M. Sato et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2294 (2005).
26. T. Naito, H. Sasaki, H. Fujishiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 034710 (2010).
27. K. Knížek, J. Heitmanek, P. Novak et al., *Phys. Rev. B* **81**, 155113 (2010).
28. A. J. Baron-Gonzalez, C. Frontera, J. L. Garcia-Munoz et al., *Phys. Rev. B* **81**, 054427 (2010).
29. A. N. Vasiliev, O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii et al., *Phys. Rev. B* **77**, 104442 (2008).
30. H. Kubo, K. Zenmyo, M. Itoh et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **272–276**, 581 (2001).
31. D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz et al., *Phys. Rev. B* **75**, 144402 (2007).
32. L. Jin, Zh. He, and D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 012905 (2009).