

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.621.2;537.622

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ И КОЛОССАЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В КОБАЛЬТИТАХ

© 2019 г. И. О. Троянчук^{а, *}, М. В. Бушинский^а, В. А. Хомченко^б,
В. В. Сиколенко^с, К. Риттер^д, С. Шорр^е

^аНПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

^бCFisUC, Department of Physics, University of Coimbra, P-3004-516 Coimbra, Portugal

^сОбъединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

^дInstitute Laue Langevin, 38042 Grenoble, France

^еHelmholtz-Zentrum Berlin, 14109 Berlin, Germany, Freie University Berlin, 14195 Berlin, Germany

*e-mail: troyan@physics.by

Поступила в редакцию 16.07.2018 г.

После доработки 08.08.2018 г.

Принята к публикации 18.10.2018 г.

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитотранспортных свойств стехиометрических и аниондефицитных легированных Ba^{2+} кобальтитов со структурой перовскита. Показано, что ферромагнитное состояние развивается на основе ионов кобальта преимущественно с одним e_g электроном (промежуточное спиновое состояние IS), тогда как наличие двух e_g электронов (высокоспиновое состояние HS) ведет к антиферромагнитному состоянию. Ковалентная составляющая химической связи стабилизирует электронную конфигурацию, близкую к промежуточному спинового состоянию. Колоссальное магнитосопротивление возникает на концентрационной или температурной границе, где сосуществуют ферромагнитные и антиферромагнитные фазы либо кластеры, в результате индуцированного полем спинового перехода из смеси HS/LS в IS -состояние. Ионы кобальта в IS -спиновом состоянии ответственны за ферромагнетизм и высокую проводимость.

Ключевые слова: магнитосопротивление, магнитные взаимодействия, спиновые состояния, дифракция нейтронов

DOI: 10.1134/S0015323019040132

ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты редкоземельных элементов являются перспективными материалами для технологических применений и модельными объектами для исследования спиновых переходов [1, 2].

В базисном $LaCoO_3$ обнаружено два спиновых кроссовера: при $T = 30–110$ К низкоспиновое состояние Co^{3+} (LS) возбуждается в высокоспиновое (HS) [3, 4]. Спиновый кроссовер при $480–550$ К постепенно ведет к металлическому состоянию [5]. Природа этого спинового кроссовера является предметом дискуссии. Соединение $LaCoO_3$ в объемных образцах на поверхности зерен и в тонких эпитаксиальных пленках проявляет ферромагнетизм [6]. Примечательно, что как сжимающие, так и растягивающие напряжения в эпитаксиальных пленках $LaCoO_3$ независимо от знака изменения объема элементарной ячейки ведут к одинаковому эффекту — возникновению ферромагнитного состояния с температурой Кюри $T_C \approx 90$ К и спонтанной намагниченностью $M_s \approx 0.9 \mu_B/Co$

[6]. На поверхности монокристаллов также наблюдали ферромагнетизм с такой же критической температурой $T_C \approx 90$ К [7].

Ферромагнитное состояние $LaCoO_3$ при 2 К можно также индуцировать полем около 70 Тл, причем происходит это как мартенситный переход [8]. В работе [8] сообщали о каскаде спиновых переходов с максимальной намагниченностью $0.9 \mu_B/Co$ в поле 140 Тл. Авторы интерпретировали этот каскад спиновых переходов как возникновение по мере увеличения поля разных типов структурного упорядочения ионов кобальта в низкоспиновом (LS) и промежуточном спиновом (IS) состояниях. Однако на основе измерения продольной и поперечной магнитострикции в магнитных полях до 70 Тл авторы работы [9] сделали вывод о том, что спиновый переход идет из LS в LS/HS -состояние, так как анизотропия формы небольшая по сравнению с эффектом изменения объема.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и магнитный момент ионов Co составов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ при 3 К, уточненные по методу Ритвельда

x	0.18	0.22	0.25	
Пространственная группа	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$Imma$	$R\bar{3}c$
$a, \text{\AA}$	5.454(1)	5.456(1)	5.430(1)	5.458(1)
$b, \text{\AA}$	5.454(1)	5.456(1)	7.685(1)	5.458(1)
$c, \text{\AA}$	13.210(2)	13.246(2)	5.470(1)	13.280(1)
$V, \text{\AA}^3$	340.33(1)	341.43(1)	228.27(1)	342.59(1)
Магнитный момент, μ_B	1.2(1)	1.4(1)	1.5(1)	
χ^2	3.70	6.11	18.2	

Другим способом реализации ферромагнитного состояния является замещение ионов La^{3+} щелочноземельными ионами. При этом возникают разновалентные ионы Co^{3+} и Co^{4+} , что может приводить к возникновению ферромагнитного состояния по механизму “двойного обмена” между разновалентными ионами. Однако самой большой намагниченностью и температурой Кюри обладает $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$ ($M_s = 2.5 \mu_B/\text{Co}$ и $T_C = 305 \text{ K}$), в котором формально разновалентных ионов кобальта нет [10]. Более того, замещение ионов Co^{4+} ионами Fe^{4+} способствует повышению намагниченности до $3 \mu_B/\text{Co}$ и T_C до 337 К [11].

Следует отметить, что переход от парамагнитного состояния к ферромагнитному в Sr- и Ba-легированных кобальтатах происходит по-разному. В Sr-легированных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ до $x = 0.18$ реализуется состояние, близкое к кластерному спиновому стеклу [12], тогда как в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ при $0.16 \leq x \leq 0.19$ реализуется антиферромагнитная фаза, выявленная нейтронной дифракцией [13]. По-видимому, это связано с большим ионным радиусом Ba^{2+} , что должно стабилизировать высокоспиновое состояние ионов Co^{3+} . В этом случае магнитотранспортные свойства должны меняться. Поэтому мы провели исследования кристаллической структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств Ba^{2+} -легированных кобальтитов со структурой перовскита в зависимости от концентрации бария и кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.6$) были приготовлены по стандартной керамической технологии на воздухе при 1180–1250°C и охлаждены со скоростью 100°C/ч. Некоторые составы были отожжены на воздухе при температуре 700–400°C в течение 2 дней. Охлаждение с малой скоростью или низкотемпературный отжиг способствуют повышению содержания кислорода в образце. Со-

держание кислорода определено по потере массы после разложения образцов до простых оксидов и металлического кобальта, а также из нейтронографических исследований (точность 0.02). Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил посторонних фаз. Нейтронографические измерения проведены на дифрактометрах высокого разрешения E9 (BENSC, Hahn-Meitner Institute, Berlin) и D2B (Institut Laue-Langevin, Grenoble). Уточнение структуры проведено по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf [14]. Измерения намагниченности и электропроводности в магнитных полях до 14 Тл выполнены на универсальной установке для измерения физических свойств фирмы Cryogenic Ltd.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами нейтронографические исследования состава $x = 0.18$ показали, что этот ромбоэдрический состав (пространственная группа $R\bar{3}c$) имеет антиферромагнитную структуру, со средним магнитным моментом $1.2 \mu_B/\text{Co}$ при $T = 2 \text{ K}$. Ферромагнитной составляющей в структуре не обнаружено. Антиферромагнитная структура, рассчитанная нами, совпадает со структурой, предложенной в работе [13]. Рассчитанная величина магнитного момента на ион кобальта значительно ниже, чем ожидаемая для ионов кобальта в IS или HS -состояниях (табл. 1). Это означает, что часть магнитных фаз может иметь спин-стекольный или ферромагнитный характер. Выше 100 К вклада от магнитного рассеяния не наблюдали. В концентрационном интервале ($0.22 \leq x \leq 0.25$) обнаружена только ферромагнитная структура (рис. 1). Магнитный момент возрастает от $1.2 \mu_B/\text{Co}$ ($x = 0.18$) до $1.6 \mu_B/\text{Co}$ ($x = 0.25$) (табл. 1). Составы $0.18 \leq x \leq 0.22$ являются ромбоэдрическими в интервале температур 300–2 К, тогда как состав $x = 0.25$ претерпевает ниже температуры $T_C \sim 200 \text{ K}$ постепенное кристаллоструктурное фазовое превращение из ромбоэдрической фазы $R\bar{3}c$ в орторомбическую

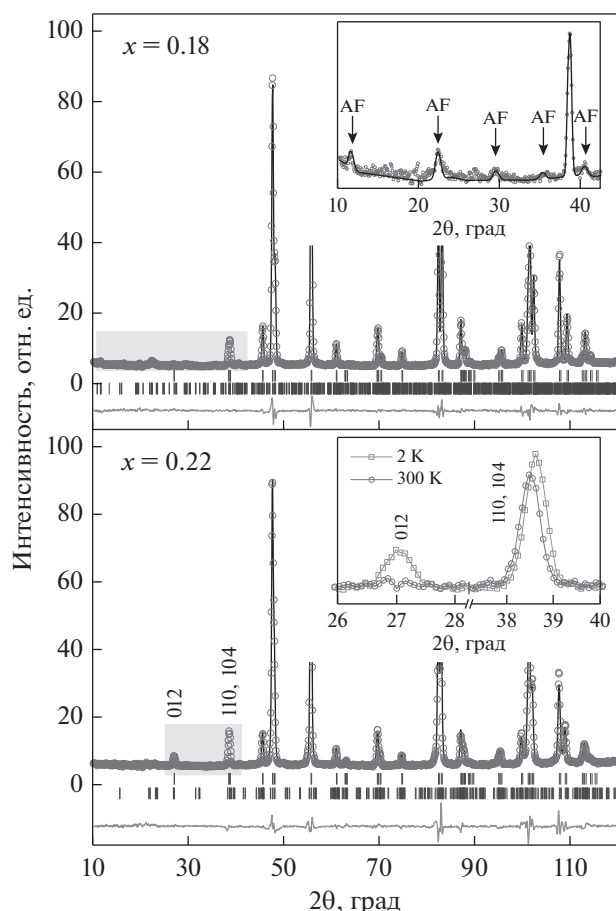


Рис. 1. Измеренный (кружки) и рассчитанный (сплошная линия) профили нейтронограмм образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($T = 2 \text{ K}$). Штрихами обозначены брэгговские рефлексы: первый ряд относится к кристаллической фазе, второй ряд — к магнитной. Нижняя кривая соответствует разности между измеренными и рассчитанными значениями. На верхней вставке показаны антиферромагнитные рефлексы (указаны стрелками). На нижней вставке показан ферромагнитный вклад в интенсивность рефлексов 012, 110 и 104 при 2 K.

фазу *Imma*. Это не согласуется с результатами работы [13], в которой сообщали о переходе в орторомбическую фазу *Pnma* в интервале составов $0.22 \leq x \leq 0.27$ при температуре ниже $T_C = 200 \text{ K}$. Уточнение содержания кислорода методом Ритвельда показало, что все составы, кроме $x > 0.4$, являются практически стехиометрическими. Согласно анализу по методу Ритвельда, не отождествленный при низких температурах состав $x = 0.55$ не является стехиометрическим — его истинная химическая формула $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$. В этом составе при температурах ниже 150 K обнаружено антиферромагнитное упорядочение G-типа со средним магнитным моментом $1.3 \mu_B/\text{Co}$ при 2 K. Ферромагнитного вклада в рассеяние нейтронов не наблюдали. Кристаллическая структура явля-

ется кубической ($Pm\bar{3}m$) в интервале температур 2–300 K. Понижение содержания кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ от 3 до 2.75 ведет к переходу из ферромагнитного состояния ($T_C = 190$ и 250 K соответственно) в антиферромагнитное с температурой Нееля (T_N) значительно больше комнатной. При этом антиферромагнитный момент на ион кобальта в аниондефицитных составах равен $1.5 \mu_B$, что близко к значению момента в ферромагнитных составах.

Другой интересной особенностью аниондефицитных составов является постоянство параметра элементарной кубической ячейки по температуре или даже его увеличение с понижением температуры от 300 до 2 K. В составе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$ наблюдали кристаллоструктурное фазовое расслоение при температуре ниже 160 K [15], где почти одновременно появляется антиферромагнетизм и ферромагнетизм. Фазе с несколько большим объемом кубической элементарной ячейки соответствует антиферромагнетизм G-типа, с меньшим объемом кубической элементарной ячейки — ферромагнетизм [15].

На рис. 2 представлены зависимости намагниченности от поля образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ $0.1 \leq x \leq 0.2$. Показаны разные области поведения намагниченности. Первая область характерна для состояния типа кластерного спинового стекла ($x < 0.16$). Вторая область показывает размытый по полю метамгнитный переход ($x = 0.17$) и третья область ($x \geq 0.18$) характерна для ферромагнетизма с сосуществованием метамгнитной компоненты. Метамгнитное поведение более ярко выражено при повышении температуры (рис. 2). Это означает, что повышение температуры дестабилизирует антиферромагнитную фазу. Намагниченность состава $x = 0.25$ достигает $1.6 \mu_B/\text{Co}$ при 5 K в поле 14 Тл. Составы $0.3 < x \leq 0.5$, близкие к стехиометрии по кислороду, являются преимущественно ферромагнитными (M_s до $1.9 \mu_B/\text{Co}$ и T_C до 200 K) и не проявляют метамгнитной компоненты.

Интересное поведение намагниченности обнаружено в аниондефицитном составе $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ (рис. 3). Он в режиме FC (охлаждение в магнитном поле) показывает резко выраженный максимум намагниченности вблизи 100 K. Ниже 40 K, как и в LaCoO_3 , намагниченность слабо зависит от температуры. На вставке рис. 3 показана приведенная намагниченность LaCoO_3 и $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$. Видна схожесть процессов изменения намагниченности ниже 100 K. В аниондефицитных Sr^{2+} -легированных кобальтатах максимум намагниченности выражен намного слабее, чем в Ba-содержащих. По-видимому, это обусловлено большой разницей в объемах элементарной ячейки.

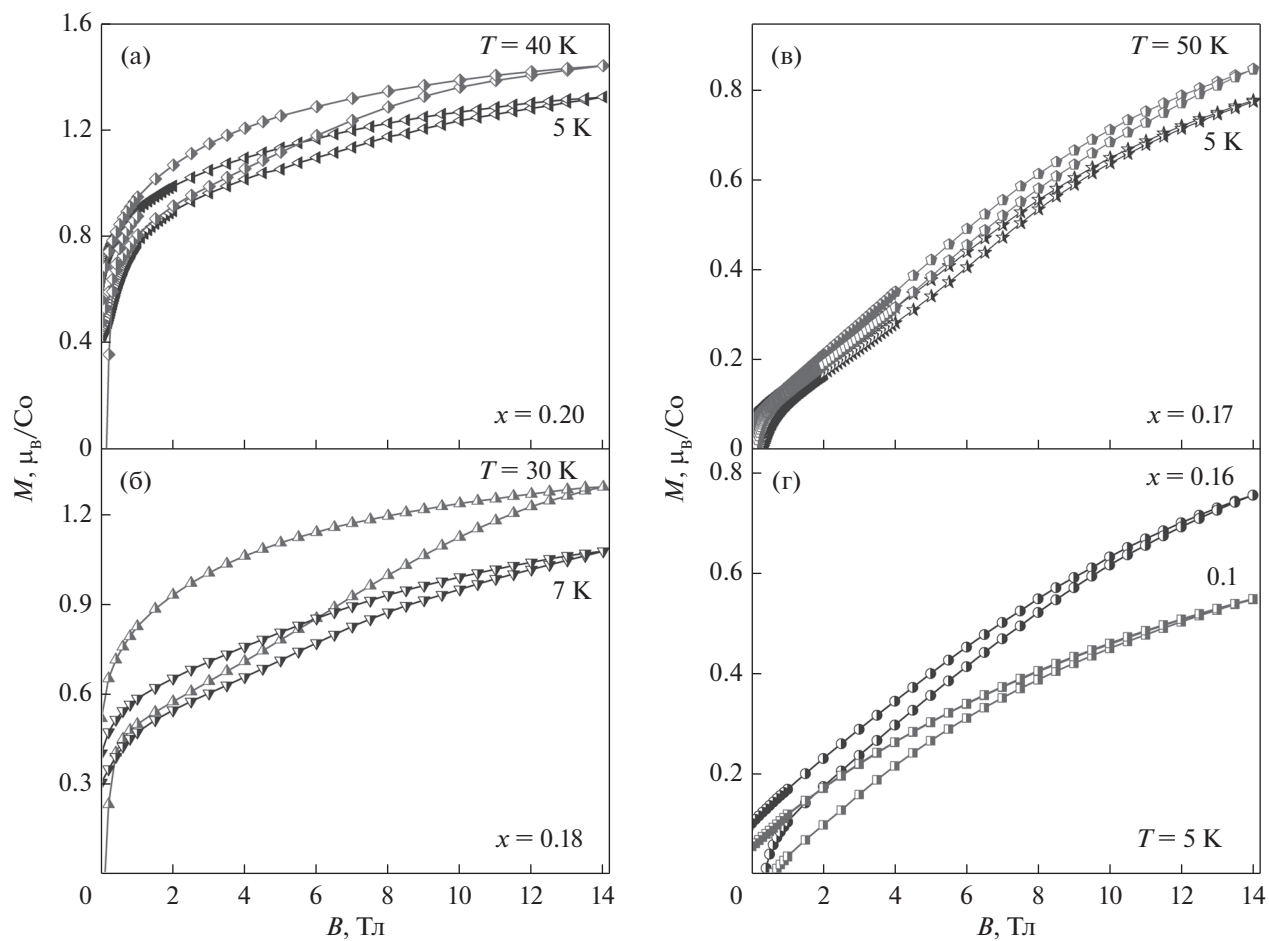


Рис. 2. Зависимости намагниченности от поля составов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$.

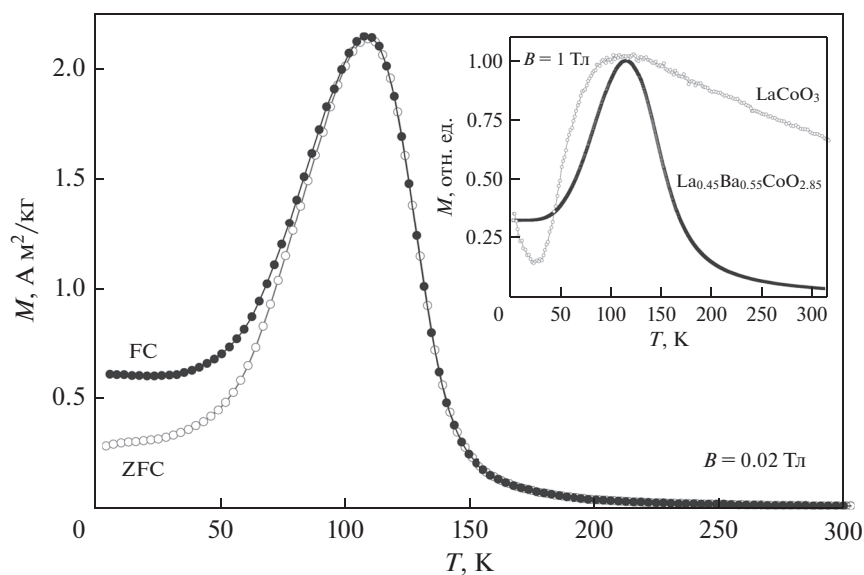


Рис. 3. Температурная зависимость ZFC (охлаждение в нулевом поле) и FC (охлаждение в магнитном поле) намагниченности для состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$. На вставке приведено сравнение с поведением намагниченности LaCoO_3 .

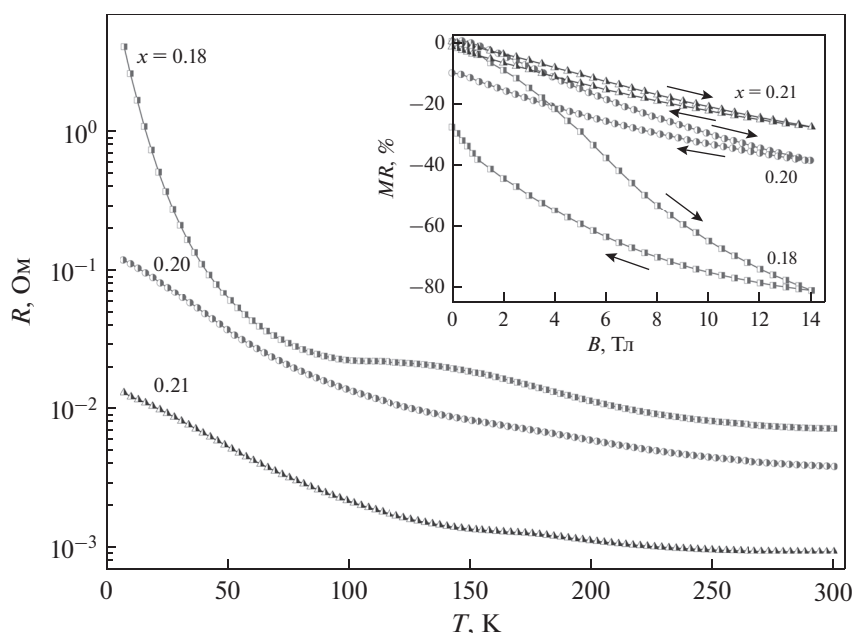


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$. На вставке показаны полевые зависимости магнитосопротивления при 6 К.

На рис. 4 представлены результаты измерения электропроводности и магнитосопротивления составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.16 \leq x \leq 0.22$). Расчет магнитосопротивления проводили по формуле $MR = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0) \times 100\%$. Наибольшее магнитосопротивление с большим полевым гистерезисом показывает состав $x = 0.18$. При низких температурах прямой и обратный ход магнитосопротивления сильно отличаются. Зависимость сопротивления от температуры остается полупроводниковой в отсутствие поля вплоть до состава $x = 0.21$. Начиная с состава $x = 0.21$ сопротивление и магнитосопротивление сильно уменьшается. Появление конкуренции между антиферромагнитной и ферромагнитной компонентами ниже 150 К в аниондефицитном составе $x = 0.55$ сопровождается ростом удельного электросопротивления (рис. 5), а магнитосопротивление достигает максимальных значений при температуре $T \approx 50$ К (рис. 5, вставка). При этой температуре появляется аномальное увеличение намагниченности (рис. 3).

Известно, что многие полуметаллы на основе 3d элементов характеризуются большой спиновой поляризацией носителей заряда. Это приводит к низкополевому межгранульному туннельному магниторезистивному эффекту. Наиболее ярко он выражен в образцах, полученных методом холодного прессования [16]. Поэтому мы размолили образец $x = 0.5$ ($M_s \approx 1.7 \mu_B/\text{Co}$, $T_C = 170$ К), а затем спрессовали его под давлением 4 ГПа. Если исходный образец показывал металлический тип проводимости, то холодно прессованный — полупроводниковый и небольшой магниторези-

стивный эффект: 16% при температуре 5 К и в магнитном поле 14 Тл (рис. 6).

Полевой гистерезис магнитосопротивления частично обусловлен высокой магнитной анизотропией, так как максимумы на полевой зависимости магнитосопротивления в небольших полях совпадают с коэрцитивной силой H_C . В больших полях возможен переход антиферромагнитных кластеров в ферромагнитное состояние, так как измеренный нами образец является магнитно неоднородным: он имеет $M_s = 1.7 \mu_B/\text{Co}$ вместо $1.9 \mu_B/\text{Co}$ для образца со стехиометрическим содержанием кислорода [17]. В манганитах также возможен магниторезистивный эффект за счет перехода антиферромагнитных кластеров в ферромагнитное состояние [18]. Туннельного магниторезистивного эффекта обнаружено не было, так как для туннельного магниторезистивного эффекта характерно сначала резкое возрастание магнитосопротивления, а затем, с набором поля, резкое замедление роста магнитосопротивления [16]. Это означает, что носители заряда имеют преимущественно $2p(\text{O})$ характер орбитальной гибридизации и слабо поляризованы по спину.

Для того чтобы определить причины возникновения ферромагнитного и антиферромагнитного состояния в замещенных щелочноземельными ионами кобальтатах, необходимо понять причину появления ферромагнетизма в стехиометрическом LaCoO_3 . Известно, что ион Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии может быть анизотропен, тогда как в высокоспиновом состо-

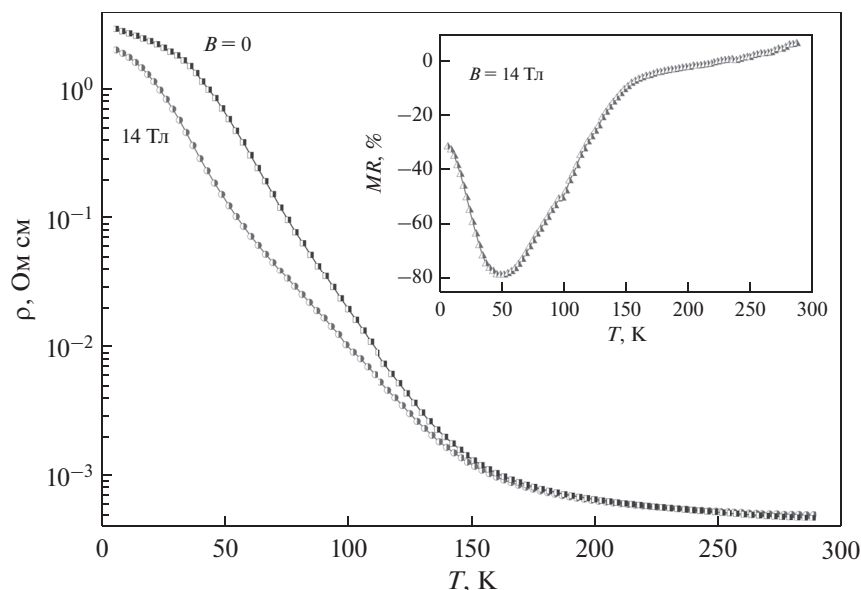


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления и магнитосопротивления (вставка) состава $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$.

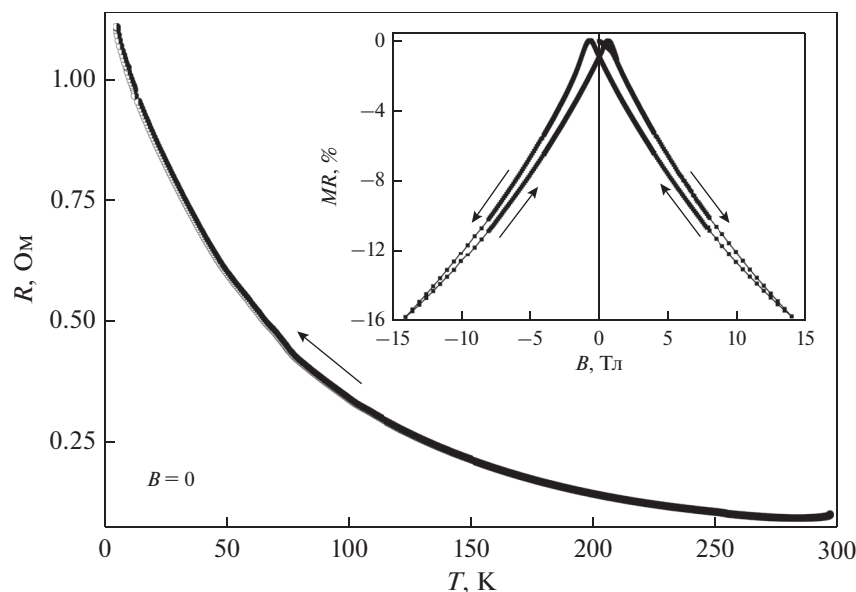


Рис. 6. Температурная зависимость электросопротивления прессованного образца $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$. На вставке показана полевая зависимость магнитосопротивления при 5 К.

янии — изотропен. Так как напряжения сжатия и растяжения в эпитаксиальных пленках приводят к появлению ферромагнетизма независимо от знака изменения объема элементарной ячейки [6], то можно предположить, что ионы кобальта находятся в ян-теллеровски активном промежуточном спиновом состоянии вследствие искажения октаэдров. Это утверждение согласуется с тем фактом, что обменные взаимодействия между

ионами кобальта в высокоспиновом состоянии являются очень сильными антиферромагнитными. Так, например, температура Нееля $\text{SrCoO}_{2.5}$ с ионами Co^{3+} в HS состоянии достигает 540 К [19]. Правила Гуденафа утверждают, что обменные взаимодействия $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ должны быть сильными антиферромагнитными [19]. Каскад метамгнитных переходов по полю, обнаруженных в работе [8], может быть обусловлен кри-

сталлоструктурными неоднородностями, в связи с чем превращения происходят в разных полях. Однако реализуется ферромагнитное состояние, похожее на то, которое наблюдается в эпитаксиальных пленках, поскольку намагниченность кристалла в поле 140 Тл и намагниченность ($M_s \approx 0.9 \mu_B/\text{Co}$) в пленках совпадают. Более того, метамгнитный переход [8] практически исчезает выше 40 К, где термически возбуждаются ионы Co^{3+} из LS в HS -состояние. Анизотропия формы при метамгнитном переходе может меняться слабо, потому что происходит компенсация напряжений путем появления нанометровых страйпов.

При такой интерпретации можно понять, почему так сильно разнятся магнитные свойства слабо легированных кобальтитов в зависимости от ионного радиуса щелочноземельного иона. Ионные радиусы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} равны 1.61, 1.44 и 1.34 Å соответственно [21]. Других окислительных состояний щелочноземельных ионов, кроме $2+$, в кобальтитах не наблюдали. Составы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ уже при $x = 0.1$ проявляют ферромагнитные свойства, но их магнитосопротивление мало [22]. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, содержащие значительно большие ионы Sr^{2+} , становятся ферромагнитными только при $x \approx 0.2$ [12]. При более низком содержании стронция реализуются как ферромагнитные, так и антиферромагнитные кластеры [12]. Антиферромагнитные кластеры под действием поля переходят в более проводящие ферромагнитные. При этом наблюдается довольно большой магниторезистивный эффект.

Наибольший магниторезистивный эффект обнаружен нами в слабо легированных ионами бария стехиометрических кобальтитах, которые являются преимущественно антиферромагнитными за счет большого иона Ba^{2+} и, соответственно, большого объема элементарной ячейки. Здесь под действием поля происходит переход антиферромагнетик—ферромагнетик, который приводит к колоссальному магниторезистивному эффекту. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Co^{4+} происходит возрастание ковалентной составляющей химической связи, что стабилизирует коллективное промежуточное спиновое состояние ионов $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Обменные взаимодействия между ионами кобальта в промежуточном спиновом состоянии ферромагнитны вплоть до $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$ и $\text{SrFe}^{4+}_{0.5}\text{Co}^{4+}_{0.5}\text{O}_3$, где ионы железа в IS -состоянии также характеризуются наличием одного e_g электрона [10, 11]. Отклонение от стехиометрии по кислороду ведет к ослаблению ковалентной составляющей химической связи и к тенденции стабилизации смешанного LS/HS -состояния ионов кобальта. В составе $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{2.85}$ ниже 160 К начинается образование ферромагнитных (IS) и антиферромагнитных (HS) кластеров, од-

нако антиферромагнетизм перевешивает вследствие спинового кроссовера из IS в LS/HS -состояние. Этот кроссовер имеет сходные черты по поведению намагниченности с исходным LaCoO_3 [3]. Спиновый кроссовер компенсирует естественное тепловое расширение решетки, что находится в согласии с тем, что антиферромагнитная фаза является комбинацией LS и HS -состояний ионов кобальта. Переход из IS состояния в HS/LS -состояние сопровождается ростом сопротивления (рис. 3). Для реализации ферромагнитного состояния не хватает величины ковалентной составляющей химической связи и большого объема элементарной ячейки, стабилизирующего HS -состояние ионов кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований и анализа литературных данных установлено:

1. Эффект смешанной валентности ионов кобальта не является главной причиной для реализации ферромагнитного состояния в кобальтитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (A — щелочноземельный ион).

2. Ферромагнитное состояние кобальтитов реализуется на базе ионов $\text{Co}(\text{Fe}^{4+})$ в промежуточном спиновом состоянии. Сверхобменные взаимодействия $\text{Co}^{3+}(IS) - \text{O} - \text{Co}^{3+}(IS)$, $\text{Co}^{3+}(IS) - \text{O} - \text{Co}^{4+}(IS)$ и $\text{Co}^{4+}(IS) - \text{O} - \text{Fe}^{4+}(IS)$ являются положительными.

3. Антиферромагнитное состояние кобальтитов обусловлено смесью ионов LS/HS . Сверхобменное взаимодействие $\text{Co}(HS) - \text{O} - \text{Co}(HS)$ является сильным антиферромагнитным, что наблюдали в ряде составов [19] и хорошо согласуется с правилами Гуденафа [20].

4. Как температурный, так и индуцированный полем переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние происходит постепенно и имеет характер спинового кроссовера.

5. Колоссальное магнитосопротивление кобальтитов обусловлено спиновым кроссовером из антиферромагнитного состояния (преимущественно LS/HS) в ферромагнитное (преимущественно IS) под действием магнитного поля.

6. Туннельного магниторезистивного эффекта в прессованных порошках кобальтитов не обнаружено. Это может быть связано с тем, что носители заряда имеют преимущественно $2p(\text{O})$ характер орбитальной гибридизации и слабо поляризованы по спине.

Работа поддержана Белорусским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф18Р-119). В.А. Хомченко благодарит FCT (Португалия) за финансовую поддержку (проекты UID/FIS/04564/2016 и IF/00819/2014/CP1223/CT0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Еремин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтатах // УФН. 2009. Т. 179. № 8. С. 837–860.
2. Raveau B., Seikh M.M. Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. 344 p.
3. Podlesnyak A., Streule S., Mesot J., Medarde M., Pomjakushina E., Conder K., Tanaka A., Haverkort M.W., Khomskii D.I. Spin-State Transition in LaCoO_3 : Direct Neutron Spectroscopic Evidence of Excited Magnetic States // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 24. P. 247208-1–247208-4.
4. Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. Spin State Transition in LaCoO_3 Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 17. P. 176405-1–176405-4.
5. Raccah P.M., Goodenough J.B. First-Order Localized-Electron $\rightleftharpoons$ Collective-Electron Transition in LaCoO_3 // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 3 P. 932–943.
6. Gupta K., Mahadevan P. Strain-driven magnetism in LaCoO_3 thin films // Phys. Rev. B 2009. V. 79. № 2. P. 020406-1–020406-4.
7. Harada A., Taniyama T., Takeuchi Y., Sato T., Kyômen T., Itoh M. Ferromagnetism at the surface of a LaCoO_3 single crystal observed using scanning SQUID microscopy // Phys. Rev. B 2007. V. 75. № 18. P. 184426-1–184426-5.
8. Altarawneh M.M., Chern G.-W., Harrison N., Batista C.D., Uchida A., Jaime M., Rickel D.G., Crooker S.A., Mielke C.H., Betts J.B., Mitchell J.F., Hoch M.J.R. Cascade of Magnetic Field Induced Spin Transitions in LaCoO_3 // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 3. P. 037201-1–037201-5.
9. Rotter M., Wang Z.-S., Boothroyd A.T., Prabhakaran D., Tanaka A., Doerr M. Mechanism of spin crossover in LaCoO_3 resolved by shape magnetostriiction in pulsed magnetic fields // Scientific Reports 2014. V. 4. P. 7003-1–7003-4.
10. Long Y., Kaneko Y., Ishiwata Sh., Taguchi Y., Tokura Y. // Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties // J. Phys.: Condens. Matter 2011. V. 23. № 24. P. 245601-1–245601-6.
11. Long Y.W., Kaneko Y., Ishiwata S., Tokunaga Y., Matsuda T., Wadati H., Tanaka Y., Shin S., Tokura Y., Taguchi Y. Evolution of magnetic phases in single crystals of $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ solid solution // Phys. Rev. B 2012. V. 86. № 6. P. 064436-1–064436-8.
12. Wu J., Leighton C. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 17. P. 174408-1–174408-16.
13. Tong P., Yu J., Huang Q., Yamada K., Louca D. Possible Link of a Structurally Driven Spin Flip Transition and the Insulator-Metal Transition in the Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. № 15. P. 156407-1–156407-4.
14. Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis // Mater. Sci. Forum. 2002. V. 378–381. P. 118–123.
15. Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V., Sikolenko V., Efimov V., Cervellino A., Raveau B. The ferromagnetic and antiferromagnetic phases in anion deficient $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cobaltites // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. № 5. P. 013916-1–013916-8.
16. Manoharan S.S., Elephant D., Reiss G., Goodenough J.B. Extrinsic giant magnetoresistance in chromium (IV) oxide, CrO_2 // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 8. P. 984–986.
17. Fauth F., Suard E., Caignaert V. Intermediate spin state of Co^{3+} and Co^{4+} ions in $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ evidenced by Jahn-Teller distortions // Phys. Rev. B 2001. V. 65. № 6. P. 060401-1–060401-4.
18. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Терешко Н.В., Си-коленко В., Schorr S. Магнитная структура и магнитотранспортные свойства $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 334–341.
19. Muñoz A., de la Calle C., Alonso J.A., Botta P.M., Pardo V., Baldomir D., Rivas J. Crystallographic and magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations // Phys. Rev. B 2008. V. 78. № 5. P. 054404-1–054404-8.
20. Goodenough J.B., Zhou J.S. Transport Properties // Struct. Bond. 2001. V. 98. P. 17–114.
21. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. A32. 751–767.
22. Phelan D., Louca D., Kamazawa K., Hundley M.F., Yamada K. Influence of the ionic size on the evolution of local Jahn-Teller distortions in cobaltites // Phys. Rev. B 2007. V. 76. № 10. P. 104111-1–104111-12.