

## Условие большого магниторезистивного эффекта в кобальтатах со структурой перовскита

И.О. Троянчук<sup>1</sup>, М.В. Бушинский<sup>1</sup>, В.М. Добрянский<sup>2</sup>, А.В. Никитин<sup>1</sup>, Л.С. Лобановский<sup>1</sup>,  
В.В. Еременко<sup>3</sup>, В.А. Сиренко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, 220023, Беларусь

<sup>3</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: eremenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 9 июля 2013 г.

Проведено исследование магнитных и магнитотранспортных свойств анион-дефицитных перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Показано, что при уменьшении содержания кислорода происходит постепенный переход от металлической к полупроводниковой проводимости и от ферромагнетизма к антиферромагнетизму. Магнитосопротивление максимально при низкой температуре вблизи концентрационной границы магнитного фазового превращения. Большая величина магнитосопротивления объясняется иницированием магнитным полем перехода в более проводящую ферромагнитную фазу, который происходит одновременно с изменением спинового состояния ионов кобальта.

Проведено дослідження магнітних та магнітотранспортних властивостей аніон-дефіцитних перовскитів  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Показано, що зменшення вмісту кисню призводить до поступового переходу від металеві до напівпровідникової провідності та від ферромагнетизму до антиферромагнетизму. Магнітоопір є максимальним при низькій температурі поблизу концентраційної межі фазового перетворення. Велике значення магнітоопору пояснюється ініціацією магнітним полем переходу в більш провідну ферромагнітну фазу, що має місце одночасово зі зміною спінового стану іонів кобальту.

PACS: **75.30.-m** Характерные свойства магнитоупорядоченных материалов;  
75.47.Lx Магнитные оксиды.

Ключевые слова: антиферромагнетик, кислородные вакансии, магниторезистивный эффект, перовскит.

### 1. Введение

Кобальтиты со структурой типа перовскита представляют значительный интерес, так как они являются перспективными материалами для различных технологических применений и проявляют большое разнообразие фазовых превращений, обусловленное реализацией различных спиновых состояний ионов кобальта [1]. Установлено, что в системе твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  вблизи  $x \approx 0,18$  происходит формирование металлического ферромагнитного состояния, тогда как при меньших концентрациях стронция реализуется состояние типа спинового стекла и обнаружен гигантский магниторезистивный эффект [2]. Однако в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , незначительно допированном ионами бария ( $x \sim 0,2$ ), выявлены диэлектрическая антиферромагнитная и полупроводниковая ферромагнитная фазы,

которые при увеличении содержания бария переходят в металлическое ферромагнитное состояние [3]. Большая величина магниторезистивного эффекта при низких температурах в составах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x \sim 0,15$ ) была приписана фазовому расслоению на ферромагнитные металлические и парамагнитные диэлектрические кластеры [4]. Вблизи точки Кюри магнитосопротивление незначительно, так как парамагнитная фаза является проводящей [5–7].

Бликие к стехиометрическому содержанию кислорода  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ , несмотря на схожесть магнитных свойств, проявляют различные магнитотранспортные свойства. Оба эти соединения являются ферромагнетиками с  $T_C \sim 250$  и  $180$  К соответственно.  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  проявляет металлический характер проводимости в парамагнитной и магнито-

упорядоченной фазе, однако  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$  ниже точки Кюри при  $T_M \sim 140$  К переходит из металлического в слабовыраженное полупроводниковое состояние [5,6]. Вблизи перехода обнаружено тетрагональное структурное искажение [5,6].  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$  проявляет значительный магниторезистивный эффект при низких температурах [5,6], тогда как в  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  магниторезистивный эффект при низких температурах практически отсутствует [7]. Отметим, что дефицит кислорода в  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  ведет к макроскопическому фазовому расслоению на ферромагнитную и антиферромагнитную фазы при температуре близкой к 150 К [7]. Эта температура близка к температуре наблюдаемого перехода металл–диэлектрик в  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ . Замещение ионов кобальта на ионы железа в  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  приводит к резкому увеличению магниторезистивного эффекта и постепенному переходу из ферромагнитного состояния в диэлектрическое антиферромагнитное [8].

Для того чтобы понять причины большого магниторезистивного эффекта в кобальтатах со структурой перовскита мы провели исследования свойств системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в широком диапазоне содержания ионов бария и кислорода. В настоящей работе показано, что изменение спинового состояния ионов кобальта под действием магнитного поля является общей причиной большого магнитосопротивления кобальтитов со структурой перовскита. Эффект проявляется вблизи критической концентрации ионов кислорода (щелочноземельного металла), при которой ферромагнитное состояние становится неустойчивым и начинают формироваться антиферромагнитные или парамагнитные кластеры в спиновом состоянии ионов кобальта, отличном от ферромагнитной фазы.

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0,15 < x < 0,6$ ) приготовлены по стандартной керамической технологии на воздухе при 1180–1250 °С и охлаждены со скоростью 100 °С/ч. Некоторые составы были отожжены на воздухе при температуре 700–400 °С в течение 2 дней. Охлаждение с малой скоростью или отжиг способствуют повышению содержания кислорода в образце. Состав  $x = 0,5$  был сильно восстановлен в откачанной кварцевой ампуле в присутствии кислородного геттера из металлического тантала. Содержание кислорода определено по потере массы после разложения образцов до простых оксидов и металлического кобальта, а также из нейтронографических исследований (точность  $\pm 0,03$ ). Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил посторонних фаз. Нейтронографические измерения проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 (BENSC, Hahn-Meitner Institute, Berlin). Уточнение структуры проведено по методу Ритвельда с использованием па-

кета программ FullProf. Измерения намагниченности и электропроводности в магнитных полях до 14 Тл выполнено на универсальной установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

## 3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что все составы, полученные на воздухе, кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются при комнатной температуре ромбоэдрической ( $x < 0,4$ ; пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) или кубической элементарной ( $x > 0,4$ ; пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) ячейками. С увеличением концентрации бария наблюдалось увеличение объема элементарной ячейки. Это может быть связано не только с замещением лантана на барий, но также с увеличением концентрации вакансий по кислороду. Особенно сильное отклонение от стехиометрии по кислороду обнаружено в составах с большим содержанием бария ( $x > 0,5$ ). Согласно нейтронографическим исследованиям, составы  $x = 0,56$  и  $0,6$ , охлажденные со скоростью 100 °С/ч, имели дефицит по кислороду равный  $\delta = 0,08$  и  $0,12$ . Состав с относительно малым содержанием бария  $x = 0,18$  характеризовался значительно меньшим недостатком кислорода —  $\delta = 0,03$ .

Нейтронографические исследования показали, что быстро охлажденный состав  $x = 0,18$  является антиферромагнетиком с волновым вектором  $(0, 1/2, 1/2)$ . Температура магнитного упорядочения близка к 100 К, и магнитный момент при 2 К равен  $1,2 \mu_B$ . Составы  $x = 0,22$  и  $x = 0,5$  — ферромагнитные, с температурами магнитного упорядочения близкими к 170 К. Магнитный момент равен  $1,65$  и  $1,8 \mu_B$ . При дальнейшем увеличении концентрации бария ( $x > 0,5$ ) происходит резкое уменьшение ферромагнитной компоненты. Нейтронографические исследования составов  $x = 0,56$  и  $0,6$  выявили антиферромагнитное упорядочение. В обоих случаях волновой вектор равен  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , что указывает на  $G$ -тип магнитного порядка (все магнитные связи являются антиферромагнитными). Антиферромагнитное упорядочение в составе  $x = 0,6$  происходит при температуре несколько большей, чем комнатная, и при 2 К магнитный момент равен  $1,8 \mu_B$ . Восстановленный в кварцевой ампуле состав  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,65}$  также является антиферромагнитным с магнитной структурой  $G$ -типа и точкой Нееля 330 К.

На рис. 1 приведены зависимости намагниченности от магнитного поля неотожженного и отожженного образцов состава  $x = 0,18$ . Видно, что спонтанная намагниченность неотожженного состава незначительна, однако внешнее магнитное поле вызывает в образце фазовое превращение, которое сопровождается ростом намагниченности и гистерезисом по полю. Так как намагниченность в поле не насыщается, то можно заключить, что величина поля в 14 Тл недостаточна для за-

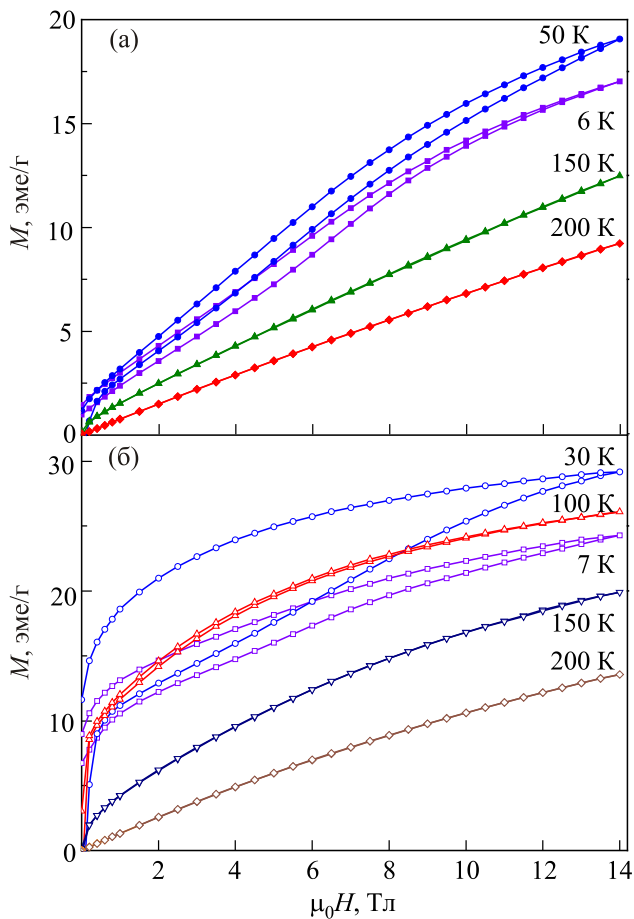


Рис. 1. Зависимости намагниченности от магнитного поля неотожженного (а) и отоженного (б) образцов состава  $x = 0,18$ .

вершения фазового превращения. Спонтанная намагниченность становится заметно больше в отоженном образце. Внешнее магнитное поле в этом образце также вызывает метамагнитное фазовое превращение в ферромагнитное состояние, причем намагниченность в поле при 50 К больше, чем при 5 К. Это свидетельствует о том, что ферромагнитная фаза становится более стабильной при повышении температуры и увеличении содержания кислорода. Температурная зависимость электропроводности и магнитосопротивления отоженного образца представлена на рис. 2. Вблизи точки Кюри наблюдается излом электропроводности. Внешнее магнитное поле резко увеличивает электропроводность, причем чем ниже температура, тем более ярко проявляется эффект. После охлаждения в поле 14 Тл магнитосопротивление, определенное как  $MR = \{R(H) - R(0)/R(H)\} \cdot 100\%$ , достигает 6000%. При увеличении содержания бария выше  $x = 0,2$  стабилизируется ферромагнитное металлическое состояние и магнитосопротивление резко уменьшается, однако вновь увеличивается в составах с большим содержанием бария ( $x > 0,5$ ), где ферромагнитное состояние опять дестабилизируется.

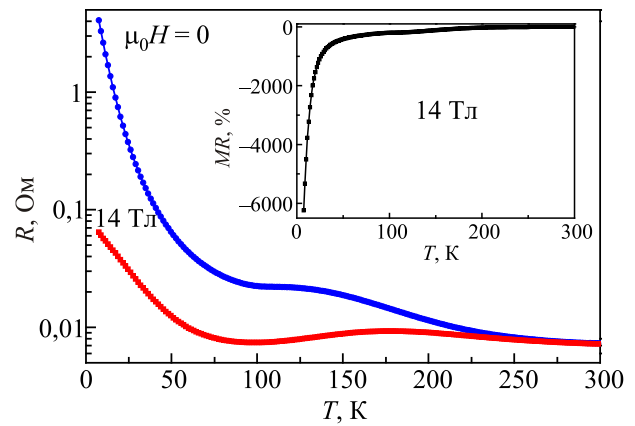


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (без поля и в поле 14 Тл) и магнитосопротивления (вставка) отоженного состава  $x = 0,18$ .

Спонтанная намагниченность составов с  $x > 0,5$  охлажденных со скоростью 100 °С/ч, значительно меньше, чем состава  $x = 0,5$ , полученного в таких же условиях (рис. 3) Нелинейная зависимость намагниченности в больших полях может быть связана с наличием антиферромагнитной фазы, как это установлено из нейтронографических исследований состава  $x = 0,56$ . Магнитный момент на одну формульную единицу, оцененный из магнитных измерений, равен 1,75  $\mu_B$  ( $x = 0,5$ ) и 1,2  $\mu_B$  ( $x = 0,51$ ). Величина спонтанного магнитного момента состава  $x = 0,5$  находится в соответствии с данными, полученными методом нейтронографии, для ферромагнетиков  $La_{0,5}A_{0,5}CoO_3$  ( $A = Ba, Sr$ ) [1–5]. Зависимость намагниченности от поля для состава  $x = 0,52$  типична для магнетиков, находящихся в смешанном магнитном состоянии. По-видимому, дальний ферромагнитный порядок в образце с  $x = 0,52$  разрушен вследствие конкуренции с антиферромагнитными взаимодействиями. Ферромагнитная компонента резко возрастает в ото-

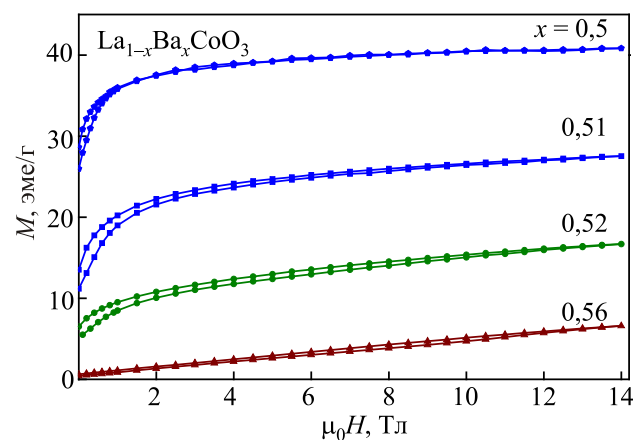


Рис. 3. Зависимости намагниченности от магнитного поля при температуре 5 К, измеренные после охлаждения в поле 1 Тл.

женных составах. Поэтому можно заключить, что антиферромагнитное состояние стабилизируется не только возрастанием объема элементарной ячейки при увеличении концентрации бария, но и вакансиями по кислороду.

Образец с  $x = 0,5$  является ферромагнетиком с точкой Кюри около 170 К. Более низкая температура Кюри по сравнению со стехиометрическим составом [5,6] обусловлена наличием вакансий по кислороду. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности составов  $x = 0,52$  и  $0,54$ , измеренные в режиме охлаждения образца. Температурная зависимость намагниченности для этих составов имеет аномальный вид — с ростом температуры происходит увеличение намагниченности. Такое поведение может свидетельствовать о переходе при понижении температуры части образца из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Результаты нейтронографических исследований соответствуют этому предположению. Состав  $x = 0,5$  выше 150 К проявляет температурную зависимость электропроводности, типичную для металлов [6]. Ниже 150 К сопротивление увеличивается при понижении температуры, как у полупроводников. На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного сопротивления составов  $x = 0,52$  и  $0,54$ . В этих составах вблизи температуры магнитного упорядочения наблюдалось резкое возрастание сопротивления, что свиде-

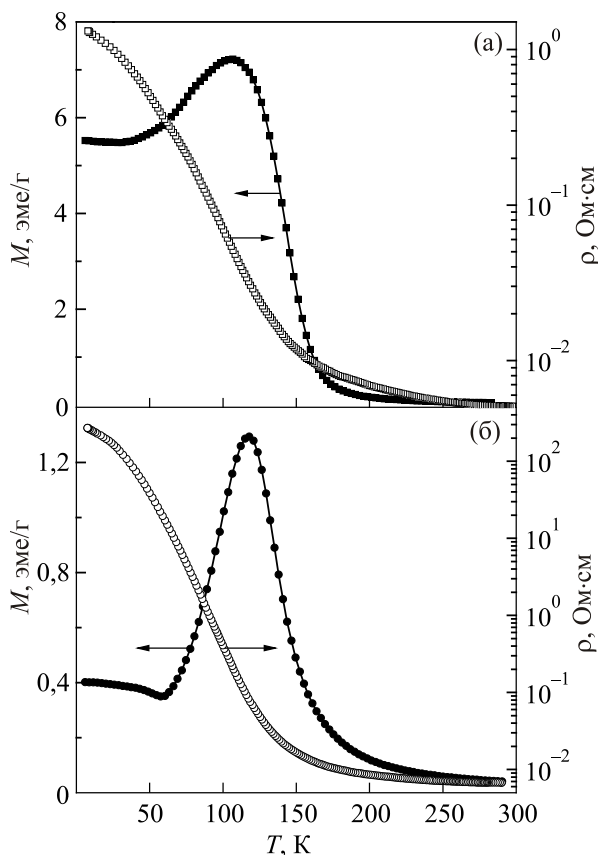


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности и удельного сопротивления образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$   $x = 0,52$  (а) и  $x = 0,54$  (б).

тельствует о сильной связи между магнетизмом и проводимостью. Парамагнитная фаза также полупроводниковая, однако энергия активации носителей заряда значительно меньше, чем в магнитоупорядоченной фазе.

Магнитосопротивление во всех составах плавно увеличивалось при понижении температуры. В больших полях наблюдалась слабовыраженная тенденция к насыщению. С ростом содержания бария до  $x = 0,54$  магнитосопротивление значительно возрастало. При  $x = 0,54$  охлаждение во внешнем магнитном поле 14 Тл уменьшает электросопротивление почти на два порядка (рис. 4), однако при дальнейшем увеличении содержания бария магнитосопротивление уменьшалось. По-видимому, это связано со стабилизацией антиферромагнитной фазы. Значение удельного сопротивления после сброса поля при гелиевой температуре значительно меньше, чем при охлаждении без поля (рис. 5). Это означает, что ниже 30 К фазовое превращение частично необратимо. Отогрев выше температуры 30 К ведет к снятию эффекта магнитной предыстории (рис. 5). Следует отметить, что во всех исследованных кобальтатах не наблюдается низкополевого межгранульного туннельного магнитосопротивления, что указывает на слабую спиновую поляризацию носителей заряда и широкую зону проводимости.

Магниторезистивный эффект в слабодопированных кобальтатах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  был объяснен в модели магнитного фазового расслоения на проводящие ферромагнитные кластеры и диэлектрическую парамагнитную фазу по аналогии с искусственными магниторезистивными архитектурами [4]. Однако магниторезистивный эффект, обнаруженный в образцах  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , не может быть обусловлен подобным фазовым расслоением, так как образцы, проявляющие эффект гигантского магнитосопротивления, наряду с ферромагнитной фазой содержат антиферромагнитную фазу и во внешнем поле ведут себя как метамагнетики (рис. 1).

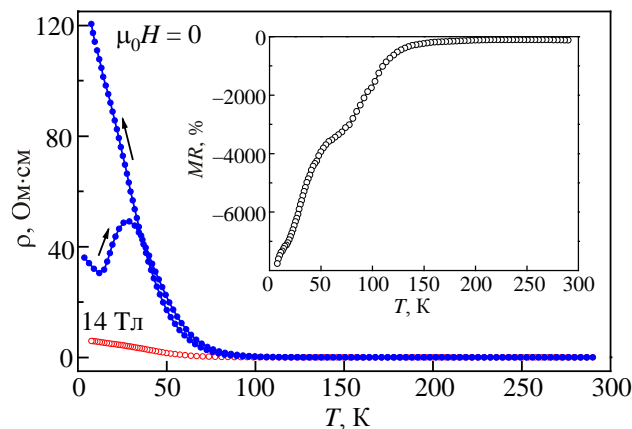


Рис. 5. Температурные зависимости магнитосопротивления (вставка) и удельного электросопротивления в поле (14 Тл) и без поля (при охлаждении и отогреве после сброса поля) образца  $x = 0,54$ .



Мы полагаем, что большое отрицательное магнитосопротивление, возникающее при низких температурах, связано с наличием в образцах антиферромагнитной фазы, в которой содержание вакансий по кислороду равно или незначительно больше, чем в ферромагнитной. Анион-дефицитный  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  структурно распадается на антиферромагнитную и ферромагнитную фазы при температуре ниже температуры магнитного упорядочения (150 К) [7]. По-видимому, макроскопическое структурное фазовое расслоение связано с тем, что ионы кобальта в ферромагнитной и антиферромагнитной фазах находятся в разных спиновых состояниях. Содержание антиферромагнитной фазы увеличивается при понижении температуры [7,8]. Температура, при которой происходит магнитное упорядочение в образцах, исследованных в настоящей работе, очень близка к 150 К (рис. 4). Возрастание удельного сопротивления при магнитном упорядочении (рис. 4) можно связать с тем, что антиферромагнитное упорядочение сопровождается переходом ионов кобальта из промежуточного спинового состояния (парамагнитная фаза) в смешанное низко/высокоспиновое состояние (антиферромагнитная фаза) [8]. При этом средний магнитный момент может слабо меняться, так как магнитный момент промежуточного спинового состояния близок к половине магнитного момента двух состояний: высокоспинового и низкоспинового. Это предположение согласуется с относительной близостью параметров кубической решетки антиферромагнитной и ферромагнитной фаз [7]. Обменные взаимодействия между ионами кобальта в высокоспиновом состоянии являются сильно антиферромагнитными, согласно правилам Гуденафа–Канамори [1]. Действительно, точка Нееля  $\text{SrCoO}_{2,5}$  приблизительно равна 600 К [1]. Отметим, что антиферромагнитная структура слабелегированных кобальтитов ( $x = 0,18$ ) состоит из ферромагнитных цепочек ионов кобальта, антиферромагнитно связанных между собой. Это означает, что не все обменные связи являются чисто антиферромагнитными.

Ферромагнитные кобальтиты являются материалами с отрицательным переносом заряда, т.е. орбитали кислорода и кобальта сильно гибридизованы [9,10]. В материалах с отрицательным переносом заряда замещение  $\text{La}^{3+}$  на щелочноземельные ионы приводит к появлению дырок в валентной зоне, образованной  $2p$ -орбиталями кислорода и  $3d$ -орбиталями кобальта. Поэтому окислительное состояние иона кобальта должно быть значительно меньше, чем расчетное для чисто ионной модели. Это согласуется с данными рентгеновской спектроскопии (XAS) системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [9], согласно которым при возрастании  $x$  от 0 до 0,5 окислительное состояние кобальта меняется очень слабо. По-видимому, антиферромагнитная фаза также является материалом с отрицательным переносом заряда. Поэтому ионы кобальта находятся в окислительном

состоянии, близком к  $3+$ . В материалах с отрицательным переносом заряда интеграл  $d$ - $p$ -переноса может стать больше ширины  $2p$ -зоны и тогда образуется диэлектрическая щель [1]. Перенос заряда осуществляется возбуждениями  $p$ - $p$ -типа [1]. В ферромагнитной фазе с промежуточным спиновым состоянием диэлектрическая щель должна быть значительно меньше или отсутствовать в связи с наличием только одного  $e_g$  электрона на большинстве ионов кобальта. Спиновый переход в анион-дефицитном  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  также ведет к макроскопическому структурному расслоению на ферромагнитную и парамагнитную фазы [11]. В этом случае антиферромагнитная фаза не образуется вследствие малого объема элементарной ячейки. Спиновый переход в  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$  сопровождается возбуждением части ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{Pr}^{4+}$ . Вероятно, промежуточное спиновое состояние стабилизируется дырками, которые аннигилируют при переходе  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{Pr}^{4+}$ .

Можно предположить, что большой магниторезистивный эффект, обнаруженный в составе  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CoO}_3$  [12], также связан с конкуренцией различных спиновых состояний ионов кобальта. Составы стронциевой серии имеют меньший объем элементарной ячейки. Поэтому антиферромагнитная фаза образуется при большем отклонении от стехиометрии по кислороду, чем в образцах бариевой серии. Однако в почти стехиометрическом составе  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CoO}_3$  происходит конкуренция между низкоспиновым и промежуточным спиновым состояниями ионов кобальта. Фаза в низкоспиновом состоянии является диэлектрической. Поэтому переход из низкоспинового диэлектрического в проводящее ферромагнитное состояние должен сопровождаться большим магниторезистивным эффектом. В кобальтите  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  была обнаружена огромная анизотропная магнострикция, которая соответствует тетрагональному искажению решетки [13]. Это явление было приписано индуцированным магнитным полем переходу из низкоспинового в промежуточное спиновое состояние. Действительно, тетрагональное искажение стабилизирует ферромагнитное состояние в эпитаксиально напряженных пленках  $\text{LaCoO}_3$  [14]. В результате тетрагонального искажения происходит расщепление  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -зон, которое благоприятствует заполнению нижней  $e_g$ -зоны, т.е. происходит стабилизация промежуточного спинового состояния и дестабилизация других спиновых состояний. Тетрагональное искажение должно увеличивать сопротивление. Поэтому магнитосопротивление состоит из положительной и отрицательной компонент. Положительная компонента доминирует в низких полях [8], когда тетрагональное искажение невелико. Увеличение тетрагонального искажения приводит к началу спинового перехода, и сопротивление уменьшается. Магнитосопротивление увеличивается при понижении температуры вследствие дестабилизации ферромагнитной фазы

при уменьшении температуры (рис. 1 и рис. 4). Очевидно, что при низких температурах термодинамические потенциалы фаз в разном спиновом состоянии близки.

В заключение отметим, что в настоящей работе исследован магниторезистивный эффект в магнитно-неоднородных твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Предложен механизм реализации большого магниторезистивного эффекта в кобальтитах, заключающийся в том, что магнитное поле переводит диэлектрические антиферромагнитную или парамагнитную фазы в значительно более проводящее ферромагнитное состояние. Переход происходит вследствие стабилизации во внешнем магнитном поле промежуточного спинового состояния ионов кобальта посредством индуцированного полем тетрагонального искажения решетки.

Работа поддержана белорусским фондом фундаментальных исследований (грант Ф13К-046) и украинским фондом фундаментальных исследований (грант Ф54/252-2013).

1. J.B. Goodenough and J.S. Zhou, *Structure and Bonding*, J.B. Goodenough (ed.), Springer, New York (2001).
2. J.Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
3. P. Tong, J. Yu, Q. Huang, K. Yamada, and D. Louca, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156407 (2011).
4. J. Wu, J.W. Lynn, C.J. Glinka, J. Burley, H. Zheng, J.F. Mitchell, and C. Leighton, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037201 (2005).
5. T. Nakajima, M. Ichihara, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1572 (2005).
6. F. Fauth, E. Suard, and V. Caignaert, *Phys. Rev. B* **65**, 060401(R) (2001).
7. I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Cervellino, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **112**, 013916 (2012).
8. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, A.V. Nikitin, L.S. Lobanovsky, A.M. Balagurov, V. Sikolenko, V. Efimov, and D.V. Sheptyakov, *J. Appl. Phys.* **113**, 053909 (2013).
9. Y. Jiang, F. Bridges, N. Sundaram, D.P. Belanger, I.E. Anderson, J.F. Mitchell, and H. Zheng, *Phys. Rev. B* **80**, 144423 (2009).

10. J. Kunes, V. Krapek, N. Parragh, G. Sangiovanni, A. Toschi, and A.V. Kozhevnikov, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 117206 (2012).
11. A. Chichev, M. Dlouhá, S. Vratislav, J. Hejtmánek, Z. Jirák, K. Kniížek, and M. Maryško, *Z. Kristallogr. Suppl.* **26**, 435 (2007).
12. J. Wu, J.W. Lynn, C.J. Glinka, J. Burley, H. Zheng, J.F. Mitchell, and C. Leighton, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037201 (2005).
13. M.R. Ibarra, R. Mahendiran, C. Marquina, B. Garcia-Landa, and J. Blasco, *Phys. Rev. B* **57**, R3217 (1998).
14. F. Rivadulla, Z. Bi, E. Bauer, B. Rivas-Murias, J.M. Vila-Funqueiriño, and Q. Jia, *Chem. Mater.* **25**, 55 (2013).

### The reason for a colossal magnetoresistance effect in perovskite cobaltites

I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V.M. Dobriansky, A.V. Nikitin, L.S. Lobanovsky, V.V. Eremenko, and V.A. Sirenko

The magnetic and magnetotransport properties of the anion deficient perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  were studied. A decrease of oxygen content is shown to be accompanied by a gradual metallic–semiconducting transition conductivity and a ferromagnetic–antiferromagnetic one. The highest magnetoresistance value is observed at low temperature near the concentration limit of the magnetic phase transition. The high magnetoresistance value is explained by the field-induced transition to a ferromagnetic phase with a higher conductivity, which occurs simultaneously with the change of spin state of the cobalt ions.

PACS: **75.30.-m** Intrinsic properties of magnetically ordered materials;  
**75.47.Lx** Magnetic oxides.

Keywords: antiferromagnet, oxygen vacancies, magnetoresistance effect, perovskite.