

Влияние эффекта «старения» на магнитные и транспортные свойства пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, полученных лазерным напылением

В. Г. Прохоров, Г. Г. Каминский

Институт металлофизики НАН Украины, пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: pvg@imp.kiev.ua

В. М. Ищук, И. Н. Чуканова

Институт монокристаллов НАН Украины, пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

Ю. П. Ли

Отделение физики, Университет Хонянг, Сеул, 133-791, Корея

К. В. Ким

Отделение физики, Университет Санмун, Асан, Чонгнам, 336-840, Корея

Статья поступила в редакцию 18 января 2001 г., после переработки 19 ноября 2001 г.

Проведены магнитные и транспортные исследования пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что длительное «старение» (до одного года) пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению содержания кислорода на величину $\delta \approx 0,08$. Образующийся дефицит кислорода сопровождается не только перераспределением заряда в разновалентных ионах кобальта, но также образованием топологического беспорядка в проводящем канале $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ благодаря накоплению кислородных вакансий. Наблюдаемый рост сопротивления при уменьшении температуры более точно описывается в рамках модели слабой локализации носителей, а не термоактивационным механизмом проводимости. Кроме обычного ферромагнитного превращения при $T_C \approx 240$ К, в «состаренной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ пленке обнаружено дополнительное превращение при $T_M \approx 50$ К, характерное для магнитных переходов в спиновых стеклах. Анализ температурного поведения удельного сопротивления пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$, находящихся в металлическом состоянии, показывает, что в дополнение к квадратичному члену, пропорциональному T^2 , в температурной зависимости сопротивления присутствует экспоненциальный член вида $\propto \exp(-T_0/T)$, связанный с появлением спиновой щели в проводящем канале при низких температурах.

Проведено магнітні і транспортні дослідження плівок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ та $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$, отриманих методом імпульсного лазерного осадження. Показано, що тривале «старіння» (до одного року) плівок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ призводить до зменшення кількості кисню на величину $\delta \approx 0,08$. Дефіцит кисню, що утворюється, супроводжується не тільки перерозподілом заряду у разновалентних іонах кобальту, але також утворенням топологічного безладдя у провідному каналі $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ завдяки нагромадженню кисневих вакансій. Спостерігаємий ріст опору при зменшенні температури точніше описується у рамках моделі слабкої локалізації носіїв, а не термоактиваційним механізмом провідності. Крім звичайного ферромагнітного перетворення при $T_C \approx 240$ К, у «постарілої» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ плівці виявлено додаткове перетворення при $T_M \approx 50$ К, характерне для магнітних переходів у спинових стеклах. Аналіз температурної поведінки питомого опору

пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ і $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$, що знаходяться у металевому стані, показує, що на додаток до квадратичного члена, пропорціонального T^2 , у температурній залежності опору існує експоненціальний член виду $\propto \exp(-T_0/T)$, пов'язаний з появою спінової щільності в провідному каналі при низьких температурах.

PACS: 71.30.+h, 72.20.-i, 75.50.Pr, 75.70.-i

1. Интерес к исследованию лантановых оксидов на основе кобальта ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) связан с высокой электрической и ионной проводимостью, что позволяет их использовать в качестве электродов для сегнетоэлектрических (Pb-Zr-Ti-O) конденсаторов вместо дорогостоящей платины, а также в других электрохимических устройствах [1,2]. Идеальное соединение $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (LSCO) имеет псевдокубическую перовскитную структуру (с постоянной кристаллической решетки $a \approx 0,3834$ нм) и металлическое поведение сопротивления в области низких температур [3,4]. Обнаруженное недавно большое отрицательное магнитосопротивление R_m в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ в области концентраций $0,15 < x \leq 0,4$ привлекло еще большее внимание к исследованию этих перовскитных систем [5–7]. С другой стороны, было показано, что температурная зависимость сопротивления эпитаксиальных пленок LSCO очень чувствительна к условиям их приготовления и последующей термической обработки. Например, при уменьшении давления кислорода в камере во время осаждения пленок наблюдается переход от металлического к полупроводниковому типу проводимости [8–11]. Несмотря на то что транспортные свойства пленок LSCO изучаются довольно давно, механизм проводимости в этих объектах продолжает оставаться дискуссионным.

В предлагаемой статье проведены исследования влияния длительного «старения» на магнитные и транспортные свойства пленок LSCO, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что дефицит кислорода, вызванный эффектом «старения», приводит к значительным изменениям магнитных и транспортных свойств пленок LSCO, которые не могут быть объяснены простым перераспределением заряда между ионами Co^{3+} и Co^{4+} . Наблюдаемые особенности в температурной зависимости сопротивления и намагниченности обсуждаются в рамках современных теоретических моделей.

2. Пленки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ приготовлены методом импульсного лазерного осаждения на монокристаллические подложки SrTiO_3 (STO) с рабочей плоскостью (001). Для напыления использовали Nd-YAG лазер с длиной волны

1064 нм, длительностью импульса 7,8–10,5 нс и энергией в импульсе 0,3–0,4 Дж/имп при частоте следования импульсов 12 Гц. Температура подложки при осаждении пленок составляла 850 °С. Давление кислорода в камере поддерживали на уровне 450 мТорр во время осаждения и 750 Торр при охлаждении пленок. Толщина полученных пленок была 200 нм. Рентгеновские дифрактограммы θ – 2θ получены на дифрактометре «Rigaku» с источником $\text{Cu-K}\alpha$ и угловым шагом сканирования 0,01°. Параметры кристаллической решетки определяли из линейной экстраполяции экспериментальных данных к значению $\cos^2 \theta / \sin \theta = 0$, что позволяло уменьшить влияние аппаратных ошибок. Сопротивление измеряли обычным четырехконтактным методом в интервале температур 4,2–300 К в магнитном поле до 5 Тл. Абсолютную величину удельного сопротивления ρ определяли по методу ван дер Пау. Кривые намагниченности пленок, охлажденных в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 100 Э (FC), приложенном параллельно поверхности пленки, получены с помощью Quantum Design СКВИД магнетометра в температурном интервале 4,2–300 К.

3. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы для «свеженанпыленной» (кривая 1) и «состаренной» на воздухе в течение года (кривая 2) пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$. Видно, что оба вида пленок имеют в основном с-осевую текстуру роста, которая характеризуется высокой интен-

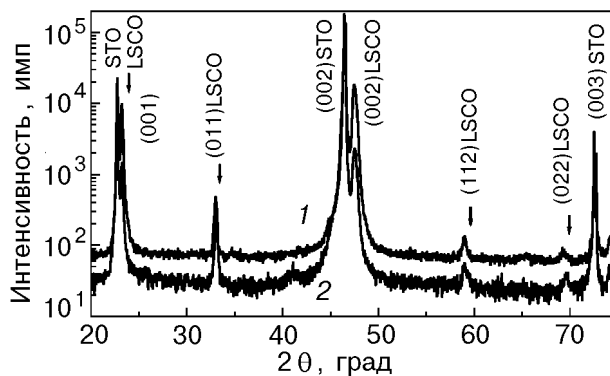


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные кривые θ – 2θ для «свеженанпыленной» (1) и «состаренной» (2) пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$.

сивностью пиков (001). Однако, кроме этого, в обеих пленках наблюдались рефлексы меньшей интенсивности: (011), (022) и (112). Проведенный анализ показывает, что как исходная, так и «состаренная» пленки имеют псевдокубическую кристаллическую решетку со следующими параметрами: $c \approx 0,3835$ нм («свеженапыленная» пленка) и $c \approx 0,3842$ нм («состаренная» пленка). Увеличение параметра решетки c в перовскитоподобном соединении $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, как правило, связывают с уменьшением содержания кислорода [12]. Основываясь на данных этой работы, можно предложить простую линейную зависимость между параметром кристаллической решетки c и концентрацией кислородных вакансий для области $0 < \delta < 0,4$: c [нм] = $c_{\delta=0}$ [нм] + $8,5 \cdot 10^{-3} \delta$, где c — это реальное значение параметра решетки и $c_{\delta=0}$ — значение параметра решетки для соединения со стехиометрическим составом по кислороду ($\delta = 0$). Полагая, что в нашем случае стехиометрическому составу соответствует «свеженапыленная» пленка, можно сделать вывод, что в «состаренном» образце $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ дефицит кислорода составляет $\delta \approx 0,08$. Таким образом, эффект длительного старения пленок LSCO заключается в потере кислорода примерно на величину $\delta \approx 0,08$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для «свеженапыленной» (3) и «состаренной» (1) пленок LSCO. Видно, что «свеженапыленная» пленка показывает металлический ход сопротивления во всем исследованном диапазоне температур, а величина сопротивления практически не зависит от приложенного магнитного поля (до 5 Тл) в пределах ошибки эксперимента. Напротив, зависимость $\rho(T)$ для «состаренной» пленки показывает явно выраженное немонокотное поведение с максимумом при $T_p \approx 240$ К и минимумом при $T \approx 140$ К. Приложение внешнего магнитного поля приводит к уменьшению сопротивления в районе максимума и сдвигу положения самого максимума в область более высоких температур. На вставке *a* показана температурная зависимость отрицательного магнитосопротивления для «состаренной» пленки LSCO, которое определялось как $R_m(\%) = 100\% [R(0) - R(H)]/R(0)$ и достигало величины $\approx 3,6\%$. Здесь $R(0)$ и $R(H)$ — сопротивления образцов без магнитного поля и в магнитном поле 5 Тл. Эффект отрицательного R_m уже наблюдался ранее на пленках LSCO данного состава. Однако величина R_m либо монотонно возрастала при понижении температуры [12], либо меняла свой знак [8]. В нашем случае за-

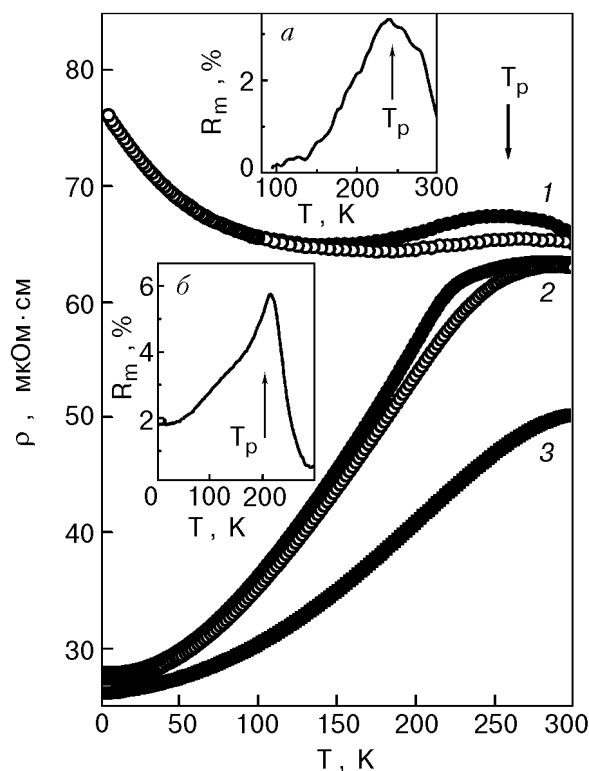
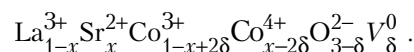


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ (1), $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (2) и $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (3), измеренные при нулевом магнитном поле (черные кружки) и в поле 5 Тл (белые кружки). Вставки показывают относительное магнитосопротивление R_m для «состаренной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ (а) и «свеженапыленной» $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (б) пленок в перпендикулярном магнитном поле 5 Тл.

висимость имеет форму четко выраженного пика, который обычно наблюдается в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{CoO}_3$ с меньшей концентрацией двухвалентных (Sr или Ca) ионов [13,14]. В этом нет ничего удивительного, если принять во внимание тот факт, что дефицит кислорода, образовавшийся в результате старения пленки, должен приводить к перераспределению валентности ионов кобальта.

Ионное (зарядовое) соотношение для соединения $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ с учетом кислородных вакансий (V_{δ}^0) может быть записано в следующем виде [15]:



Как было показано выше, степень дефицита кислорода в «состаренной» пленке по отношению к «свеженапыленной» составляет $\delta = 0,08$. Таким образом, реальное соотношение между ионами кобальта разной валентности $\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{4+}$ для «соста-

ренной» пленки будет не 0,5:0,5, а 0,66:0,34. Подобного соотношения разновалентных ионов кобальта можно достичь в пленках с оптимальным составом кислорода, уменьшая в них содержание ионов Sr^{2+} . Для проверки данного предположения при аналогичных режимах осаждения была получена пленка состава $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$, которая имела отношение $\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{4+}$ равное 0,65:0,35, т.е. близкое к отношению разновалентных ионов кобальта для «состаренной» пленки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$. Как показано на рис. 2 (кривая 2), пленка $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ во всем исследованном диапазоне температур демонстрирует металлический ход $\rho(T)$, в отличие от «состаренной» пленки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$, которая имеет заметный рост сопротивления при $T \leq 140$ К, несмотря на близкие значения соотношений ионов $\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{4+}$. Таким образом, можно сделать вывод, что рост сопротивления при понижении температуры, наблюдаемый в пленке $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ с дефицитом кислорода, определяется не уменьшением концентрации ионов Co^{4+} ниже порога протекания, а имеет иную физическую природу. На вставке б видно, что, во-первых, отрицательное R_m имеет пик при $T_p = 220$ К, величина которого больше, чем для пленки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ ($\approx 3,6\%$), во-вторых, R_m имеет ненулевое значение даже в области очень низких температур.

На рис. 3 видно, что ниже $T_p \approx 240$ К температурное поведение удельного сопротивления для «состаренной» пленки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ может быть с хорошей точностью описано следующим эмпирическим выражением:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^2 - \beta T^{-1/2}, \quad (1)$$

с подгоночными параметрами $\rho_0 = 72,7$ мкОм·см, $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4}$ мкОм·см·К⁻² и $\beta = 1,5$ мкОм·см·К^{-1/2}. Теоретическая кривая на рис. 3 показана сплошной линией. Квадратичный член в выражении (1) обычно соотносят с электрон-электронным (или бейберовским) механизмом рассеяния [16]. Отрицательный член $\beta T^{-1/2}$, который определяет рост сопротивления при уменьшении температуры, по своему виду напоминает квантовую поправку к проводимости электронов в рамках модели слабой локализации [17]. С другой стороны, наблюдаемый рост сопротивления в области низких температур не может быть описан в рамках термоактивационной или прыжковой моделей проводимости [11,18]. Пунктирная линия на рис. 3 соответствует выражению для температурной зависимости сопротивления, включающей моттовский член прыжковой проводимости $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^2 + \gamma \exp(T_0/T^{1/4})$, с подгоночными параметрами

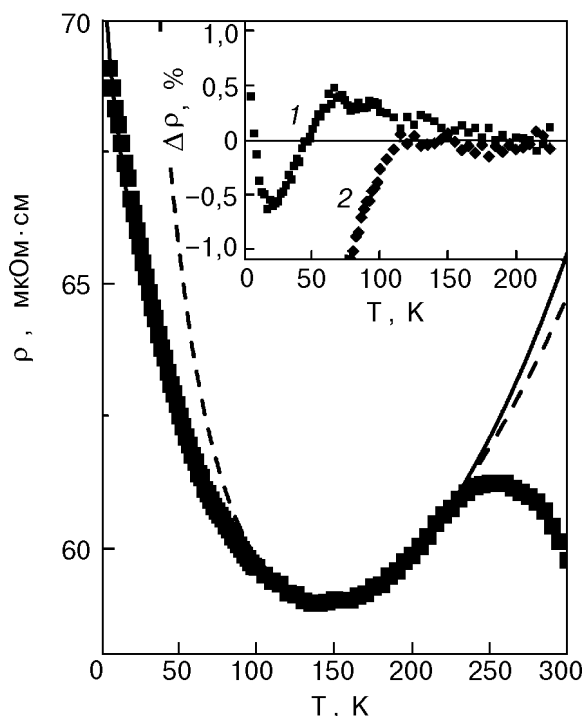


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ в нулевом магнитном поле. Сплошная и пунктирная линии соответствуют теоретическим кривым для модели слабой локализации и прыжковой проводимости. На вставке показана относительная разница между экспериментальными и расчетными данными для моделей слабой локализации (1) и прыжковой проводимости (2).

$\rho_0 = 47,9$ мкОм·см, $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-4}$ мкОм·см·К⁻², $\gamma = 0,8$ мкОм·см и $T_0 = 4500$ К. На рис. 3 (см. вставку) видно, что относительная разница между экспериментальными значениями сопротивления и теоретической кривой, полученной из выражения (1), не превышает $\pm 0,5\%$ во всем интервале температур (кривая 1), в то время как модель прыжковой проводимости даже с оптимальными значениями подгоночных параметров приводит к сильному отклонению $\rho(T)$ от экспериментальной зависимости при $T < 100$ К (кривая 2).

Хорошо известно, что любой тип беспорядка в проводящем канале (или зоне проводимости) может приводить к локализации электронов [19]. Будем предполагать, что кислородные вакансии вносят слабый беспорядок в проводящий канал «состаренной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ пленки. Подобный тип топологического беспорядка, во-первых, приводит к изменению электронного спектра, характерного для неупорядоченной ферми-жидкости, во-вторых, делает электронную систему

неустойчивой по отношению к переходу металл–изолятор [20]. Увеличение плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми является типичным для системы сильно коррелированных электронов вблизи перехода металл–изолятор и должно приводить к усилению роли электрон–электронного рассеяния в механизме проводимости таких материалов.

Проведем более подробный анализ выражения (1) на основе модели слабой локализации. Для вклада в сопротивление за счет электрон–электронного рассеяния носителей можно записать следующее выражение: $\rho_{ee}(T) \approx (mE_F/ne^2\hbar)(T/E_F)^2$, где m , n и e обозначают массу, концентрацию и заряд электрона, а E_F – энергию Ферми [21]. Квантовую поправку к проводимости электронов в рамках модели слабой локализации можно также привести к простому виду: $\rho_{WL}(T) \approx -(mE_F/ne^2\hbar)(T/E_F)^{1/2}$, если воспользоваться условием локализации электронов $l \approx \hbar/p_F$, где l – длина свободного пробега электрона, а p_F – фермиевский импульс [21]. Зная величины коэффициентов α и β в выражении (1), можно оценить порядок величины энергии Ферми. Полученное таким образом значение $E_F \approx 10^5$ К представляется вполне разумным для данного класса соединений [18]. Следовательно, можно заключить, что дефицит кислорода, сопровождающий «старение» LSCO пленок, приводит к возникновению беспорядка в канале проводимости и проявлению эффекта слабой локализации на температурных зависимостях сопротивления.

На рис. 4 приведены температурные зависимости нормированного сопротивления, $\Delta\rho_{\text{норм}}(T) =$

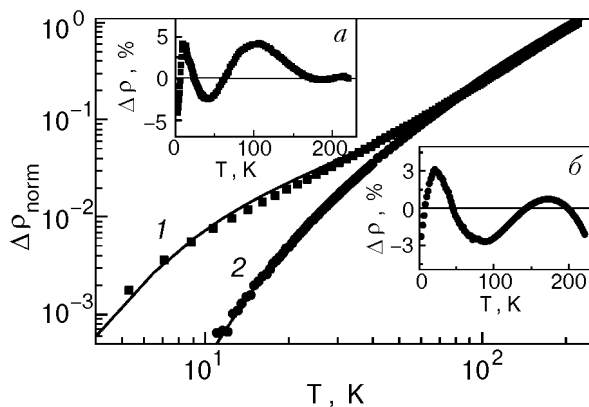


Рис. 4. Температурная зависимость нормированного сопротивления для «свеженанпыленных» пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (2). Сплошные линии соответствуют теоретическим кривым. Вставки a и b показывают относительную разницу между экспериментальными данными и теоретическими кривыми для пленок 1 и 2.

$= [\rho(T) - \rho_0] / (\rho_{250} - \rho_0)$, для «свеженанпыленных» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (2) пленок. Видно, что в области высоких температур ($T \geq 150$ К) обе экспериментальные кривые практически совпадают, но при понижении T их поведение начинает существенно различаться. Проведенный анализ показал, что в приближении одноканальной проводимости поведение $\Delta\rho_{\text{норм}}(T)$ для обеих пленок может быть описано эмпирическим выражением: $\Delta\rho_{\text{норм}}(T) = \alpha T^2 \exp(-T_0/T) + \beta \exp(-T_0/T)$ (сплошные линии) с подгоночными параметрами: $\alpha = 2 \cdot 10^{-5}$, $\beta = 0,05$ и $T_0 = 20$ К (для $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$) и $\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$, $\beta = 0,001$ и $T_0 = 25$ К (для $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$). Вставки a и b на рис. 4 показывают, что разница между экспериментальными и теоретическими кривыми не превышает $\pm 5\%$.

Существование экспоненциальных членов такого вида в температурной зависимости сопротивления зонных ферромагнетиков в металлическом состоянии уже предсказывалось раньше для объяснения поведения $\rho(T)$ редкоземельных металлов и сплавов [22–24]. При этом предполагалось либо возникновение энергетической щели в спектре спин–волновых возбуждений за счет сильной магнитной анизотропии, либо двукратное вырождение ядерных уровней за счет действия внутрикристаллического поля. Последнее предположение представляется наиболее вероятным для данного класса соединений, так как известно, что ионы Co^{3+} могут находиться в низкоспиновом ($t_{2g}^6 e_g^0$) и высокоспиновом ($t_{2g}^4 e_g^2$) состояниях, разделенных небольшой энергетической щелью [18]. Недавно было показано, что величина спиновой щели может определять низкотемпературное поведение сопротивления соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с низкой концентрацией ионов стронция ($x \leq 0,15$) [13]. Как известно, в этой области концентраций x данное соединение показывает полупроводниковый ход сопротивления $\rho(T)$, так как распадается на не связанные между собой ферромагнитные кластеры с металлической проводимостью в неметаллической матрице, объемная концентрация которых находится ниже порога протекания [25,26]. Проведенный нами анализ показывает (см. рис. 4), что спиновая щель может также проявляться на температурной зависимости сопротивления в сильно легированных стронцием $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ соединениях, находящихся в ферромагнитном (ФМ) металлическом состоянии. Стоит отметить, что полученные нами величины T_0 для состава $x = 0,35$ и $0,5$ хорошо согласуются со значениями спиновой щели, предсказанными для данного соединения [13].

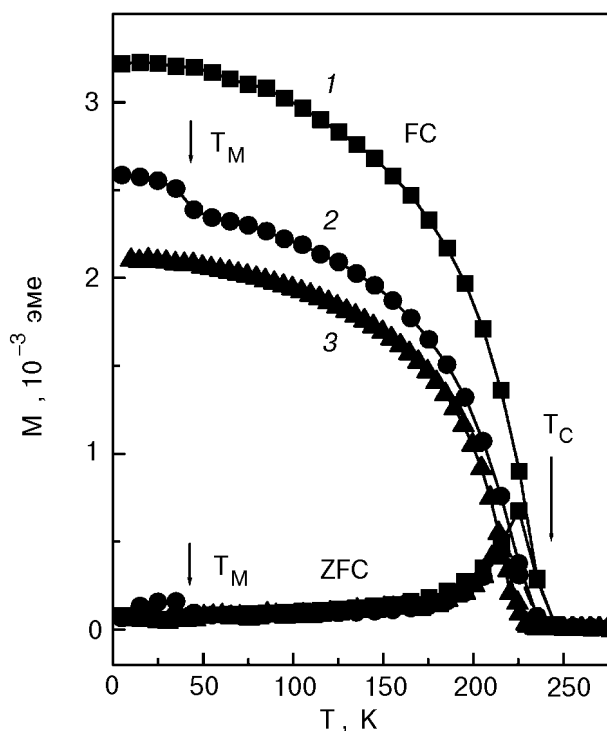


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности для «свеженанпыленной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (1), «состаренной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ (2) и «свеженанпыленной» $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (3) пленок, охлажденных без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC) 100 Э, приложенном параллельно поверхности.

На рис. 5 приведены температурные зависимости намагниченности (FC и ZFC) для трех исследованных пленок — «свеженанпыленной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (кривая 1), «состаренной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ (кривая 2) и «свеженанпыленной» $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (кривая 3). На графиках видно, что, во-первых, переход в ферромагнитное состояние для пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ происходит при $T_C \approx 250$ К, для $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ — $T_C \approx 240$ К и для $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ — $T_C \approx 230$ К, что совпадает с литературными данными [11,25]. Во-вторых, возникающий дефицит кислорода при старении LSCO пленки (кривая 2) или уменьшение концентрации стронция в пленке $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$ (кривая 3) в обоих случаях приводит к уменьшению величины магнитного момента при охлаждении образцов в магнитном поле $H = 100$ Э, а значит, к возможному уменьшению в них ФМ фазы. В-третьих, для «состаренной» $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ пленки с понижением температуры при $T_M \approx 50$ К наблюдается еще одно магнитное превращение, которое сопровождается небольшим увеличением магнитного момента образца. Следует отметить, что хотя общий харак-

тер температурного поведения дополнительного вклада в намагниченность для FC и ZFC состояний сохраняется таким же, как для основного перехода, однако больше напоминает магнитные превращения, наблюдаемые в спиновых стеклах, чем в однородных магнитных материалах. Например, рост магнитного момента для случая ZFC при увеличении температуры начинается задолго до температуры фазового перехода. Подобного типа зависимости $M(T)$ в области температур близких к $T_M \approx 50$ К наблюдались для данного соединения с очень низким содержанием стронция ($x = 0,06$), а T_M определялась как температура замерзания спинового стекла [25]. В-четвертых, слишком большая разница между FC и ZFC кривыми намагниченности $M(T)$ предполагает существенную неоднородность в распределении собственного магнитного момента в исследуемых пленках и подтверждает существование ФМ упорядоченных областей, разделенных матрицей из неупорядоченных спинов (состояние кластерного стекла) [25,26].

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Долговременное старение (один год) пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ приводит к потере кислорода на величину $\delta \approx 0,08$. Накопление кислородных вакансий обеспечивает не только перераспределение заряда между ионами кобальта разной валентности, но также формирует топологический беспорядок в проводящем канале цепочек Co–O–Co.

2. Наблюдаемый рост сопротивления при понижении температуры в пленках $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,92}$ с дефицитом кислорода определяется не термоактивационным механизмом проводимости, а обусловлен эффектом слабой локализации носителей из-за вносимого вакансиями беспорядка в расположение кислородных ионов.

3. Анализ температурного поведения $\rho(T)$ для пленок $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$, находящихся в металлическом состоянии, показывает, что в дополнение к квадратичному члену $\propto T^2$ в температурной зависимости сопротивления присутствует экспоненциальный член вида $\propto \exp(-T_0/T)$, связанный с появлением спиновой щели в проводящем канале при низких температурах.

1. J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi, and K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2082 (1989).
2. B. Yang, S. Aggarwal, A. M. Dhote, T. K. Song, R. Ramesh, and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 356 (1997).

3. Z. L. Wang and J. Zhang, *Phys. Rev.* **B54**, 1153 (1996).
4. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B54**, R11022 (1996).
5. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev.* **B56**, 1290 (1997).
6. M. R. Ibarra, R. Mahendiran, C. Marquina, B. Garcia-Landa, and J. Blasco, *Phys. Rev.* **B57**, R3217 (1998).
7. R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M. A. Senaris-Rodriguez, P. G. Radaelli, D. Fiorani, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B59**, 1068 (1999).
8. G. P. Luo, Y. S. Wang, S. Y. Chen, A. K. Heilman, C. L. Chen, C. W. Chu, Y. Liou, and N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1908 (2000).
9. J.-M. Liu and C. K. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1047 (1998).
10. S. Madhukar, A. Aggarwal, A. M. Dhote, R. Ramesh, A. Krishnan, D. Keeble, and E. Poindexter, *J. Appl. Phys.* **81**, 3543 (1997).
11. W. Wu, K. H. Wong, and C. L. Choy, *Thin Solid Films* **385**, 298 (2001).
12. J.-M. Liu and C. K. Ong, *J. Appl. Phys.* **84**, 5560 (1998).
13. V. Golovanov, L. Mihaly, and A. R. Moodenbaugh, *Phys. Rev.* **B53**, 8207 (1996).
14. A. V. Samoilov, G. Beach, C. C. Fu, and N.-C. Yeh, *J. Appl. Phys.* **83**, 6998 (1998).
15. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **19**, 120 (1953).
16. W. G. Baber, *Proc. Soc.* **A158**, 383 (1937).
17. B. L. Altshuler and A. G. Aronov, *Sov. Phys. JETP* **50**, 968 (1979).
18. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
19. J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1971).
20. T. R. Kirkpatrick and D. Belitz, in: *Electron Correlation in the Solid State*, N. H. March (ed.), Imperial College Press, London (1999), p. 297.
21. А. А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
22. A. R. Mackintosh, *Phys. Lett.* **4**, 140 (1963).
23. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
24. L. V. Meisel and P. J. Cote, *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, L321 (1977).
25. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994).
26. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
27. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, *Phys. Rev.* **B50**, 3025 (1995).

Influence of aging on magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ films, prepared by laser evaporation

V. G. Prokhorov, G. G. Kaminsky, V. M. Ishchuk, I. N. Chukanova, Y. P. Lee, and K. W. Kim

The magnetic and transport investigation of the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_3$ films prepared by laser pulse deposition are carried out. It is shown that the long term (up to one year) aging of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ results in a reduction of oxygen content by $\delta \approx 0.08$. The oxygen depletion is accompanied not only by the charge redistribution between the cobalt ions of different valency but by the topological disorder in the Co–O–Co conduction channel due to the accumulation of the oxygen vacancies. The increase of resistivity observed with decreasing temperature is described more precisely by the weak localization model than by the thermal activation mechanism of conductivity. In addition to the usual ferromagnetic transition at $T_C \approx 240$ K, the aged $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.92}$ film displays another transition at $T_M \approx 50$ K which is typical of the magnetic transitions in spin-glasses. The analysis of the $\rho(T)$ data for the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_3$ films in the ferromagnetic state shows that, apart from the usual square term $\propto T^2$ the temperature-dependent resistivity involves an exponential term $\propto \exp(-T_0/T)$ which is responsible for by the occurrence of a spin gap in the conduction channel at low temperatures.