

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ Co^{3+} В СЛОИСТОМ КОБАЛЬТИТЕ $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ–ИЗОЛЯТОР

*Н. И. Солин**, *С. В. Наумов*, *В. А. Казанцев*

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 19 июня 2019 г.,
после переработки 22 ноября 2019 г.
Принята к публикации 10 декабря 2019 г.,
после доработки 13 февраля 2020 г.

Предложена схема изменений спинового состояния ионов Co^{3+} вблизи перехода металл–изолятор в слоистом кобальтите $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. В металлической фазе спиновому состоянию ионов Co^{3+} соответствует смесь с примерно одинаковым соотношением $\text{HS}(t_{2g}^4 e_g^2, S = 2)$ - и $\text{LS}(t_{2g}^6 e_g^0, S = 0)$ -состояний. Переход в немагнитное состояние происходит вследствие переходов HS-состояния в LS-состояние в октаэдрах, и части LS-состояния в $\text{IS}(t_{2g}^5 e_g^1, S = 1)$ -состояние в пирамидах (вблизи $T_C \sim 280$ К). Предложенная схема согласуется с известными структурными данными кобальтитов $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Переход происходит в широкой области температур $T \approx M_M \pm 50$ К в согласии с данными линейного и объемного расширения. Исследования теплового расширения показывают сохранение LS/IS-состояния до $T = 80$ К.

DOI: 10.31857/S0044451020050089

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к упорядоченным слоистым оксидам кобальта $\text{R}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ вызван в значительной степени обнаружением колоссального магнитосопротивления (MR) в дырочных манганитах лантана [1, 2]. Хотя в них и не были обнаружены магниторезистивные свойства, сравнимые со свойствами дырочных манганитов, они привлекают большое внимание из-за их необычных магнитных, электрических свойств и фазовых переходов [3–15]. Движущей силой катионного упорядочения в перовскитах $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при $x = 0.5$ является значительное различие ионных радиусов редкоземельных ионов R^{3+} и Ba^{3+} , которое приводит к упорядочению катионов в виде чередования слоев с ионами редкоземельного R и щелочного металла Ba. Слоистые кобальтиты $\text{R}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ имеют кристаллическую структуру перовскита, в которой слои RO и BaO перемежаются слоями CoO_2 , расположенными перпендикулярно оси *c*. Вследствие слоистости они являются сильно анизотропными [3, 11]. В зависимости от содержания кислорода $0 \leq \delta \leq 1$ валент-

ное состояние кобальта меняется от Co^{2+} до Co^{4+} , ионы Co имеют разное окружение кислорода (октаэдры или пирамиды с квадратным основанием). В $\text{R}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ присутствуют только ионы Co^{3+} , которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид CoO_5 , а кислородные пирамиды и октаэдры, окружающие ионы Co^{3+} , упорядочены [2].

Особый интерес вызывают необычные электронные, магнитные и структурные переходы в $\text{R}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\delta \approx 0.5$. В них обнаружен ряд последовательных переходов: металл–изолятор (MI), парамагнитный (PM), ферромагнитный (FM), антиферромагнитный (AFM) [1–15]. В отличие от манганитов, переход MI в кобальтитах не связан с магнитным упорядочением, который, как и природа магнитосопротивления, является следствием магнитоактивного (антиферромагнитного) характера матрицы RMnO_3 в случае манганитов и слабомагнитного (парамагнитного) поведения RCoO_3 в случае кобальтитов. Колоссальному магнитосопротивлению благоприятствует существование FM-кластеров в AFM-матрице. В дырочных манганитах FM-кластеры связаны обменным взаимодействием с AFM-матрицей,

* E-mail: solin@imp.uran.ru

что приводит к увеличению размера кластеров и высокому магнитосопротивлению (MR) [16, 17]. Увеличение размера магнитных кластеров (поляронов) при понижении температуры или в магнитном поле объясняет необычные транспортные свойства слоистых манганитов: переход металл–неметалл и высокие значения MR [18]. В слабомагнитной матрице кобальтитов наблюдается только коалесценция (слипание) кластеров [19] и невысокие значения магнитосопротивления. Свойствами матриц определяются новые для слоистых оксидов кобальта явления — однонаправленная анизотропия электропроводности, обменное смещение [20, 21] и отсутствие обменного смещения в магниторезистивных дырочных манганитах.

Физика слоистых кобальтитов определяется сложным взаимодействием между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы [1–5, 22]. Переход MI сопровождается аномальными изменениями параметров решетки, среднего расстояния кобальт–кислород $d(\text{Co–O})$ в октаэдрах и пирамидах [4, 6, 12, 13] и эффективного парамагнитного момента μ_{eff} [1, 2], которые определяются изменениями спиновых состояний Co^{3+} . В зависимости от соотношений энергий внутриатомного обмена и кристаллического поля ионы Co^{3+} могут находиться в состояниях низкого, промежуточного или высокого спинов. Во многих кобальтитах разности энергий между спиновыми состояниями малы и легко преодолеваются изменениями температуры, приводящими к трансформации спинового состояния Co и к необычным структурным и фазовым переходам, в том числе переходам металл–изолятор [22].

В настоящее время нет единого мнения относительно спинового состояния Co^{3+} и происхождения перехода металл–изолятор в слоистых кобальтитах $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Спиновое состояние ионов Co^{3+} даже в относительно простом соединении LaCoO_3 с 60-х гг. прошлого века до сих пор остается неясным и вызывает споры. Ситуация в редкоземельных слоистых кобальтитах $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ является более сложной. Во-первых, ионы Co^{3+} в этих соединениях, в отличие от LaCoO_3 , могут находиться в двух разных позициях (октаэдрического и пирамидального) кислородного окружения. Во-вторых, ионы Co^{3+} также могут находиться в трех разных спиновых состояниях: высокое (HS, $S = 2$), промежуточное (IS, $S = 1$) и низкое (LS, $S = 0$). Кроме того, на магнитные свойства кобальтита $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ оказывает влияние парамагнитный редкоземельный ион R^{3+} [3, 4]. В зависимости от вида редкоземель-

ного иона этот вклад может быть весьма заметным, что существенно влияет на определенное из магнитных измерений значение спинового момента Co^{3+} .

В первых работах предполагалось, что ионы Co^{3+} при низких температурах находятся в LS/IS-состоянии, выше температуры перехода T_{MI} они эволюционируют к HS-состоянию Co^{3+} в обоих полиэдрах [1, 2]. По данным мягкой рентгеновской абсорбции и фотоэлектронной спектроскопии $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ HS-состояние ионов Co^{3+} сохраняется и при $T < T_{MI}$ [23]. Анализ рентгеновских спектров поглощения в $\text{Tb}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не обнаружил изменения спинового состояния ионов Co^{3+} при T_{MI} [24]. Методы мессбауэровской спектроскопии $\text{Tb}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ предполагают переход IS \rightarrow HS для ионов кобальта в октаэдрах и сохранение HS-состояния для кобальта в пирамидах при увеличении температуры [25]. Таким образом, данные весьма противоречивы.

Одним из основных методов определения спинового состояния Co^{3+} являются магнитные методы [1, 2]. Сложностью магнитных методов для этих целей является трудность разделения вклада ионов Co^{3+} от РМ-вклада редкоземельных ионов R^{3+} . Кроме того, исследования намагниченности не позволяют определить кислородное (октаэдрическое или пирамидальное) окружение ионов Co^{3+} . Предлагалось определить кислородное окружение и спиновое состояние ионов Co^{3+} из магнитных и структурных данных [4, 7]. Структурные данные $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ показали удлинение октаэдров и сжатие пирамид в металлической фазе [4]. Поскольку ионный радиус Co^{3+} увеличивается с увеличением спинового состояния, эти результаты можно было бы трактовать как увеличение спинового состояния ионов Co^{3+} в октаэдрах и уменьшение их в пирамидах. Однако спиновое состояние ионов Co^{3+} в $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ — это LS/IS-состояние ниже T_{MI} и HS/IS-состояние выше T_{MI} [7], не согласуется со структурными данными [7]. Авторы [4] полагают, что переход в металлическое состояние происходит вследствие изменения LS-состояния ионов Co^{3+} на HS-состояние только в октаэдрах без изменения IS-состояния в пирамидах. Такие же выводы о спиновом состоянии ионов Co^{3+} сделаны для $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ без учета РМ-вклада ионов Pr^{3+} [13]. Авторы полагают, что сжатие в пирамидах может быть отнесено либо к стерическому эффекту, либо к образованию металлических связей [4, 13]. Эта модель нашла широкое признание, и многие исследователи придерживаются этой модели перехода металл–изолятор в $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Однако были сомнения [26], что выводы [4] о спиновом состоянии Co^{3+} в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ достоверны, так как использованный авторами [7] метод определения РМ-вклада ионов Gd^{3+} был некорректен (см. ниже). Кроме того, значения намагниченности образца [7] были аномально большие по сравнению с известными литературными данными [2, 8]. В работе [26] был предложен метод определения РМ-вклада ионов Gd^{3+} . Исследования намагниченности $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в зависимости от температуры и напряженности магнитного поля показали, что парамагнитный вклад иона Gd^{3+} практически совпадает с вкладом свободного иона Gd^{3+} [26]. Из уточненных данных РМ-вклада ионов Gd^{3+} следует, что в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ ниже T_{MI} ионы Co^{3+} также остаются в LS/IS-состоянии, выше T_{MI} они преобразуются в HS/LS-состояние [26]. Переход в металлическое состояние $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ происходит при увеличении спинового состояния ионов Co^{3+} в октаэдрах (переход из LS- в HS-состояние) и уменьшении их в пирамидах (переход из IS- в LS-состояние). Эти выводы согласуются со структурными данными рентгеновской синхротронной дифракции $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [4].

Данная работа посвящена определению спинового состояния ионов Co^{3+} в слоистом кобальтите $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$. Хотя проведены обширные исследования магнитных свойств, измерения нейтронной и рентгеновской дифракции порошков $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, нет однозначных выводов о спиновом состоянии Co^{3+} в этом соединении в области перехода металл–изолятор [2, 5, 6, 15, 23–25, 27]. В основном это обусловлено тем, что выводы сделаны на основе магнитных данных, не учитывающих РМ-вклад ионов Tb^{3+} [2, 5]. В данной работе определение спинового состояния ионов Co^{3+} в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ проведено с учетом РМ-вклада ионов Tb^{3+} . Из наших исследований следует, что спиновые состояния ионов Co^{3+} в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ вблизи перехода металл–изолятор идентичны. Ионы Co^{3+} находятся в LS/IS-состоянии ниже T_{MI} и в HS/LS-состоянии выше T_{MI} . Переход в квазиметаллическое состояние происходит при изменении LS-состояния на HS-состояние в октаэдрах и IS-состояния на LS-состояние в пирамидах в интервале $T \approx T_{MI} \pm 50$ К. Это предположение объясняет увеличение расстояния кобальт–кислород $d(\text{Co}-\text{O})$ в октаэдрах и уменьшение его в пирамидах $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [6] за счет изменений ионных радиусов ионов Co^{3+} при изменениях их спинового состояния при переходе в металлическую фазу.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поликристаллические образцы $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ были синтезированы методом твердофазных реакций из порошков Tb_4O_7 (чистота 99.99%), Co_3O_4 (ч.д.а.) и BaCO_3 (ос.ч.). Порошки необходимого состава перетирались, прессовались в таблетки и спекались при температуре 1150 °С в течение 24 ч, после чего таблетки охлаждались со скоростью 1 °С/мин до комнатных температур. Определение содержания кислорода δ проводилось методом восстановления образца в атмосфере водорода. Приготовленный образец был однофазным с $\delta = 0.38$, имел орторомбическую структуру (пространственная группа $Pnmm$, № 47) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.869(5)$ Å, $b = 7.815(4)$ Å, $c = 7.515(5)$ Å. Результаты согласуются с известными данными [28]. Для изменения содержания кислорода таблетки дополнительно отжигались в запаянных кварцевых ампулах при давлении кислорода 5 атм. В качестве источника кислорода применялось соединение Ag_2O . Коэффициенты линейного расширения были исследованы на кварцевом dilatометре ULVAC-SINKU RIKO (JAPAN) в температурном интервале от 77 до 550 К в динамическом режиме при скорости изменения температуры 2 °С/мин. Измерения намагниченности проведены на установке MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN) при $T = 10$ –400 К и вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore (модель 7407 VSM) при $T = 280$ –500 К в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена температурная зависимость намагниченности $M(T)$ поликристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47(2)}$ в магнитном поле $H = 1$ кЭ. При уменьшении температуры ниже температуры Кюри $T_C = 279 \pm 2$ К намагниченность резко возрастает, достигает максимальных значений при $T_{max} \approx 263 \pm 1$ К, далее при $T \sim 220$ К резко уменьшается. Такое поведение $M(T)$ в поликристалле $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ на основе нейтронных исследований объясняется установлением скошенной ФМ-структуры ниже T_C с последующим переходом в неколлинеарное AFM-состояние [27]. Обычно полагают, что при $T = T_{max}$ происходит переход в AFM-состояние, хотя намагниченность сохраняется еще в течение 30–40 К. По-видимому, в интервале

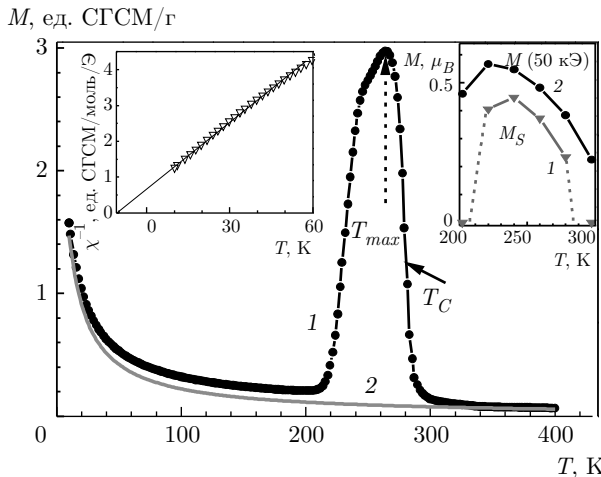


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ (1) при $H = 1$ кЭ. Сплошная линия 2 — парамагнитный вклад ионов Tb^{3+} . Вставка слева: температурная зависимость парамагнитной восприимчивости при низких температурах. Вставка справа: температурная зависимость намагниченности насыщения M_S и намагниченности при $H = 50$ кЭ поликристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$

от $T = T_{max} \sim 260$ К до $T_N \sim 200$ К (рис. 1) происходит постепенный переход из скошенного ФМ-состояния в неколлинеарное АФМ-состояние. На вставке на рис. 1 справа приведены температурные зависимости намагниченности насыщения M_S , полученные из экстраполяции $M(H)$ до 50 кЭ, и значения намагниченности при 50 кЭ (PM-вклад ионов Tb^{3+} вычтен) при $T = 300$ – 200 К. Видно, что M_S уменьшается ниже T_{max} , ФМ-состояние существует в узкой области температур $T \approx 220$ – 280 К. Рост намагниченности ниже $T = 200$ К объясняется PM-вкладом редкоземельного иона Tb^{3+} (сплошная линия на рис. 1).

При низких температурах в интервале $T = 10$ – 60 К парамагнитная восприимчивость исследованного образца (вставка на рис. 1 слева) описывается законом Кюри–Вейса с парамагнитной температурой $\theta_{PM} \approx -11$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} \approx 8.3\mu_B$, отличным от ожидаемого значения $\mu_{eff} = 9.72\mu_B$ для свободного иона Tb^{3+} :

$$\chi \sim \mu_{eff}^2 / (T - \theta_{PM}). \quad (1)$$

Известно, что соединения редкоземельных ионов являются парамагнетиками Ван Флека, парамагнитные свойства их описываются законом Кюри–Вейса значениями μ_{eff} свободного иона (гл. 9 в работе [29]). Отрицательное значение $\theta_{PM} < 0$ характеризует наличие АФМ-взаимодействий и согласуется с

АФМ-упорядочением ионов Tb^{3+} в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ниже $\theta_N = 3.44$ К [15].

В настоящее время нет ясного понимания влияния PM-вклада ионов R^{3+} на магнитные свойства $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. В работах [1, 2, 5, 8, 11, 13, 14, 30] этот вклад не учитывался, в [3, 10, 15, 31] предполагается, что вклад ионов R^{3+} совпадает с вкладом свободного иона. В работах [4, 7] PM-вклад иона Gd^{3+} определялся из исследований PM-восприимчивости $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при низких температурах:

$$\chi_{\text{Gd}^{3+}} [\text{ед. CGSM/g/}\text{Э}] = 1.92 \cdot 10^{-2} / (T + 0.4). \quad (2)$$

Этот метод не точный, так как на значение эффективного момента влияет присутствие магнитных ионов [29]. Значение μ_{eff} в (2), отличное от значения для свободного иона Gd^{3+} , как и в нашем эксперименте для иона Tb^{3+} (вставка на рис. 1), обусловлено влиянием ионов Co , так как PM-восприимчивость определяется вкладами ионов Co и R^{3+} .

В работе [26] для определения PM-вклада ионов Gd^{3+} было предложено использовать эффект насыщения намагниченности $M(H)$ в магнитном поле при низких температурах. Предварительно было показано, что вклад ионов Co в намагниченность $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при $T = 10$ К мал и полевая зависимость намагниченности при $T = 10$ К¹⁾ описывается функцией Бриллюэна с параметрами для свободного иона Gd^{3+} при $\theta_{PM} = -1.4$ К:

$$M = N_A g \mu_B J B_S(x), \quad (3)$$

где $B_S(x)$ — функция Бриллюэна, N_A — число Авогадро, $x = g \mu_B J H / k(T - \theta_{PM})$, g — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, J — суммарный магнитный момент, H — магнитное поле, k — постоянная Больцмана. При $x \ll 1$ из (3) PM-вклад ионов Gd^{3+} определяется выражением [26]

$$\chi_{\text{Gd}^{3+}} [\text{ед. CGSM/g/}\text{Э}] = 1.57 \cdot 10^{-2} / (T + 1.4). \quad (4)$$

В данной работе предложенным в работе методом [26] определен PM-вклад ионов Tb^{3+} из исследований намагниченности $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ в интервале $T = 10$ – 150 К. На рис. 2а символами показаны экспериментальные значения намагниченности $M(H)$ поликристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ при $T = 10$ К. В отличие от $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ [26], зависимость $M(H)$

¹⁾ Из данных работы [13] следует, что полевая зависимость намагниченности $M(H)$ образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, исследованного ранее в работах [4, 7], хорошо описывается выражением (3) с параметрами для свободного иона Gd^{3+} при $\theta_{PM} = -1$ К.

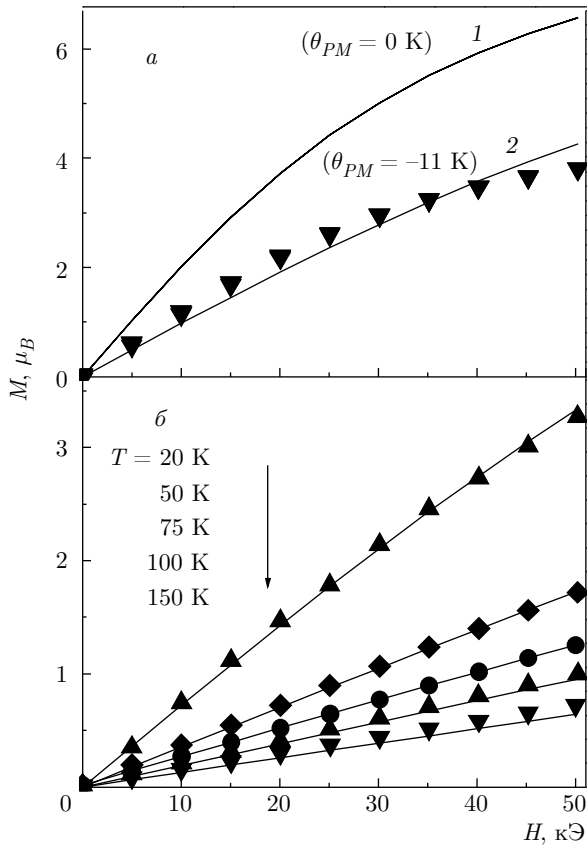


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности поликристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ при $T = 10$ К (а) и при $T = 20$ – 150 К (б). Символы — эксперимент, сплошные кривые — расчет

образца при $T = 10$ К не описывается выражением (3) для параметров иона Tb^{3+} ни при каких значениях θ_{PM} (сплошные кривые 1 и 2 рис. 2а). Результаты $M(H)$ при $T = 10$ К объясняются тем, что $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ при $T = 10$ К не является чистым парамагнетиком, так как температура $T = 10$ К близка к температуре AFM-упорядочения $\theta_N = 3.44$ К ионов Tb^{3+} [15], в отличие от $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в котором упорядочение ионов Gd^{3+} выше $T = 1.7$ К не обнаружено [3, 4, 10].

На рис. 2б символами показаны экспериментальные значения $M(H)$ при $T = 20$ – 150 К, которые определяются суммарным вкладом ионов Tb^{3+} , Co^{3+} и 2–3% Co^{2+} . Из исследований намагниченности $M(H)$ при $T = 10$ – 150 К установлено, что РМ-восприимчивость ионов Co , как и в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [26], имеет тенденцию уменьшаться при понижении температуры, что характерно для AFM при $T \ll T_{AFM}$ [29]. Оценки показывают, что вклад ионов кобальта в намагниченность при $T = 20$ К составля-

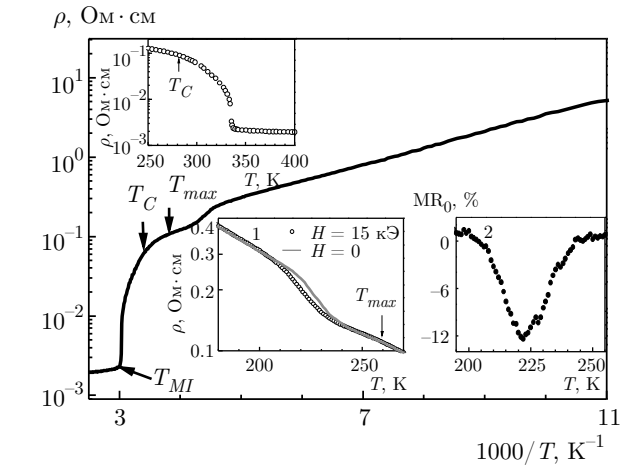


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ поликристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Вставка сверху: $\rho(T)$ вблизи $T_{MI} \sim 338$ К. Вставка снизу: 1 — $\rho(T)$ в области перехода из AFM-состояния в FM при $H = 0$ (сплошная линия) и $H = 15$ кЭ (символы); 2 — температурная зависимость магнитосопротивления при $H = 15$ кЭ

ет не более $0.2\mu_B$. При температурах 20–50 К вклад иона Tb^{3+} сносно описывается выражением (3) с параметрами для иона Tb^{3+} равными $J = 6$, $g = 1.5$ и $\theta_{PM} = -(8 \pm 2)$ К. При $T = 75$ – 150 К расчетные значения $M(H)$ слегка отклоняются от экспериментальных значений, что связано с вкладом ионов Co^{3+} (рис. 2б). Вклад ионов Tb^{3+} в парамагнитную восприимчивость определяется выражением, полученным из (3) при $x \ll 1$ ($T > 300$ К и $H \sim 10$ кЭ):

$$\chi \text{ [ед. СГСМ/моль/Э]} = C_M / (T - \theta_{PM}) \text{ [К]}, \quad (5)$$

где $C_M = N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^2 / 3k = 11.82$ — постоянная Кюри для иона Tb^{3+} [32].

В нелегированных GdCoO_3 [33, 34] и TbCoO_3 [35] в широкой области температур 300–10 К РМ-восприимчивость описывается выражением (5) с параметрами для свободных ионов Gd^{3+} и Tb^{3+} соответственно при $\theta_{PM} \approx -6$ К и $\theta_{PM} \approx -11$ К, что является косвенным подтверждением наших выводов. На рис. 1 линией 2 показан РМ-вклад ионов Tb^{3+} при $H = 1$ кЭ. Оценки показывают, что выше T_{MI} вклад ионов Tb^{3+} в намагниченность $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ является преобладающим, и вклад ионов Co^{3+} составляет менее 14% от общей намагниченности, что почти в два раза меньше, чем в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [26].

На рис. 3 приведена температурная зависимость электросопротивления $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при $T = 100$ – 400 К, типичная для слоистых кобальтитов [1, 2]. Она имеет полупроводниковый характер: $\rho(T)$ монотонно убывает при увеличении температуры и в

интервале температур 100–250 К электросопротивление описывается активационным выражением

$$\rho(T) \sim \exp(-\Delta E/kT)$$

с энергией активации $\Delta E \approx 40$ мэВ. В области перехода из AFM- в ФМ-состояние ($T \approx 200$ –250 К) происходит небольшой изгиб электросопротивления. В магнитном поле этот изгиб сдвигается в сторону низких температур. В этой же области температур обнаружено необычное для кобальтитов высокое магнитосопротивление

$$\text{MR}_0 = [\rho(H = 15 \text{ кЭ}) - \rho(H = 0)] / \rho(H = 0) \approx -12\%$$

(нижние вставки на рис. 3). Аналогичные поведения $\rho(T)$ и MR_0 обнаружены в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [4, 26]. Результаты объясняются тем, что подвижность носителей заряда в AFM-состоянии меньше по сравнению с подвижностью в ФМ-состоянии, а магнитное поле расширяет температурный интервал существования ФМ-состояния в сторону низких температур и уменьшает область существования AFM-состояния [4]. Ниже $T \approx T_C \approx 280$ К линейная зависимость $\log \rho \sim 1/T$ меняется, происходит резкое уменьшение $\rho(T)$, а при $T = 330$ –338 К происходит скачок электросопротивления (верхняя вставка рис. 3), связанный, полагаем, с особенностями изменения спинового состояния Co^{3+} . Выше $T_{MI} \approx 338$ К образец переходит в слабо зависящее от температуры состояние электросопротивления с $\rho \sim 2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (верхняя вставка рис. 3). Знак производной электросопротивления $d\rho/dT$ остается отрицательным, что свидетельствует о полупроводниковом характере $\rho(T)$ в исследованном интервале температур до 400 К.

На рис. 4 (левая ось) приведена температурная зависимость экспериментальных значений обратной РМ-восприимчивости $\chi_{exp}^{-1}(T)$ для образца $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, измеренной в магнитном поле $H = 10$ кЭ. В интервале $T = 500$ –350 К наблюдается линейная зависимость $\chi_{exp}^{-1}(T)$, небольшой скачок ниже $T_{MI} \approx 340$ К, далее явно нелинейная зависимость $\chi_{exp}^{-1}(T)$. Оцененное из закона Кюри–Вейса значение $\mu_{eff}/\text{Co} \approx 7.55 \mu_B$ близко к данным работы [5], но оно слишком высокое, чтобы быть отнесенным к спиновому состоянию Co^{3+} . Для выделения вклада ионов Co^{3+} из общей намагниченности образца с помощью выражения (5) был вычтен вклад ионов Tb^{3+} и пересчитана величина $\chi^{-1}(T)$ для ионов кобальта (правая ось на рис. 4). Учет вклада ионов Tb^{3+} более чем в шесть раз увеличивает значения $\chi^{-1}(T)$ в металлической фазе. В

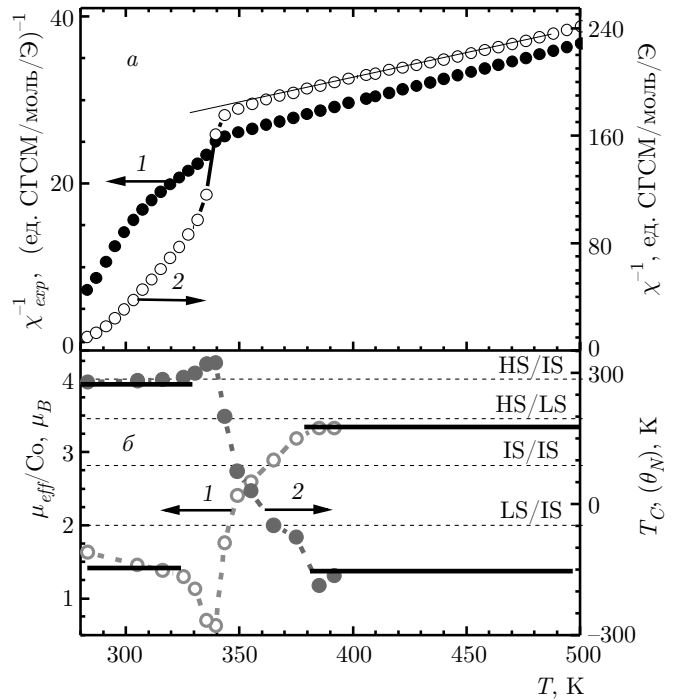


Рис. 4. а) Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $\chi_{exp}^{-1}(T)$ (1) поликристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (левая ось). На правой оси приведены значения $\chi^{-1}(T)$ (2) с вычетом вклада иона Tb^{3+} . б) Температурные зависимости эффективного момента μ_{eff}/Co (1) и температуры $\theta_C(\theta_N)$ (2) — сплошные линии, символами со штриховой линией указаны дифференциальные значения $\mu_{eff}^{diff}/\text{Co}$ и $\theta_C(\theta_N)$

интервале температур 500–380 К обратная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ линейно зависит от температуры. Ниже $T \approx 380$ К наблюдается нелинейная часть $\chi^{-1}(T)$: до $T \approx 350$ К происходит медленное изменение $\chi^{-1}(T)$, в области $T_{MI} \approx 345$ –335 К происходит резкий скачок $\chi^{-1}(T)$, далее монотонное нелинейное уменьшение $\chi^{-1}(T)$ при понижении температуры. Похожее изменение наклона $\chi^{-1}(T)$ при приближении к T_{MI} обнаружено и в кристаллах $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (рис. 2 в работе [1]). В интервале температур 500–380 К РМ-восприимчивость описывается законом Кюри–Вейса с температурой Нееля $\theta_N = -(155 \pm 10 \text{ К})$ и с $\mu_{eff}/\text{Co} = 3.28 \pm 0.1 \mu_B$, ниже T_{MI} в небольшом интервале температур, 325–280 К, значениями $\mu_{eff}/\text{Co} = 1.40 \pm 0.05 \mu_B$ и $\theta_C = 283 \pm 2$ К соответственно (сплошные линии μ_{eff} и $\theta_C(\theta_N)$ на рис. 4б).

В области температур 380–280 К практически нельзя выделить линейный участок на зависимости $\chi^{-1}(T)$. Фактически это означает, что переход сопровождается изменениями $\mu_{eff}(T)$ с температурой. Для определения этого предположения в ин-

тервале температур 300–400 К были выделены линейные участки $\chi^{-1}(T)$ и для каждого участка из закона Кюри–Вейса были определены дифференциальные значения μ_{eff} и $\theta_C(\theta_N)$. На рис. 4б символами показаны температурные зависимости определенных таким образом дифференциальных значений μ_{eff}^{diff} и $\theta_C(\theta_N)$. Видно, что переход металл–изолятор происходит в широком интервале температур (около 280–380 К) при изменении от максимальных $\mu_{eff}/Co = 3.28 \pm 0.10 \mu_B$ при $T = 500\text{--}380$ К до минимальных значений $\mu_{eff}^{diff}/Co \approx 0.5 \mu_B$ при $T_{MI} \approx 340$ К и увеличении до $\mu_{eff}^{diff}/Co \approx 1.6 \mu_B$ при $T \sim 280$ К. Поведение $\theta_C(T)$ имеет аналогичный вид: в интервале $T \approx 400\text{--}340$ К значение θ_C плавно увеличивается от $\theta_N \approx -150$ К до $\theta_C \sim +320$ К, далее слабо уменьшается до $\theta_C \approx +280$ К. В области линейного поведения $\chi^{-1}(T)$ значения μ_{eff} и μ_{eff}^{diff} совпадают.

В металлическом состоянии ($T = 400\text{--}500$ К) значению $\mu_{eff}/Co \approx 3.28 \pm 0.10 \mu_B$ из всех возможных состояний ионов Co^{3+} (рис. 4б) ближе всех соответствует смесь $HS(t_{2g}^4 e_g^2, S = 2)$ и $LS(t_{2g}^6 e_g^0, S = 0)$ состояний с $\mu_{eff}/Co = 3.43 \mu_B$ с одинаковым соотношением 1 : 1. Ниже T_{MI} вблизи T_C ($T = 280\text{--}325$ К) значение $\mu_{eff}/Co = 1.40 \pm 0.05 \mu_B$ означает, что только до одной четверти ионов Co^{3+} находятся в $IS(t_{2g}^5 e_g^1, S = 1)$ -состоянии, остальные ионы находятся в LS-состоянии. Преобладание доли LS-состояния вблизи T_{MI} $TbBaCo_2O_{5.5}$ обнаружено и в работе [15]. Рентгеновские и нейтронные исследования $TbBaCo_2O_{5.5}$ также предсказывают существование LS/IS-состояния ионов Co^{3+} ниже T_{MI} [6, 27].

Наши магнитные данные не позволяют определить вид кислородного окружения ионов Co^{3+} . Структурные исследования $TbBaCo_2O_{5.5}$ показали увеличение длины связи кислород–кобальт $d(Co-O)$ в октаэдрах и уменьшение ее в пирамидах в металлической фазе [27], что можно трактовать как увеличение ионного радиуса Co^{3+} в октаэдрах и его уменьшение в пирамидах. На основе наших магнитных и структурных данных [27] заключаем, что переход в неметаллическое состояние, как и в $GdBaCo_2O_{5.5}$ [26], происходит вследствие изменения HS-состояния на LS-состояние в октаэдрах. В пирамидах только часть (примерно четверть) ионов Co^{3+} переходят из LS-состояния в промежуточное IS-состояние, остальные все еще остаются в LS-состоянии (при $T \approx T_C$).

Обычно предполагается, что ниже T_{MI} в $GdBaCo_2O_{5.5}$ существует смесь ионов Co^{3+} примерно с одинаковым соотношением IS- и LS-состояний

[1, 2, 4, 7, 13]. Частично это верно, но, по-видимому, это предположение больше относится к температурам $T \ll T_{MI}$ [3, 10]. Спонтанная намагниченность $GdBaCo_2O_{5.5}$ без двойниковой структуры, определенная из экстраполяции намагниченности с высоких полей, плавно растет при охлаждении от $M_S \sim 0.3 \mu_B/Co$ при $T = T_C \approx 280$ К до $M_S \sim 0.6 \mu_B/Co$ при $T \approx 200$ К (см. рис. 22 и 24 в работе [3]). При $T = 1.8$ К в магнитном поле выше 300 кЭ она достигает значений $M_S \sim 1 \mu_B/Co$, что соответствует одинаковому соотношению 1 : 1 LS/IS-спиновых состояний Co^{3+} при $T \rightarrow 0$ [10]. В $GdBaCo_2O_{5.5}$ с двойниковой структурой при охлаждении ниже $T_C \approx 270$ К спонтанная намагниченность плавно растет до $M_S \sim 0.5 \mu_B/Co$ при $T = 78$ К (см. рис. 3 [10]). Из-за двойниковой структуры кристаллов половина IS ($S = 1$) спинов параллельна, в то время как другая половина противоположна приложенному полю, что приводит к моменту насыщения $M_S \approx 0.5 \mu_B/Co$ [3, 10].

Из вставки к рис. 1 видно, что спонтанная намагниченность плавно растет от $M_S \sim 0.11 \mu_B/Co$ при $T = T_C \approx 280$ К до $M_S \sim 0.23 \mu_B/Co$ при $T \approx 260$ К. Фактически значение $M_S \sim 0.11 \mu_B/Co$ при $T = 280$ К соответствует LS/IS-состоянию ионов Co^{3+} в соотношении 0.7 : 0.3 при $T \approx 280$ К, полученному выше из подгонки $\chi^{-1}(T)$ законом Кюри–Вейса. Однако максимальное значение $M_S \sim 0.25 \mu_B/Co$ заметно меньше ожидаемого значения около $1 \mu_B/Co$ для LS/IS-состояния в соотношении 1 : 1 из-за двойниковой и неколлинеарной FM-структуры кристалла $TbBaCo_2O_{5.5}$.

В связи со сказанным выше представляет интерес зависимости спинового состояния Co^{3+} от вида редкоземельного иона R^{3+} . Используя известные результаты РМ-восприимчивости кобальтитов $RBaCo_2O_{5.5}$, где $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ [1, 2, 7, 11–14], мы оценили возможные спиновые состояния ионов Co^{3+} вблизи перехода металл–изолятор с учетом РМ-вклада ионов R^{3+} . Для простоты предполагали, что РМ-вклад совпадает с вкладом свободного иона R^{3+} [3]. Из этих оценок можно предположить, что во всех указанных кобальтитах ниже T_{MI} ионы Co^{3+} находятся в IS/LS-состоянии. В металлической фазе во всех этих кобальтитах, кроме кобальтитов с $R = Ho, Pr^{2+}$, ионы Co^{3+} находятся в HS/LS-состоянии.

²⁾ Из данных работы [13] следует, что в $RbBaCo_2O_{5.5}$ при учете РМ-вклада в металлической фазе ионы Co^{3+} находятся в HS/IS-состоянии в соотношении 1 : 1.

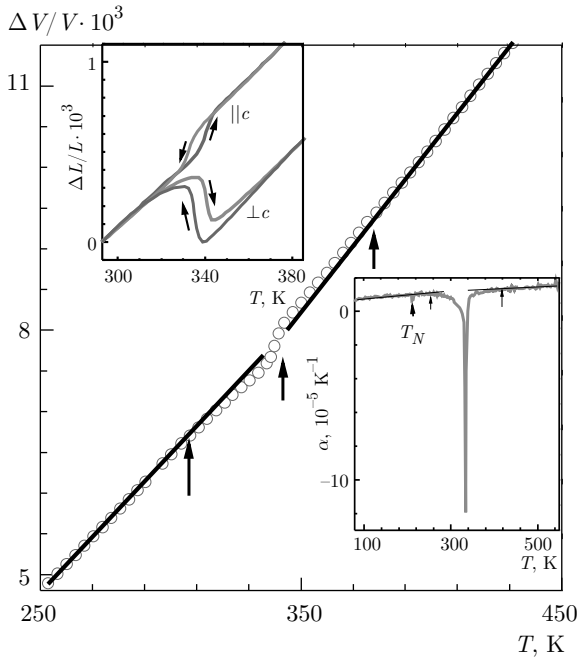


Рис. 5. Температурная зависимость объемного расширения $\Delta V/V$ монокристалла $\text{TbBaCo}_{1.96}\text{O}_{5+\delta}$. На вставках приведены температурные зависимости линейного расширения $\Delta L/L$ (вдоль и поперек оси c , при нагревании и охлаждении образца) вблизи T_{MI} и коэффициента линейного расширения $\alpha(T)$ вдоль направления $[120]$

Одновременно со спиновым переходом наблюдается аномальное расширение решетки (рис. 5). Измерения теплового расширения проведены на монокристалле $\text{TbBaCo}_{1.96}\text{O}_{5+\delta}$ вдоль трех направлений параллелепипеда с размерами около $3 \times 3 \times 2.5 \text{ мм}^3$. Одна ось параллелепипеда перпендикулярна оси c и совпадает с направлением роста монокристалла $[120]$, две другие оси направлены вдоль оси c .

На рис. 5 символами показана температурная зависимость объемного $\Delta V/V$ -расширения вблизи $T \approx T_{MI} \pm 100 \text{ К}$. В металлической фазе ($400\text{--}500 \text{ К}$) коэффициент объемного расширения $\alpha_V(T) = 1/V \cdot dV/dT$ выше, чем в диэлектрической фазе ($T < T_C$): соответственно $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ и $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Отклонения $\Delta V/V(T)$ от линейной зависимости решетки (сплошные линии) происходят при $T \approx T_{MI} \pm 40 \text{ К}$ и указаны стрелками. Отметим немонокотное (S -образное) отклонение объема решетки $\Delta V/V(T)$ от линейной зависимости в области перехода: выше $T \approx 300 \text{ К}$ объем решетки уменьшается, вблизи $T \approx T_{MI} \pm 10 \text{ К}$ он резко увеличивается, далее снова уменьшается. Линейное расширение $\Delta L/L(T)$ вблизи T_{MI} также показывает немо-

тонное (S -образное) поведение (верхняя вставка на рис. 5). Видна аналогия между $\Delta V/V(T)$ и $\mu_{eff}^{diff}(T)$ на рис. 4б. По-видимому, результаты теплового расширения отражают факт различного температурного изменения спинового состояния ионов Co^{3+} в разных полиэдрах вблизи перехода металл–изолятор. Линейное расширение $\Delta L/L(T)$ имеет анизотропный характер (вставка на рис. 5 слева). При переходе в металлическое состояние решетка расширяется вдоль оси c и сжимается вдоль направления $[120]$, перпендикулярно оси c . Расширение решетки $\Delta L/L$ вдоль оси c и сжатие ее перпендикулярно оси c , увеличение объема $\Delta V/V$ при переходе в металлическую фазу качественно согласуются с нейтронными данными [5, 6]. Кривые линейного и объемного расширения, полученные при нагреве и охлаждении, демонстрируют гистерезисное поведение, подтверждая, что превращение металл–изолятор является переходом первого рода.

На температурной зависимости коэффициента линейного расширения $\alpha(T) = 1/L \cdot dL/dT$ $\text{TbBaCo}_{1.96}\text{O}_{5+\delta}$ наблюдаются ярко выраженный пик при $T = T_{MI} \approx 338\text{--}340 \text{ К}$ и слабо выраженная аномалия при $T_N \approx 190 \text{ К}$ (нижняя вставка на рис. 5). Видна хорошая корреляция между коэффициентом линейного расширения $\alpha(T)$ и эффективным магнитным моментом $\mu_{eff}(T)$ (рис. 4б). Коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$ отклоняется от линейной температурной зависимости (сплошные линии), обусловленной обычным тепловым расширением решетки, в интервале $T \approx 380\text{--}290 \text{ К}$, т. е. в интервале изменения спинового состояния Co^{3+} от температуры.

Аномалия $\alpha(T)$ при $T_N \approx 190 \text{ К}$ почти на два порядка меньше по сравнению $\alpha(T)$ при T_{MI} , что исключает возможность ее объяснения изменением спинового состояния ионов Co^{3+} вблизи этой температуры. С учетом магнитных данных (рис. 1) можно предположить, что она, возможно, обусловлена магнитострикционными явлениями при переходе из скошенного FM-состояния в неколлинеарное AFM-состояние. Тепловое расширение $\text{TbBaCo}_{1.96}\text{O}_{5+\delta}$ подтверждает сохранение LS/IS-состояния ионов Co^{3+} при низких температурах, по крайней мере, до $T = 80 \text{ К}$.

Путем экстраполяции теплового расширения ниже и выше температуры перехода оценено увеличение объема элементарной ячейки при переходе металл–изолятор на величину $\Delta V/V \approx 2 \cdot 10^{-4}$ при T_{MI} . Приблизительно такие же значения $\Delta V/V$ получены для поликристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [36]. Результаты исследований теплового расширения на

монокристалле $\text{TbBaCo}_{1.96}\text{O}_{5+\delta}$ подтверждают, что изменения спинового состояния Co^{3+} происходят в широкой области температур $T \approx T_{MI} \pm (40-50)$ К. Резкие изменения физических свойств, таких как $\rho(T)$ (рис. 3), $\chi^{-1}(T)$ (рис. 4), $\alpha(T)$, $\Delta L/L$ и $\Delta V/V$ (рис. 5), происходят только в небольшом интервале температур $T = T_{MI} \pm 10$ К, где происходит скачок $\chi^{-1}(T)$ и μ_{eff} .

В заключение отметим, что в некоторых работах [5, 12, 37, 38] рассматривается влияние орбитального упорядочения на переход металл–изолятор в слоистых кобальтатах. Эксперименты по нейтронной дифракции $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ [37] и рентгеновской дифракции $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [38] показывают, что в низкотемпературной фазе вследствие орбитального упорядочения спиновые состояния ионов Co^{3+} различаются и ионы находятся в двух разных октаэдрах и двух разных пирамидах. Предполагается, что в низкотемпературной фазе $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ и $T = 260$ К в октаэдрах ионы Co^{3+} находятся в LS-состоянии, в пирамидах одна половина ионов находится в HS-, а другая половина — в LS-состоянии [37].

Увеличение μ_{eff}/Co примерно от $0.5\mu_B$ до $1.5\mu_B$ при понижении температуры от T_{MI} до T_C как в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta \approx 0.5$ (см. рис. 4), так и в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $\delta \approx 0.5$ (см. рис. 5 в [26]) мы трактовали как увеличение доли IS-состояния от нескольких процентов до 20–25% в IS/LS-состоянии пирамид. Эти же результаты $\mu_{eff}/\text{Co}(T)$ можно было трактовать как увеличение доли HS- в HS/LS-состоянии пирамид, только доля HS-состояний было бы примерно в два раза меньше. В предположении модели орбитального упорядочения переход в низкотемпературное изоляторное состояние происходит из HS-состояния в LS-состояние ионов Co^{3+} в октаэдрах. В пирамидах половина ионов Co^{3+} остается в LS-состоянии, а другая половина должна переходить в HS-состояние. Эта модель не согласуется с нашими и известными данными [15] измерений парамагнитной восприимчивости, так как в низкотемпературной фазе значение эффективного момента должно быть в два раза больше, порядка $\mu_{eff}/\text{Co} \approx 2.5\mu_B$. С другой стороны, в работе [15] утверждается, что магнитный момент на ион Co^{3+} увеличивается от $1.22\mu_B$ до $2.8\mu_B$ при увеличении магнитного поля от 1 до 50 кЭ. Обоснование предлагаемой модели и, в частности, наличие HS-состояния в низкотемпературной фазе, требуют дополнительных исследований.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными методами определения спинового состояния ионов Co^{3+} в слоистых кобальтатах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ вблизи перехода металл–изолятор являются магнитные и структурные исследования. Однако не всегда из этих исследований следуют однозначные выводы о спиновых состояниях ионов Co^{3+} . В основном это обусловлено тем, что выводы сделаны на основе магнитных данных, некорректно учитывающих РМ-вклад ионов R^{3+} . В данной работе из исследований намагниченности в широком интервале температур $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ было установлено, что РМ-вклад ионов Tb^{3+} определяется выражением закона Кюри–Вейса с параметрами для свободного иона Tb^{3+} при $\theta_{PM} = -8 \pm 2$ К. С учетом РМ-вклада ионов Tb^{3+} спиновые состояния ионов Co^{3+} в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ идентичны. Ионы Co^{3+} выше T_{MI} находятся в HS/LS-состоянии, ниже T_{MI} — в LS/IS. Переход в металлическое состояние происходит при переходе LS-состояния в HS-состояние ионов Co^{3+} в октаэдрах и при переходе из IS-состояния в LS-состояние ионов Co^{3+} в пирамидах в согласии со структурными данными расширения октаэдров и сжатия пирамид. Переход металл–изолятор происходит в широком интервале температур $T \approx T_{MI} \pm (40-50)$ К и при изменении спиновых состояний ионов Co^{3+} в согласии с данными объемного и линейного расширения. Гистерезисное поведение линейного и объемного расширения показывает, что превращение металл–изолятор в этом соединении является переходом первого рода. Измерения теплового расширения демонстрируют сохранение LS/IS-состояния ионов Co^{3+} до $T = 80$ К.

Благодарности. Авторы благодарны А. В. Королеву и Д. А. Шишкину за проведение магнитных измерений, а также А. В. Телегину за плодотворные обсуждения.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» Г.р. № АААА-А18-118020290104-2) и частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00461).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Martin, А. Maignan, D. Pelloquin et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).

2. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., *J. Sol. St. Chem.* **142**, 247 (1999).
3. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
4. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet et al., *Phys. Rev. B* **65**, 180405(R) (2002).
5. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo et al., *Phys. Rev. B* **61**, 13325 (R) (2000).
6. H. Kusuya, A. Machida, Y. Moritomo et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3577 (2001).
7. M. Respaud, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, M. A. Aranda, B. Raquet, J. M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, and J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. Rev. B* **64**, 214401 (2001).
8. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo et al., *Phys. Rev. B* **65**, 064437 (2002).
9. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184421 (2002).
10. Z. X. Zhou, S. McCal., C. S. Alexander et al., *Phys. Rev. B* **70**, 024425 (2004).
11. H. D. Zhou and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **177**, 3339 (2004).
12. E. Pomjakushina, K. Conder, and V. Pomjakushin, *Phys. Rev. B* **73**, 113105 (2006).
13. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. E. Carillo et al., *Phys. Rev. B* **74**, 054406 (2006).
14. Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, and M. C. Mozzati, *Phys. Rev. B* **78**, 144405 (2008).
15. M. Baran, V. I. Gatal'skaya, R. Szymczak et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8853 (2003).
16. Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
17. E. Dagotto, *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
18. N. I. Solin, *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 677 (2016).
19. В. А. Рыжов, А. В. Лазута, В. П. Хавронин и др., *ФТТ* **56**, 74 (2014).
20. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., *Письма в ЖЭТФ* **104**, 44 (2016).
21. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., *ЖЭТФ* **152**, 321 (2019).
22. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., *УФН* **179**, 837 (2009).
23. Z. Hu, Hua Wu, T. C. Koethe et al., *New J. Phys.* **14**, 123025 (2012).
24. M. Hidaka, M. Soejima, R. P. Wijesundera et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 1813 (2006).
25. M. Korpczewicz, D. D. Khalyavin, I. O. Troyanchuk et al., *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 9007 (2002).
26. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 206 (2018).
27. M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1729 (2003).
28. E. Rautama, M. Karppinen, *J. Sol. St. Chem.* **83**, 1102 (2010).
29. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
30. Т. И. Arbutzova, S. V. Telegin, S. V. Naumov et al., *Sol. St. Phenom.* **215**, 83 (2014).
31. S. Kolesnik, B. Dabrowski, O. Chmaissem et al., *Phys. Rev. B* **86**, 1064434 (2012).
32. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).
33. В. А. Дудников, Д. А. Великанов, Н. В. Казак и др., *ФТТ* **54**, 74 (2012).
34. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. R. Michel и др., *ФТТ* **49**, 2027 (2007).
35. A. Muñoz, M. Martínez-Lope, J. A. Alonso et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5825 (2012).
36. К. Р. Жданов, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., *ФТТ* **52**, 1570 (2010).
37. V. P. Plakhty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo et al., *Phys. Rev. B* **71**, 214407 (2005).
38. M. García-Fernandez, V. Scagnoli, U. Staub et al., *Phys. Rev. B* **78**, 054424 (2008).