

СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ Co И ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ–ПОЛУПРОВОДНИК В СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.52, 0.74$)

Н. И. Солин^{}, С. В. Наумов, А. В. Королев, В. Р. Галахов*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 24 октября 2022 г.,
после переработки 21 июня 2023 г.
Принята к публикации 22 июня 2023 г.

Из исследований магнитных свойств определены спиновые состояния ионов Co в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с учетом парамагнитного вклада ионов Pr^{3+} для содержаний кислорода $\delta = 0.52$ и $\delta = 0.74$. Результаты, полученные без учета парамагнитного вклада ионов Pr^{3+} , не согласуются с известными экспериментальными данными. При понижении температуры переход типа металл–изолятор в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ происходит резко при резком изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS- в LS/IS-состояние. При этом в октаэдрах ионы Co^{3+} переходят из высокоспинового состояния (HS, $S = 2$) в низкоспиновое (LS, $S = 0$), а в пирамидах — из LS-состояния в промежуточное спиновое состояние (IS, $S = 1$) в согласии с известными структурными данными. В $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ переход металл–полупроводник происходит плавно из HS/LS- в HS/IS-состояние при плавном изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из (LS, $S = 0$) в (IS, $S = 1$) в пирамидах, без изменений спиновых состояний ионов Co^{3+} (HS, $S = 2$) и Co^{4+} (LS, $S = 1/2$) в октаэдрах.

DOI: 10.31857/S004445102311007X

EDN: PKISYU

1. ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченные слоистые оксиды кобальта $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, где R — редкоземельный ион, а δ определяет содержание кислорода, демонстрируют множество интересных явлений, включая переход металл–изолятор (МИ) [1, 2], парамагнитный (PM), ферромагнитный (FM), антиферромагнитный (AFM) переходы [1–7] и метамагнитное поведение [8]. Упорядоченность состоит в том, что ионы R и Ba образуют не твердый раствор, а упорядочены в чередующихся плоскостях вдоль направления [001]. Движущей силой катионного упорядочения является различие ионных радиусов Ba^{2+} и R^{3+} : редкоземельные ионы R^{3+} имеют размеры меньше, чем ионы Ba^{2+} . Оксиды имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, в которой слои RO_δ и BaO перемежаются слоями CoO.

В зависимости от содержания кислорода $0 \leq \delta \leq 1$ валентное состояние иона кобальта в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ меняется от Co^{2+} до Co^{4+} . В $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta = 0.5$ присутствуют только ионы Co^{3+} , которые расположены в кристаллической решетке, состоящей из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид CoO_5 [1]. Необычные свойства $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, как и LaCoO_3 , в основном обусловлены тем, что ионы кобальта могут находиться в трех разных спиновых состояниях: в низкоспиновом (LS, $S = 0$), промежуточно-спиновом (IS, $S = 1$) и высокоспиновом (HS, $S = 2$). Физическая природа происходящих в этих материалах процессов при переходе металл–изолятор до сих пор не выяснена. Основным вопросом в этих материалах является определение движущих сил перехода металл–изолятор.

В стандартной зонной схеме электропроводности в диэлектриках и полупроводниках заполненные зоны отделены от пустых запрещенной зоной — энергетической щелью. Переход металл–изолятор в большинстве случаев связан с исчезновением энергетической щели [9]. В отличие от манганитов, пе-

^{*} E-mail: solin@imp.uran.ru

реход металл–изолятор в кобальтитах не связан с магнитным упорядочением. В слоистых кобальтитах разности энергий между разными спиновыми состояниями ионов Co малы. Вследствие этого при изменении параметров среды (температуры, давления, магнитного поля и др.) в кобальтитах могут легко происходить переходы ионов Co из одного спинового состояния в другое [10]. Эти переходы сопровождаются структурным фазовым переходом, исчезновением энергетической щели, изменением транспортных свойств и переходом к квази-металлическому состоянию. Однако одного исчезновения энергетической щели для определения перехода металл–изолятор недостаточно. Фазовый переход металл–изолятор предполагает значительное изменение величины и вида электросопротивления: с ростом температуры электросопротивление в диэлектриках и полупроводниках сильно уменьшается, в металлах — растет [9].

В настоящее время наиболее подробно изучены соединения $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.5$ с малыми размерами ионов из середины ряда редкоземельных элементов $R=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и др. [1–7]. Наименее изучены соединения $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с большими размерами ионов, где $R=\text{Nd}, \text{Pr}$ и немагнитный ион La^{3+} . Они показывают свойства, отличные от других кобальтитов. В соединениях $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [11], $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [12] и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ [8] ниже температуры Нееля $T_N \approx 230\text{--}250\text{ K}$ в магнитном поле сохраняется FM-состояние, в то время как другие кобальтиты остаются в AFM-состоянии [1–7, 13]. Предполагается, что эти особенности связаны с большим размером ионов R^{3+} [11, 14].

Слоистый кобальтит $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ ниже $T \simeq 20\text{ K}$ в небольшом магнитном поле переходит из AFM-состояния в метамагнитное — в смешанное FM/AFM-состояние [8]. Результаты объяснены влиянием размера иона Nd^{3+} и магнитного поля на AFM-состояние $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$. Исходя из метамагнитной модели Ландау [15] предполагалось, что FM-связь внутри слоев Co сильная, а AFM-связь между слоями Co, разделенными слоями NdO_δ , ослаблена из-за большого размера ионов Nd^{3+} . Выше $T \simeq 20\text{ K}$ соединение $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ представляет смесь обменно-связанных FM- и AFM-фаз, что подтверждается обнаружением обменного смещения [8]. Неоднородное магнитное состояние $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ согласуется с нейтронными данными для близкого по составу соединения $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ [16].

Магнитные и транспортные свойства рассматриваемых соединений в большой степени определяют

ся и содержанием кислорода [3, 17]. О свойствах соединений $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с более высоким содержанием кислорода $\delta > 0.5$ в настоящее время известно мало (см. ссылки в работе [18]). В монокристаллах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ свойства электронных ($\delta < 0.5$) и дырочных ($\delta > 0.5$) соединений асимметричны. С увеличением концентрации носителей тока в электронных соединениях электросопротивление увеличивается, намагниченность уменьшается, а в дырочных — электросопротивление уменьшается, намагниченность увеличивается [3].

В поликристаллах $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ FM-состояние сохраняется ниже T_N при всех значениях δ и объяснено влиянием размера иона Nd^{3+} на AFM-состояние [18]. При увеличении δ температуры транспортных и магнитных переходов (T_{MI} , T_N и T_C) уменьшаются примерно на 100–150 K. Сильная зависимость температур Кюри T_C , Нееля T_N и перехода металл–изолятор T_{MI} от содержания кислорода объяснена возникновением ионов Co^{4+} и влиянием их на обменные взаимодействия. Для всех значений δ переход металл–изолятор в кобальтитах $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS-состояния в металлической фазе в IS/LS-состояние в полупроводниковой фазе, при этом с увеличением δ спиновое состояние ионов Co^{3+} увеличивается от IS/LS- к HS/LS-состоянию. При значениях $\delta \simeq 0.65$ происходит переход типа «сильнолегированный полупроводник–плохой металл» без резкого изменения спинового состояния ионов Co^{3+} [18].

Цель данной работы — выяснение влияния содержания кислорода δ на электрические, магнитные свойства и спиновое состояние ионов Co в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ вблизи переходов металл–изолятор. Известные данные спиновых состояний ионов Co^{3+} оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не согласуются его структурными данными [19–22], а для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ изменение спиновых состояний ионов Co при переходе в металлическое состояние не обнаружено [17]. Влияние ионов Co^{4+} на спиновое состояние ионов Co^{3+} также не выявлено.

Данная работа является продолжением цикла наших работ [8, 18, 23, 24] по исследованию влияния вида редкоземельного иона на спиновое состояние ионов Co при переходе металл–изолятор в кобальтитах $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta \simeq 0.50$. В настоящее время многие исследователи полагают, что в кобальтитах $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ионы Co^{3+} переходят из HS/IS-состояния в металлической фазе в LS/IS-состояние в полупроводниковой фазе. Однако структурные ис-

следования соединений $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ на основе Gd [4], Tb [5], Pr [20] не согласуются с этим предположением. Парамагнитные свойства слоистых кобальтитов, из исследований которых определяются спиновые состояния ионов Co, обусловлены РМ-вкладами ионов Co и R^{3+} . Но большинство исследователей не учитывают или неправильно определяют РМ-вклад редкоземельного иона R^{3+} (см. ссылки в [24]). Некоторые авторы предполагают, что ионы Pr^{3+} в соединениях $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ немагнитны [17]. Наши исследования $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, где $\delta \simeq 0.50$, R=Gd, Tb, Nd [8, 18, 23, 24], показывают, что при учете РМ-вклада ионов R^{3+} переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS- в LS/IS-состояние в согласии с известными структурными данными [4, 5, 20]. Ниже показано, что ионы Pr^{3+} в соединениях $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ обладают магнитным моментом и РМ-видом температурного поведения намагниченности.

В данной работе впервые показано, что переход из металлического в полупроводниковое состояние в слоистых кобальтитах $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.75$ происходит при изменении спинового состояния ионов Co, и предложена модель спинового перехода металл–полупроводник с учетом ионов Co^{3+} и Co^{4+} . Переход металл–полупроводник в $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} в пирамидах из HS/LS- в HS/IS-состояние, без изменения спинового состояния ионов Co^{3+} и Co^{4+} в октаэдрах. Предполагается, что ионы Co^{4+} в слоистых кобальтитах всегда находятся в LS ($S = 1/2$)-состоянии из-за сильного кристаллического поля [25]. Предложенная модель спинового перехода хорошо согласуется с экспериментом и объясняет отрицательный коэффициент объемного расширения $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ [26].

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поликристаллические образцы $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ синтезированы твердофазным методом из исходных компонентов Pr_6O_{11} , BaCO_3 и Co_3O_4 ступенчатым отжигом на воздухе при $T = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Спрессованные в таблетки образцы спекали при температуре 1165°C в течение 24 ч. Плотность образца составляла около 90 % от рентгеновской плотности. Абсолютное содержание кислорода $\delta \simeq 0.74$ определено методом восстановления образца в водороде. Содержание кислорода $\delta \simeq 0.52$ достигнуто дополнительным отжигом исходного

образца на воздухе при определенной температуре с последующей закалкой и определялось по изменению веса [3]. По данным порошковой дифракции рентгеновских лучей все образцы были однофазными. При комнатной температуре поликристаллы $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ имеют тетрагональную структуру $P4/mmm$ (№ 123) с элементарной ячейкой $a_p \times a_p \times 2a_p$, где a_p — параметр псевдокубической ячейки перовскита. Образец с $\delta \simeq 0.52$ имеет орторомбическую структуру и описывается пространственной группой $Pmmm$ (№ 47) с элементарной ячейкой $a_p \times 2a_p \times 2a_p$. Значения структурных параметров образцов согласуются с литературными данными [11]. Измерения электросопротивления проведены четырехконтактным методом.

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta = 0.52, 0.74$

С увеличением δ величина электросопротивления и вид его температурной зависимости $\rho(1/T)$ соединений $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ заметно различаются (рис. 1). С увеличением δ электросопротивление сильно уменьшается. В температурном интервале 100–400 К величина электросопротивления $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ примерно на 2 порядка меньше, чем в $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$. В кобальтите $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при $T_{MI} \simeq 350 \pm 2$ К происходит переход типа изолятор–«плохой» металл. Выше T_{MI} образец переходит в слабо зависящее от температуры состояние электросопротивления с $\rho \simeq 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, что соответствует переходу к плохому металлу. Здесь знак производной электросопротивления $d\rho/dT$ остается отрицательным, свидетельствуя о полупроводниковом характере $\rho(T)$, связанном с вкладом межгранульных сопротивлений поликристалла.

При увеличении δ соединение $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ не испытывает перехода типа металл–изолятор, а происходит плавный переход из металлического в полупроводниковое состояние при $T_{MSC} \simeq 270 \pm 10$ К (вставка к рис. 1b). Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ при $T > T_{MSC}$ имеет металлическое поведение, величина электросопротивления увеличивается примерно на 15 % при нагреве до 400 К от минимального значения электросопротивления $\rho_{min} \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при $T_{MSC} \simeq 270 \pm 10$ К. Приведенные данные электросопротивления $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ согласуются с металлическим поведением электросопротивления, обна-

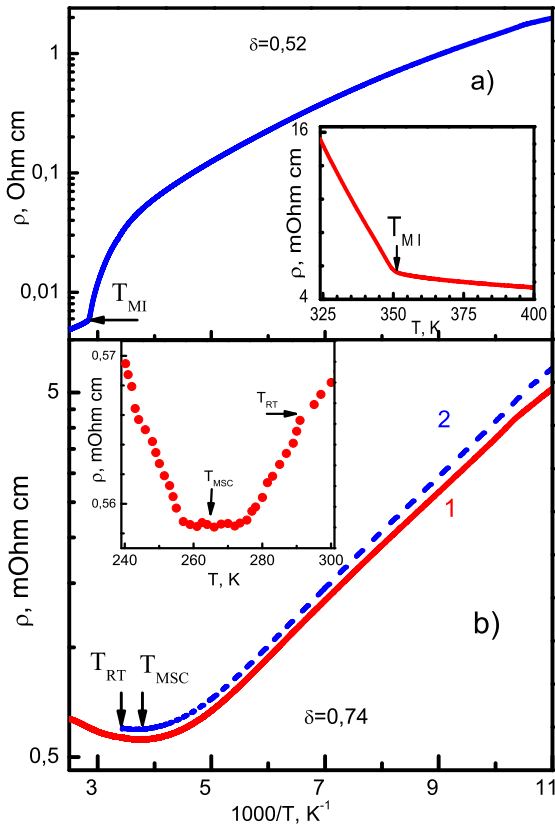


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности поликристаллов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (a) и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ (b). Описание кривых 1 и 2 в тексте. На вставках приведены температурные зависимости электропроводности образцов вблизи переходов металл–полупроводник

руженным в поликристалле $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.70}$ [1]. С увеличением содержания кислорода температуры переходов уменьшаются примерно на 80 K (см. вставки к рис. 1).

Отметим различный — резкий и плавный — характер поведения $\rho(T)$ этих двух образцов при переходе в непроводящее состояние. Такая особенность $\rho(T)$ согласуется с резким изменением спинового состояния ионов Co^{3+} в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и с плавным в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ вблизи температур перехода (см. ниже). Эти результаты качественно подтверждают влияние спинового состояния на электропроводность. Температурная зависимость электропроводности $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ в небольшом интервале температур (около 100 K) ниже T_{MSC} описывается активационным выражением (кривая 1 на рис. 1b)

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (1)$$

с энергией активации электропроводности $\Delta E \simeq 30$ мэВ и предэкспоненциальным коэф-

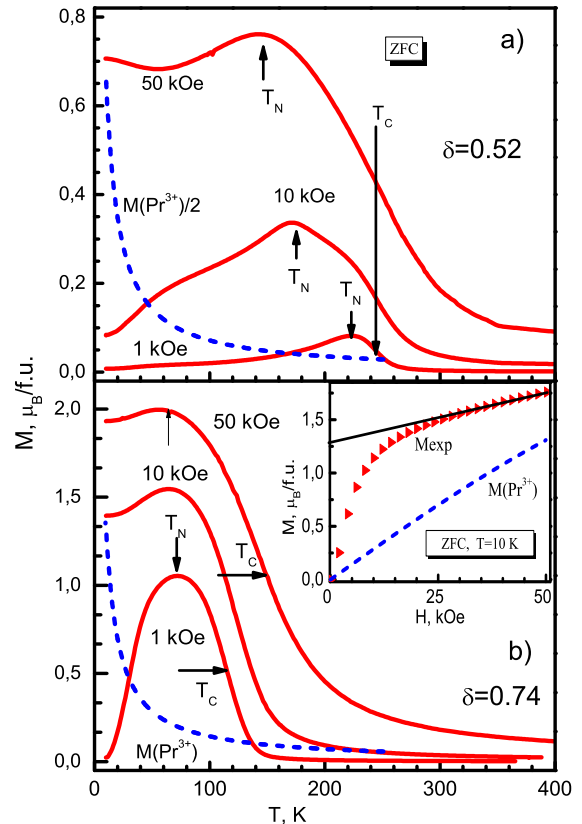


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (a) и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ (b) в магнитном поле $H = 1, 10, 50$ кЭ. Вставка к рис. 2b — полевые зависимости намагниченности (символы) при 10 K. Штриховые линии — РМ-вклад ионов Pr^{3+} , определенный из выражения (2) при $H = 50$ кЭ

фициентом $\rho_0 \sim 10^{-4}$ Ом·см, присущими сильно легированным полупроводникам. Близкие значения ΔE и ρ_0 были найдены в $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ [18].

Обнаружено нестационарное поведение электропроводности оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$: электропроводность не возвращается в исходное состояние и увеличивается после температурных изменений (штриховая кривая 2 на рис. 1b). Можно предположить, что переход металл–полупроводник $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ при $T_{MSC} = 270 \pm 10$ K сопровождается структурным переходом, которым можно объяснить нестационарное поведение электропроводности оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$. В пользу этого предположения свидетельствуют изменения спиновых состояний ионов Co^{3+} при $T < T_{ST} \simeq 280$ K (см. ниже). Для проверки этого предположения мы провели измерения $\rho(T)$ при двух способах изменения температуры образца. Сначала образец был измерен при температуре от 77 до 400 K и

охлажден до комнатной температуры. При нагреве выше T_{MSC} (нагрев от комнатной температуры $T_{RT} = 293$ К до 400 К и охлаждение до T_{RT}) электросопротивление возвращается в исходное значение (кривая 1 на рис. 1b). При охлаждении образца ниже T_{MSC} (от T_{RT} до 77 К и обратно до T_{RT}) электросопротивление не возвращается к исходному значению и увеличивается на 10–15 % (кривая 2 на рис. 1b).

Нестационарное поведение электросопротивления может быть связано с влиянием размера иона Pr^{3+} . Кобальтиты $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с большими размерами ионов ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$) демонстрируют метастабильные состояния [27]. Кислородные вакансии в соединениях $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ с малыми размерами ионов R упорядочены, места кислорода упорядочены в плоскости RO_δ вдоль оси a , и ионы Co^{3+} расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид CoO_5 [1]. Согласно нейтронным исследованиям, соединения $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.75$ склонны к разупорядочению. В соединениях $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.75(1)}$ упорядочение кислородных вакансий, как в соединениях $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$, не наблюдается [17]. Неупорядоченность кислородных вакансий также может быть причиной нестационарного поведения электросопротивления.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta = 0.52, 0.74$

На рис.2 приведены температурные зависимости намагниченности $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ при $T = 10\text{--}400$ К в магнитном поле $H = 1, 10, 50$ кЭ при охлаждении без магнитного поля (ZFC). Стрелками указаны температуры Кюри T_C , определенные из производной намагниченности dM/dT , температуры AFM-упорядочения (T_N) соединений, оцененные из температуры максимума намагниченности $M(T)$. Как и в других слоистых кобальтитах [1–7], при $H = 1$ кЭ намагниченность обоих соединений резко возрастает при температуре Кюри T_C , достигает максимума при температуре Нееля T_N , ниже которой уменьшается, что свидетельствует о переходе образца в AFM-состояние (рис. 2a). В отличие от $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ с малыми размерами ионов R [1–7], FM-намагниченность $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ и $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ ниже T_N не исчезает, увеличивается при увеличении магнитного поля, сохраняется до самых низких температур.

Температура Кюри $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ не зависит от напряженности магнитного поля до 50 кЭ,

$T_C = 243 \pm 2$ К. Температура T_N перехода в AFM-состояние сильно зависит от напряженности магнитного поля. С увеличением магнитного поля до 50 кЭ величина T_N уменьшается примерно на 80 К: от 223 до 145 К. Эти результаты показывают, что магнитное поле в основном влияет на AFM-состояние, подавляет его и усиливает FM-состояние. Фактически это означает, что $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ является метамагнетиком при высоких температурах, как $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ и $\text{Tb}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [3, 7, 8].

В отличие от $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$, в $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ при увеличении магнитного поля до 50 кЭ величина $T_N = 67 \pm 2$ К практически не меняется, а T_C увеличивается от 113 до 144 К. Результаты свидетельствуют о преобладании в этом соединении FM-взаимодействий. На это же указывает уменьшение T_N и T_C примерно на 100 К и большая намагниченность ($M \simeq 1.8\mu_B$) при увеличении содержания кислорода δ от 0.52 до 0.74. Аналогичные изменения T_N и T_C в зависимости от содержания кислорода обнаружены в $\text{Nd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [18]. Эти результаты для $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, как и для $\text{Nd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [18], объяснены увеличением содержания ионов Co^{4+} , уменьшением косвенного обмена $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$ и усилением FM-взаимодействий по эмпирическому правилу Гуденафа–Канамори из-за FM-сверхобменных взаимодействий $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{4+}$ [28].

Сравнение магнитных и электрических свойств $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Nd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [8, 18] показывает, что свойства их близки. Ферромагнитное поведение ниже T_N в $\text{Nd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [18] объяснено большим размером ионов Nd^{3+} в метамагнитной модели слоистых AFM [15]. Радиус иона Pr^{3+} даже больше, чем иона Nd^{3+} . Можно полагать, что FM-состояние в кобальтитах $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ также вызвано большим размером иона Pr^{3+} . Резкое увеличение намагниченности в магнитном поле $H \geq 1$ кЭ обнаружено в AFM-соединении $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.75}$ (см. вставку на рис. 2b в работе [17]). Результаты [17], как и в работе [8] для $\text{Nd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.48}$, можно объяснить переходом оксида $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.75}$ из AFM-состояния в метамагнитное состояние.

5. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ Co В КОБАЛЬТИТАХ $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta = 0.52, 0.74$

Ниже приведены результаты исследований спиновых состояний ионов Co соединений $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.74}$ вблизи переходов металл–полупроводник, определенные с учетом и без учета РМ-вклада ионов Pr . Магнитные свойства

соединений $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ определяются вкладами двух магнитных ионов: редкоземельного иона R и ионов Co. Из исследований полевых зависимостей намагниченности $\text{Gd}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.45}$ и $\text{Gd}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_5$ при 2 К установлено, что намагниченность насыщения обоих соединений очень близка к моменту свободного иона Gd^{3+} . Был сделан вывод, что в этих соединениях ион Gd^{3+} действует как невзаимодействующий редкоземельный парамагнитный ион [29]. Это предположение было распространено и на другие ионы. Для выделения вклада иона Co из намагниченности слоистого кобальтита вычитали РМ-вклад редкоземельного иона R, предполагая его невзаимодействующим [3, 6, 7]. Намагниченность невзаимодействующих парамагнитных ионов описывается функцией Бриллюэна $B_S(x)$ [30]:

$$M = N_A g \mu_B J B_S(x), \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, $x = g \mu_B J H / kT$, μ_B — магнетон Бора, g — фактор Ланде ионов R^{3+} , J — суммарный магнитный момент ионов R^{3+} , H — напряженность магнитного поля, k — постоянная Больцмана.

Штриховыми линиями на рис. 2 показаны температурные зависимости РМ-вклада невзаимодействующего иона Pr^{3+} в магнитном поле 50 кЭ, рассчитанные из выражения (2). Видно (рис. 2), что РМ-вклад иона Pr^{3+} почти 2 раза превышает величину намагниченности для $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.52}$ и определяет значительную часть намагниченности для $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.74}$ при $T \simeq 10$ –20 К. На вставке к рис. 2b показаны (символы) полевые зависимости намагниченности соединения $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.74}$ и вклад ионов Pr^{3+} (штриховая линия), рассчитанный из выражения (2) при 10 К.

Намагниченность насыщения $M_S \simeq (1.3$ – $1.4)\mu_B$, полученная экстраполяцией намагниченности при $H \rightarrow 0$, показывает, что РМ-вклад ионов Pr^{3+} значительно меньше рассчитанного. Меньшие, чем расчетные значения для свободных ионов, РМ-вклады обнаружены в соединениях $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.5$ для (R = Gd, Tb, Nd) [8, 18, 23, 24]. Полученные выше зависимости $M(H)$, по-видимому, означают, что ионы Pr^{3+} в соединениях $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ нельзя считать невзаимодействующими с соседними ионами. Кроме того, в работе [17] вообще считается, что ионы Pr^{3+} в соединениях $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ находятся в немагнитном (LS, $S = 0$) состоянии, так как их вклад не заметен.

Для определения РМ-вклада ионов Pr^{3+} мы провели измерения магнитных свойств соединений $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta \simeq 0.03$. В литературе

мы не нашли никаких сведений о магнитных свойствах $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.0}$. Мы ожидали, что соединение $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, как и $\text{R}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, где R = Tb, Dy, Ho, является антиферромагнетиком при $\delta = 0$ [31], и из измерений намагниченности в магнитном поле можно выделить РМ-вклад ионов Pr^{3+} . Ниже приведены результаты исследований намагниченности поликристалла $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.03}$ от 2 до 300 К в магнитном поле до 90 кЭ.

На вставке к рис. 3 приведены полевая зависимость намагниченности $M_{\text{Pr}^{3+}}(H)$ свободных ионов Pr^{3+} (кривая 1), определенная из выражения (2), и экспериментальные значения намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ кобальтита $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.03}$ (символы) при 2 К. Видно, что значения $M_{\text{exp}}(H)$ почти в 3 раза меньше намагниченности $M_{\text{Pr}^{3+}}(H)$ и не описываются выражением (2). Полевая зависимость намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ до $H \leq 60$ кЭ может быть описана выражением (3) при $\Theta = -34$ К (кривая 2):

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

где $x = g \mu_B J H / k(T - \Theta)$.

На рис. 3 показана температурная зависимость экспериментальных значений намагниченности M_{exp} кобальтита $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.03}$ при $H = 50$ кЭ в интервале $T = 2$ –300 К. Видно, что поведение намагниченности имеет парамагнитный характер: намагниченность монотонно увеличивается с уменьшением температуры. РМ-вклад ионов Pr^{3+} (кривая 1), определенный из выражения (2), явно не описывает поведение $M_{\text{exp}}(T)$. РМ-вклад ионов Pr^{3+} , определенный из выражения (3) при $\Theta = -34$ К (кривая 2), существенно меньше значений $M_{\text{exp}}(T)$.

Соединение $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.03}$ не является «чистым» антиферромагнетиком, так как для него $\delta \neq 0$. Вследствие этого, кроме РМ-вклада ионов Pr^{3+} в магнитном поле должны наблюдаться вклады от ионов Co^{2+} и Co^{3+} . Кривая 3 показывает температурную зависимость величины ΔM , равной разности экспериментальных (кривая M_{exp}) и расчетных (кривая 2) значений намагниченности кобальтита $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.03}$. Видно, что значения ΔM до $T \simeq 20$ К монотонно увеличиваются, при $T = 50$ –300 К значения ΔM остаются почти постоянными, $\Delta M \simeq 0.06\mu_B$. Можно предположить, что в кобальтите $\text{Pr}\text{Ba}\text{Co}_2\text{O}_{5.03}$ при 2 К и соотношении количества разновалентных ионов $\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+} \simeq 0.47 : 0.53$ формируется АФМ-структура. В магнитном поле 50 кЭ образуется другая АФМ-структура с равными количеством ионов Co^{2+} и Co^{3+} , а при

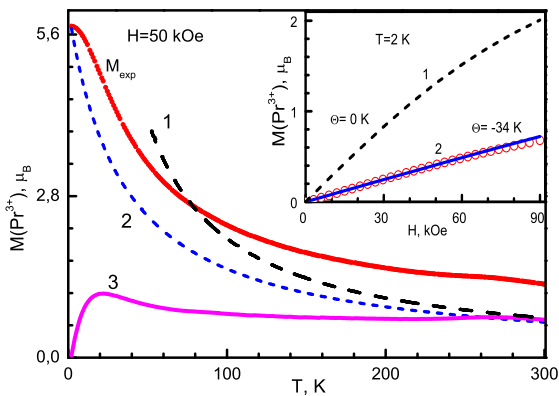


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.03}$ в магнитном поле $H = 50$ кЭ (M_{exp}): кривые 1 и 2 — расчет РМ-вклада ионов Pr^{3+} при $\Theta = 0, -34$ К, кривая 3 — вклад ионов Co^{2+} и Co^{3+} (см. текст). Вставка — полевые зависимости намагниченности кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.03}$ при 2 К (символы): кривые 1 и 2 — расчет РМ-вклада ионов Pr^{3+} при $\Theta = 0, -34$ К

$\delta = 0.03$ и $T = 50\text{--}300$ К возникает намагниченность $\Delta M \simeq 0.06\mu_B$ с ионами Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии LS ($S = 1$) [31]. Эксперимент сравнительно неплохо подтверждает предположение.

Эти эксперименты показывают, что ионы Pr^{3+} в соединениях $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.0+\delta}$ не являются свободными ионами; они обладают магнитным моментом, взаимодействуют с соседними ионами и имеют РМ-характер температурного поведения намагниченности. РМ-вклад ионов Pr^{3+} (до $H \leq 50$ кЭ) хорошо описывается выражением (3) при $\Theta = -34$ К. Расчеты показывают, что симметричная петля гистерезиса $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ при 10 К может быть получена, если РМ-вклад иона Pr^{3+} описывается выражением (3) при $\Theta = -34$ К. Полевая зависимость намагниченности редкоземельных ионов $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Nd}$ в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, где $\delta \simeq 0.5$, также описывается выражением (3) при $\Theta = -1.4, -8, -18$ К соответственно [8, 18, 24]. РМ-вклад редкоземельных ионов значительно меньше рассчитанного. Малые магнитные моменты обнаружены в редкоземельных соединениях и солях, что характеризует отклонения от закона Кюри [32]. Одной из причин отклонения от закона Кюри может быть влияние кристаллического поля соседних ионов на орбитальный момент ионов [32]. В случае с Gd, который не имеет орбитального момента, значение Θ минимально. Малые магнитные моменты качественно можно объяснить тем, что валентные электроны в редкоземельных соединениях проявляют иные магнитные свойства, чем в металле.

Спиновое состояние ионов Co нами рассмотрено для обоих случаев. Для определения вклада ионов Co из намагниченности кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.0+\delta}$ вычитали РМ-вклад как для свободных ионов Pr из выражения (2), так и для взаимодействующих ионов из выражения (3) при $\Theta = -34$ К. На рис. 3 видно, что кривые 1 и 2 с повышением температуры приближаются, но никогда не сойдутся. Наши расчеты показывают, что спиновое состояние ионов Co^{3+} для взаимодействующих ионов выше, чем для свободных ионов, но это различие не превышает экспериментальной ошибки определения эффективного магнитного момента $\Delta\mu_{eff} \simeq 0.1\mu_B$, и влиянием Θ на точность определения спиновых состояний можно пренебречь.

На рис. 4a и 4b (кривые 1 и 2) приведены экспериментальные значения обратной РМ-восприимчивости $\chi_{exp}^{-1}(T)$ и полученные после вычета РМ-вклада свободных ионов Pr^{3+} значения $\chi^{-1}(T)$ для поликристаллов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$. Значения эффективного магнитного момента ионов Co, полученные из описания поведения $\chi(T) \simeq \mu_{eff}^2 / (T - \Theta_{PM})$ законом Кюри–Вейса с учетом и без учета РМ-вклада ионов Pr, обозначены ниже как μ_{eff} и μ_{exp} соответственно; здесь Θ_{PM} — парамагнитная температура Кюри–Вейса. Видно, что почти линейная зависимость $\chi^{-1}(T)$ в металлической фазе меняется на нелинейное поведение $\chi^{-1}(T)$ в непроводящей фазе ниже T_{MI} и T_{MSC} (кривые 1 на рис. 4a и 4b) в обоих образцах. Это означает, что поведение $\chi^{-1}(T)$ невозможно описать законом Кюри–Вейса при постоянном значении $\mu_{eff}(T)$, и переход сопровождается изменениями $\mu_{eff}(T)$ с температурой. Для определения особенностей перехода металл–изолятор были найдены значения $\chi^{-1}(T)$ и $\chi_{exp}^{-1}(T)$ с интервалом $\Delta T = 3$ К, и для каждого участка определены дифференциальные значения $\mu_{eff}^{diff}/\text{Co}$ и $\mu_{exp}^{diff}/\text{Co}$ (кривые 1 и 2 на рис. 4c и 4d).

Температурная зависимость $\chi^{-1}(T)$ соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ типична для слоистых кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.5$ [1–7]. Ниже 400 К значения $\chi^{-1}(T)$ меняются с температурой приблизительно линейно (рис. 4a). Линейное поведение $\chi^{-1}(T)$ соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в металлической фазе (символы 1 на рис. 4a) описывается законом Кюри–Вейса значениями $\mu_{eff}/\text{Co} = (3.28 \pm 0.05)\mu_B$ и парамагнитной температурой Кюри $\Theta_{PM} = -27$ К. Отрицательное значение Θ_{PM} соответствует ответственности АФМ-взаимодействий в этой области температур [1–7]. В непроводящей фазе (ниже T_{MI}) только в небольшом интервале температур

(от $T = 280\text{--}320$ К) наблюдается линейное поведение $\chi^{-1}(T)$, которое можно описать законом Кюри–Вейса со значениями $\mu_{eff}/Co = (1.8 \pm 0.05)\mu_B$ и $\Theta_{PM} = 263$ К для соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$.

Дифференциальные значения μ_{eff}^{diff}/Co кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (символы 1 на рис. 4с) показывают немонотонное поведение: значение их постоянно, $\mu_{eff}^{diff}/Co \simeq (3.2 \pm 0.1)\mu_B$, в интервале температур от 400 до 370 К, резко уменьшаются до $\mu_{eff}^{diff}/Co \simeq 1.2\mu_B$ ниже $T_{ST} \simeq 356 \pm 2$ К, далее монотонно увеличиваются до $\mu_{eff}^{diff}/Co \simeq 1.8\mu_B$. Температура T_{ST} , при которой происходит резкое изменение наклона кривой $\chi^{-1}(T)$ (чему соответствует резкое уменьшение μ_{eff}^{diff}/Co) считается температурой перехода металл–изолятор, определенной из спинового состояния. Эта температура ($T_{ST} \simeq 356 \pm 2$ К) примерно на 5 К превышает температуру $T_{MI} \simeq 350 \pm 2$ К при $\delta = 0.52$ (см. рис. 1а). Эти расхождения объясняются влиянием межгранульного сопротивления поликристаллов. Аналогичные результаты получены для $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [18]. Температурные зависимости μ_{eff}/Co и μ_{eff}^{diff}/Co согласуются в пределах указанных выше ошибок определения значений μ_{eff}/Co . В металлическом состоянии ($T = 370\text{--}400$ К) значению $\mu_{eff}/Co \simeq (3.2 \pm 0.10)\mu_B$ из всех возможных состояний ионов Co^{3+} (рис. 4с) ближе всех соответствует смесь состояний HS ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) и LS ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) с $\mu_{eff}/Co = 3.43\mu_B$ в равном соотношении. В полупроводниковой фазе значению $\mu_{eff}/Co \simeq (1.7 \pm 0.10)\mu_B$ ближе всех соответствует смесь состояний IS ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) и LS ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) в октаэдрах и пирамидах.

Дифференциальные значения μ_{exp}^{diff}/Co кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, полученные из поведения χ_{exp}^{-1} примерно в 1.2–1.3 раза выше значений μ_{exp}^{diff}/Co , полученных с учетом РМ-вклада иона Pr (кривые 1 и 2 на рис. 4с). Значения $\mu_{exp}/Co = (4.10 \pm 0.10)\mu_B$ в металлической фазе и значения μ_{exp}/Co от $2.35\mu_B$ до $2.2\mu_B$ в непроводящей фазе, полученные из линейного поведения χ_{exp}^{-1} на рис. 4б, согласуются с данными μ_{exp}^{diff}/Co . Без учета РМ-вклада ионов Pr^{3+} в оксиде $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ ионы Co^{3+} должны находиться в металлической фазе в HS/IS-состоянии, а в полупроводниковой фазе в LS/IS-состоянии (кривая 2 на рис. 4с).

В работах [20–22] также полагают, что для кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ с учетом вклада Паули и примесей и без учета РМ-вклада ионов Pr^{3+} ионы Co^{3+} находятся в HS/IS-состоянии в металлической фазе и LS/IS-состоянии в полупроводниковой фазе.

Магнитные данные не позволяют определить кислородное (октаэдрическое или пирамидальное) окружение ионов Co^{3+} . Синхротронные дифракционные данные сверхвысокого разрешения показывают расширение октаэдров и сжатие пирамид $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ при переходе в металлическую фазу [20]. Так как ионный радиус Co^{3+} увеличивается с увеличением спинового состояния, эти результаты можно трактовать как увеличение спинового состояния ионов Co^{3+} в октаэдрах и уменьшение их в пирамидах при переходе в металлическую фазу. Из двух методов определения спинового состояния ионов Co — с учетом (символы 1 на рис. 4с) или без учета (кривая 2 на рис. 4с) РМ-вклада ионов Pr — только первый согласуется со структурными данными. Тогда переход металл–изолятор в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ должен происходить из HS/LS- в LS/IS-состояние при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS- в LS-состояние в октаэдрах, из LS- в IS-состояние в пирамидах.

Впервые использовать структурные данные — расширение октаэдров и сжатие пирамид в металлической фазе — для определения кислородного окружения ионов Co^{3+} предложено в работе [4]. К сожалению, в этой работе РМ-вклад ионов Gd^{3+} был определен неточно [23, 24]. Авторы определили спиновое состояние ионов Co^{3+} в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ как HS/IS-состояние в металлической фазе, IS/LS-состояние в полупроводниковой фазе. Предполагалось, что переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS- в LS-состояние в октаэдрах без изменения IS-состояния в пирамидах в противоречии со своими структурными данными в кобальтатах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [4] и в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [20–22]. Эта модель нашла широкое признание, и многие исследователи придерживаются этой модели перехода металл–изолятор. Наши исследования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, где $\delta \simeq 0.5$, R = Gd, Tb, Nd, Pr [8, 23, 24] показывают, что при учете РМ-вклада ионов R переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния из HS/LS- в LS/IS-состояние в согласии с известными структурными данными. Только в соединении $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, в котором ионы La^{3+} имеют наибольший размер из редкоземельных элементов, не обладают магнитным моментом и не вносят РМ-вклада в намагниченность, переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния из HS/IS- в LS/IS-состояние [12]. Размер редкоземельного иона влияет на кристаллическое поле на ионах Co, и, по-видимому, ионы La^{3+} оказывают влияние на спиновое состояние Co.

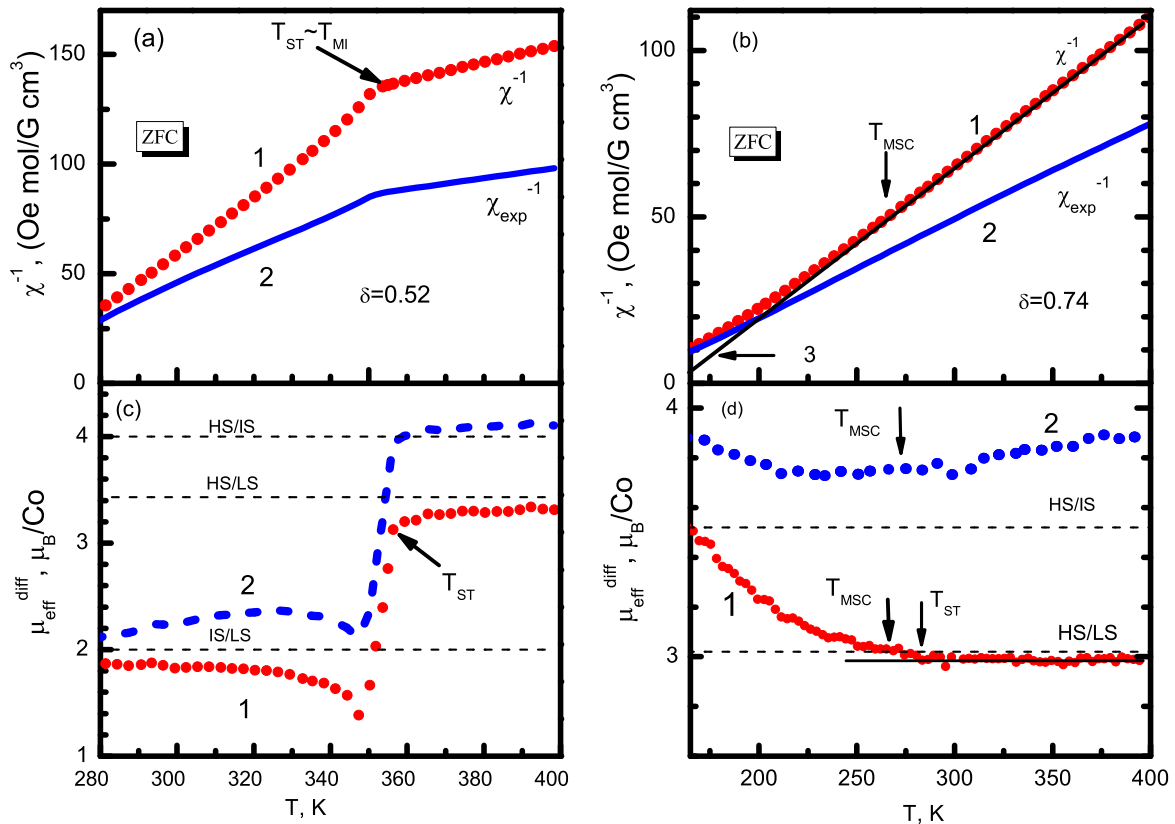


Рис. 4. Температурные зависимости обратной РМ-восприимчивости (χ^{-1}) кобальтитов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (a) и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ (b) с учетом и без учета РМ-вклада ионов Pr^{3+} (кривые 1) и (2) соответственно, а также эффективного магнитного момента $\mu_{eff}^{diff}/\text{Co}$ кобальтитов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (c) и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ (d) с учетом и без учета РМ-вклада ионов Pr^{3+} (кривые 1) и (2) соответственно)

На рис. 4b и 4d приведены результаты исследования спинового состояния ионов Co вблизи перехода металл–полупроводник оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$. Во всем интервале температур $T = 175\text{--}400\text{ K}$ (кривая 2 на рис. 4b) наблюдается линейное от температуры поведение $\chi_{exp}^{-1}(T)$, которое описывается законом Кюри–Вейса при постоянном значении $\mu_{eff}/\text{Co} = (3.67 \pm 0.05)\mu_B$ и $\Theta_{PM} = 135\text{ K}$. Приблизительно такими же постоянными значениями $\mu_{eff}/\text{Co} = (3.80 \pm 0.05)\mu_B$ и $\Theta_{PM} = 135 \pm 10\text{ K}$ описывается поведение $\chi_{exp}^{-1}(T)$ соединений $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75(1)}$ в работе [17] при $T = 150\text{--}300\text{ K}$. Дифференциальные значения $\mu_{exp}^{diff}/\text{Co}(T)$, полученные из зависимости $\chi_{exp}^{-1}(T)$, показывают немонотонное поведение (кривая 2 на рис. 4d): значения $\mu_{exp}^{diff}/\text{Co}$ от 175 до 225 K уменьшаются, далее остаются почти постоянными до $T \approx 300\text{ K}$, затем снова возрастают. Значения $\mu_{exp}^{diff}/\text{Co}(T)$, полученные без учета РМ-вклада, не обнаруживают ни металлического состояния в интервале

400–280 K, ни перехода металл–полупроводник при $T_{MSC} \approx 270\text{ K}$ (см. рис. 1b).

В зависимости от температуры значения $\chi^{-1}(T)$ для соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ (символы 1 на рис. 4b) изменяется плавно, без резких изменений. В интервале от $T = 400\text{ K}$ до $T \approx 280\text{ K}$ значения $\chi^{-1}(T)$ уменьшаются пропорционально температуре. Ниже $T \approx T_{MSC} = 280\text{ K}$ видно отклонение $\chi^{-1}(T)$ от линейной зависимости по температуре (линия 3). Дифференциальные значения эффективного момента в металлической фазе остаются приблизительно постоянными ($\mu_{eff}^{diff}/\text{Co} = (2.95 \pm 0.05)\mu_B$) от 400 K до температуры $T_{ST} \approx 280\text{ K}$, близкой к температуре перехода металл–полупроводник $T_{MSC} = 270 \pm 10\text{ K}$ (см. рис. 1b).

Ниже $T_{ST} \approx 280\text{ K}$ значения $\mu_{eff}^{diff}/\text{Co}$ монотонно увеличиваются до $\mu_{eff}^{diff}/\text{Co} \approx 3.50\mu_B$ при $T \approx 175\text{ K}$. В металлической фазе линейное по температуре поведение $\chi(T)$ хорошо описывается зако-

ном Кюри–Вейса с $\mu_{eff}/Co = (2.95 \pm 0.05)\mu_B$. В небольшом интервале температур вблизи $T = 175$ – 200 К линейное по температуре поведение $\chi^{-1}(T)$ описывается значением $\mu_{eff}/Co = (3.41 \pm 0.05)\mu_B$ в согласии с данными μ_{eff}^{diff}/Co . Таким образом, в металлической фазе значение $\mu_{eff}/Co \simeq 3\mu_B$ не зависит от температуры и увеличивается до $\mu_{eff}/Co \simeq 3.5\mu_B$ ниже $T_{ST} = 280 \pm 10$ К при переходе в полупроводниковую фазу при уменьшении температуры.

Если принять во внимание три спиновых состояния как Co^{3+} , так и Co^{4+} и наличие двух типов координации (пирамиды и октаэдры), то возникает несколько возможностей спиновых состояний ионов Co. В общем случае эффективный магнитный момент ионов μ_{eff}/Co можно определить из следующего выражения [1, 30]:

$$\mu_{eff}/Co = g[N_{Co^{4+}}^{oct}S_{Co^{4+}}(S_{Co^{4+}} + 1) + N_{Co^{3+}}^{oct}S_1(S_1 + 1) + N_{Co^{4+}}^{pyr}S_{Co^{4+}}(S_{Co^{4+}} + 1) + N_{Co^{3+}}^{pyr}S_2(S_2 + 1)]^{1/2}, \quad (4)$$

где $g = 2$, $N_{Co^{4+}}^{oct}$, $N_{Co^{4+}}^{pyr}$, $N_{Co^{3+}}^{oct}$, $N_{Co^{3+}}^{pyr}$ — количество ионов Co^{4+} и Co^{3+} в октаэдрах и пирамидах, S_1 и S_2 — спиновые состояния ионов Co^{3+} в октаэдрах и пирамидах соответственно, $S_{Co^{4+}}$ — спиновое состояние ионов Co^{4+} в октаэдрах.

Учтены некоторые факты и сделаны следующие предположения.

1. Ион Co^{4+} с большей степенью ковалентности предпочитает более крупную — октаэдрическую — координацию [17], ионы Co^{4+} присутствуют только в октаэдрах и отсутствуют в пирамидах, $N_{Co^{4+}}^{oct} = \delta - 0.5$, $N_{Co^{4+}}^{pyr} = 0$.

2. Четырехвалентный ион Co^{4+} в слоистых кобальтатах всегда находятся в LS-состоянии ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$) из-за сильного кристаллического поля [25].

3. Количество ионов Co^{3+} уменьшается за счет замещения их ионами Co^{4+} .

4. При $\delta \simeq 0.75$ ионы Co^{3+} и Co^{4+} сосуществуют в соотношении 3 : 1. Из условий электронейтральности следует, что $N_{Co^{3+}}^{oct} + N_{Co^{3+}}^{pyr} = 1.5 - \delta \simeq 0.75$.

Тогда выражение (4) принимает вид

$$\mu_{eff}/Co = g[N_{Co^{4+}}^{oct}S_{Co^{4+}}(S_{Co^{4+}} + 1) + N_{Co^{3+}}^{oct}S_1(S_1 + 1) + (\delta - N_{Co^{3+}}^{oct})S_2(S_2 + 1)]^{1/2}. \quad (5)$$

При этих предположениях можно получить значение $\mu_{eff}/Co \simeq 3\mu_B$ в металлической фазе, если $1/4$

мест ионов Co занимают ионы Co^{4+} в LS-состоянии ($S = 1/2$), примерно 0.35 ионов Co^{3+} в HS-состоянии ($S = 2$) занимают места в октаэдрах, а 0.40 ионов Co^{3+} в LS-состоянии ($S = 0$) расположены в пирамидах. Тогда переход металл–полупроводник объясняется изменением спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS- в HS/IS-состояние при изменении их состояния из LS ($t_{2g}^6 e_g^0$) в IS ($t_{2g}^5 e_g^1$) в пирамидах без изменений спинового состояния ионов Co^{3+} и Co^{4+} в октаэдрах.

На рис. 4d показаны расчетные значения $\mu_{eff}/Co = 3.02\mu_B$, $3.57\mu_B$ для HS/LS- и HS/IS-состояний ионов Co^{3+} при соотношении $Co^{4+} : Co^{3+} = 1 : 3$ ($\delta = 0.75$) из выражения (5). Значения $\mu_{eff}/Co = (2.95 \pm 0.05)\mu_B$ в металлической фазе, плавное возрастание $\mu_{eff}^{diff}/Co(T)$ при понижении температуры, близость температур изменения спинового состояния $T_{ST} \simeq 280$ К и перехода металл–полупроводник $T_{MSC} \simeq 270$ К хорошо согласуются с предлагаемой моделью.

Предложенная схема спиновых переходов объясняет результаты отрицательного коэффициента объемного расширения в $RrBaCo_2O_{5.74}$ [26]. Объем элементарной ячейки поликристаллов $RrBaCo_2O_{5.74}$ от 300 К до $T \simeq 150$ К уменьшается, далее увеличивается [26]. Дифференцированием объема элементарной ячейки dV/dT обнаружен отрицательный коэффициент объемного расширения в интервале температур $T = 100$ – 150 К. Полагаем, что результаты согласуются с увеличением спинового состояния ионов Co при понижении температуры. Так как ионный радиус Co^{3+} увеличивается с увеличением спинового состояния, переход из LS- в IS-состояние приводит к расширению образца, что на фоне теплового уменьшения решетки приводит увеличению объема решетки и к отрицательному коэффициенту объемного расширения при низких температурах. Материалы с отрицательным тепловым расширением имеют большое промышленное значение.

Спонтанный момент при низких температурах $M \simeq 0.7\mu_B/Co$, оцененный из намагниченности насыщения поликристаллов $RrBaCo_2O_{5.74}$ (см. вставку к рис. 2b), в предложенной модели спиновых состояний ионов Co можно объяснить ферромагнитным расположением ионов Co в октаэдрах и пирамидах и РМ-вкладом ионов Rr^{3+} . В работе [17] не было обнаружено никаких особенностей в эволюции объема решетки в $RrBaCo_2O_{5.75}$, которые могли бы свидетельствовать об изменениях спинового состояния ионов Co. Это не удивительно, так как исследования проведены ниже температуры перехода

металл–полупроводник $T_{MSC} \simeq 300$ К. В этой области температур спиновое состояние ионов Co меняется монотонно (кривая 1 на рис 4d). Мы полагаем, что при исследовании температурной зависимости объема решетки ниже $T \simeq 400$ К можно было бы обнаружить изменение спинового состояния ионов Co при $T \simeq 300$ К.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время роль редкоземельных ионов в FM-состоянии слоистых кобальтитов не выяснена. Эксперименты показывают, что редкоземельные ионы не являются свободными, они взаимодействуют с соседними ионами, обладают магнитным моментом и имеют PM-вид температурного поведения намагниченности. В большинстве работ магнитные данные при низких температурах анализируются без учета влияния редкоземельных ионов [11, 17, 33, 34]. Известна только одна работа, в которой предполагается, что в $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ подрешетки как Nd, так и Co упорядочены FM-связью внутри подрешеток и AFM-связью между ними, образуя общую ферромагнитную структуру [35]. Возникновение FM-взаимодействий ниже T_C в слоистых оксидах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ на основе $R = \text{Nd, Pr, La}$ [8, 11, 12] показывает, что магнитное состояние в них гораздо сложнее, чем в других оксидах. Проблема усложняется при $\delta > 0.5$, когда одновременно сосуществуют ионы Co^{3+} и Co^{4+} . Определение магнитного и спинового состояний таких соединений при низких температурах требует приготовления совершенных кристаллов и дополнительных (нейтронных, рентгеновских и магнитных) исследований.

Проведенные исследования позволяют предложить следующую схему спиновых переходов ионов Co в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при увеличении содержания кислорода.

1. Спиновое состояние ионов Co^{3+} в металлической фазе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\delta = 0.52, 0.74$ при увеличении содержания кислорода остается неизменным: ионы Co^{3+} остаются в HS-состоянии в октаэдрах и в LS-состоянии в пирамидах. Количество мест ионов Co^{3+} уменьшается за счет замещения их ионами Co^{4+} в LS-состоянии ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$).

2. Переход из металлического в полупроводниковое состояние в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.50$ происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS ($S = 2$) в LS ($S = 0$) в октаэдрах и из

LS ($S = 0$) в IS ($S = 1$) в пирамидах в согласии с известными структурными данными.

3. Переход из металлического в полупроводниковое состояние в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \simeq 0.75$ происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS- в HS/IS-состояние. При этом спиновые состояния ионов Co^{3+} (HS, $S = 2$) и Co^{4+} (LS, $S = 1/2$) в октаэдрах остаются неизменным, а в пирамидах при понижении температуры ионы Co^{3+} плавно переходят из LS-состояния ($S = 0$) в IS-состояние ($S = 1$).

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы «Спин», № 122021000036-3 и «Электрон», № 122021000039-4). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН. Благодарим А. С. Вологова за проведение некоторых магнитных измерений с использованием оборудования PPMS DynaCool T9 УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968), при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Проект № 075-15-2021-677).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., J. Sol. St. Chem. **142**, 247 (1999).
2. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
3. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
4. C. Frontera, J. L. García-Munoz, 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. Z. X. Zhou and P. Schlottmann, Phys. Rev. B **71**, 174401 (2005).
7. M. Baran, V. I. Gatal'skaya, R. Szymczak et al., J. Phys.: Condensed Matter **15**, 8853 (2003).
8. Н. И. Солин, С. В. Наумов, Письма в ЖЭТФ **114**, 179 (2021).
9. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл–изолятор*, Наука, Москва (1979).
10. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., УФН **179**, 837 (2009).

11. S. Ganorkar, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, and A. Banerjee, *J. Appl. Phys.* **110**, 053923 (2011).
12. E.-L. Rautama, V. Caignaert, Ph. Boullay et al., *Chem. Matter* **21**, 102 (2009).
13. H. D. Zhou and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **177**, 3339 (2004).
14. A. Jarry, H. Luetkens, Y. G. Pashkevich et al., *Physica B* **404**, 765 (2009).
15. L. Landau, *Phys. Zs. Sowjet.* **4**, 675 (1933).
16. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, and I. Mirebeau, *Phys. Rev. B* **66**, 184421 (2002).
17. C. Frontera, J. L. García-Munoz, and A. E. Carillo, *Phys. Rev. B* **70**, 18428 (2004).
18. Н. И. Солин и С. В. Наумов, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 531 (2022).
19. P. Miao, X. Lin, S. Lee et al., *Phys. Rev. B* **95**, 125123 (2017).
20. C. Frontera, J. L. García-Munoz, A. E. Carillo et al., *Phys. Rev. B* **74**, 054406 (2006).
21. C. Frontera, J. L. García-Munoz, A. E. Carillo et al., *JMMM* **316**, e731 (2007).
22. C. Frontera, J. L. García-Munoz, O. Castaño et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 104228 (2008).
23. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 206 (2018).
24. Н. И. Солин, С. В. Наумов, *ЖЭТФ* **157**, 824 (2020).
25. A. A. Taskin and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 176603 (2005).
26. P. Miao, X. Lin, A. Koda et al., *Adv. Mater.* **29**, 1605991 (2017).
27. E.-L. Rautama and M. Karppinen, *J. Sol. St. Chem.* **183**, 1102 (2010).
28. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1966).
29. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo, J. Craig, and N. Ali, *Phys. Rev. B* **65**, 064437 (2002).
30. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).
31. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, B. Domengès, I. Mirebeau, and L. Keller, *Eur. Phys. J. B* **21**, 163 (2001).
32. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971), гл. 9.
33. Md. M. Seikh, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **114**, 013902 (2013).
34. V. Pralong, V. Caignaert, S. Hebert, A. Maignan, and B. Raveau, *Solid State Ionics* **177**, 1879 (2006).
35. D. D. Khalyavin, O. Prokhnenko, N. Stüßer et al., *Phys. Rev. B* **77**, 174417 (2008).