

05,07

# Магнитные свойства и спиновое состояние ионов $\text{Co}^{3+}$ слоистого кобальтита $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$

© Н.И. Солин, С.В. Наумов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: solin@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 9 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 10 сентября 2024 г.

Принята к публикации 10 сентября 2024 г.

В кобальтитах  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  впервые определено спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  вблизи перехода металл–изолятор. В непроводящей фазе, как в других редкоземельных ( $R$ ) кобальтитах  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низком ( $LS, S = 0$ ) и промежуточном ( $IS, S = 1$ ) спиновых состояниях. В металлической фазе ионы  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах и пирамидах находятся в промежуточном ( $IS, S = 1$ ) спиновом состоянии. Переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  из  $IS$ - в  $LS$ -состояние в октаэдрах без изменения  $IS$ -состояния в пирамидах. Температурный гистерезис намагниченности показывает, что переход металл–изолятор в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  является фазовым переходом 1-го рода. Предполагается, что метамагнитное поведение редкоземельных кобальтитов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  обусловлено их слоистой структурой и определяется размером редкоземельного иона.

**Ключевые слова:** переход металл–изолятор, редкоземельный ион, метамагнитное поведение.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59084.233

## 1. Введение

Слоистые кобальтиты  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где  $R$  — редкоземельный ион, вызывают интерес из-за своих необычных электронных, структурных и магнитных переходов [1–9]. В них обнаружен ряд последовательных переходов: металл–изолятор (MI), парамагнитный (PM) → ферромагнитный (FM) → антиферромагнитный (AFM) переход. Предполагается, что эти явления возникают вследствие сильно коррелированных взаимодействий между электронными, орбитальными и спиновыми степенями свободы [2]. В отличие от манганитов, переход в кобальтитах не связан с магнитным упорядочением, что является следствием магнитно-активного (антиферромагнитного) характера матрицы  $R\text{MnO}_3$  в случае манганитов и слабомагнитного (парамагнитного) поведения  $R\text{CoO}_3$  в случае кобальтитов [7]. Оксиды  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль  $c$ -оси, в которой слой  $\text{RO}_{0.5}$  и  $\text{BaO}$  перемежаются слоями  $\text{CoO}_2$ . Вследствие слоистости они являются сильно анизотропными [2]. В  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  присутствуют только ионы  $\text{Co}^{3+}$ , которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров  $\text{CoO}_6$  и квадратных пирамид  $\text{CoO}_5$ .

Основным вопросом для этих материалов является происхождение и выяснение движущих сил перехода металл–изолятор. Было признано, что ключом к пониманию этих явлений является изменение спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в зависимости от температуры. Из структурных и магнитных данных [3] сделан вывод, что в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  переход из непроводящей фазы

к металлической обусловлен возбуждением электронов  $LS$ -состояния в  $e_g$ -полосу  $HS$ -состояния  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах без изменений  $IS$ -состояния  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидах. Хотя эта модель противоречит структурным данным, она нашла широкое признание и считается справедливой для всех редкоземельных ионов. Спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  устанавливается по магнитным измерениям с учетом PM-вклада редкоземельных ионов. Уточнение парамагнитного вклада ионов  $R^{3+}$  показывает [10], что переход в немагнитное состояние происходит вследствие изменения высокоспинового ( $HS, S = 2$ ) состояния в низкоспиновое ( $LS, S = 0$ ) состояние в октаэдрах, и превращения низкоспинового  $LS$ -состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в промежуточное ( $IS, S = 1$ ) спиновое состояние в пирамидах.

Размер редкоземельного иона незначительно влияет на температуру перехода металл–изолятор, и температуру Кюри [11]. Слоистые кобальтиты проявляют метамагнитное поведение, температура перехода ( $T_m$ ) из FM-состояния в AFM зависит от магнитного поля [2,5,6]. Метамагнитное поведение  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\delta \approx 0.50$ , в больших магнитных полях при низких температурах объяснено [6] большим размером редкоземельных ионов на основе метамагнитной модели Л. Ландау [12].

Размер редкоземельного элемента влияет на магнитное состояние  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ . С увеличением размера редкоземельных ионов  $R = \text{Eu} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Pr}$  в AFM-состоянии возникают FM-корреляции. В  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где  $R = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Pr}$ , FM-взаимодействия присутствуют при всех температурах ниже температуры Нееля  $T_N$  даже в антиферромагнитно упорядоченной фазе [6,13–15].

Природа метамагнитного поведения и FM-состояния в AFM-фазе не ясна.

Из всех синтезированных  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где  $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ , в настоящее время наименее изучены соединения с наименьшим размером ионов:  $R = \text{Dy}$  и  $\text{Ho}$ . Известны всего три работы, одна [16] — посвященная исследованиям магнитных и электрических свойств, две другие — структурным данным  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  [17,18]. Отличительной особенностью этих соединений является то, что переход металл–изолятор происходит при  $\delta \approx 0.50$ .

Методом порошковой нейтронной дифракции показано, что  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  ниже 230 К имеет антиферромагнитную структуру с ионами  $\text{Co}^{3+}$  в промежуточном (IS,  $S = 1$ ) спиновом состоянии в октаэдрическом и пирамидальном окружении. При низких температурах магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{3+}$  имеют скошенную магнитную структуру [17]. Рентгеновским и нейтронографическим исследованиями монокристалла  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  обнаружен структурный переход и аномалии электросопротивления ниже  $T_{\text{MI}} \approx 325$  К. Серия очень слабых сверхструктурных рентгеновских рефлексов от монокристалла  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  объяснена в предположении, что при  $T_{\text{MI}}$  происходит структурный переход 2-го рода из фазы с пространственной группой Pmmm в фазу Pmma [18]. Ниже показываем, что переход металл–изолятор при  $T = 325$  К в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  происходит вследствие фазового перехода 1-го рода.

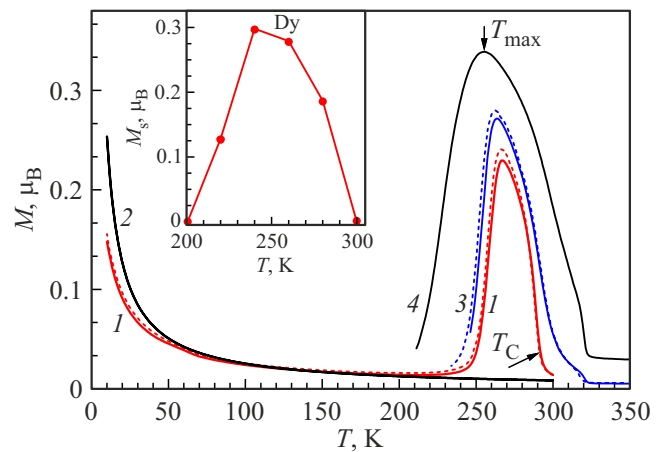
Работа направлена на определение спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  вблизи перехода металл–изолятор и выяснение природы метамагнитного поведения в слоистом кобальтите  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ .

## 2. Образцы и методики

Поликристаллы  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49(2)}$  были синтезированы твердофазным методом из исходных компонентов  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ступенчатым отжигом на воздухе при  $T = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$  [1,10]. Образцы с содержанием кислорода  $\delta \approx 0,50$  были приготовлены по методике, предложенной в работе [16]. При комнатной температуре поликристаллы  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  описываются орторомбической структурой (пространственная группа Pmmm, #47) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.871(0)$  Å,  $b = 7.827(9)$  Å,  $c = 7.527(8)$  Å. Значения структурных параметров образцов согласуются с литературными данными [16,17]. Измерения электросопротивления проведены четырехконтактным методом. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

## 3. Магнитные свойства

На рис. 1 приведены температурные зависимости  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  в интервале 10–350 К для трех значе-

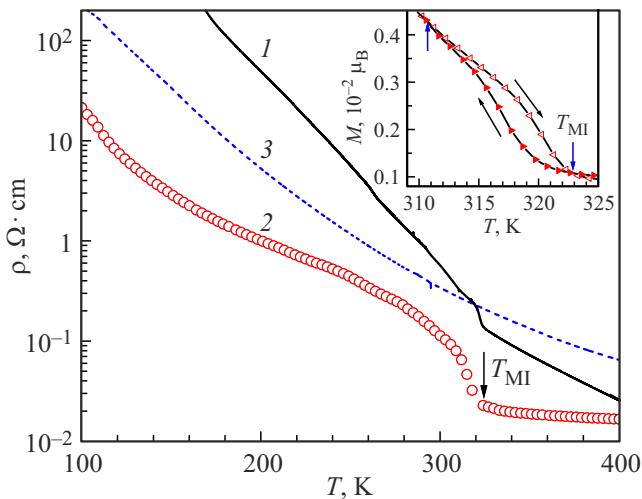


**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  при  $H = 1, 10$  и  $50$  кОе (кривые 1, 3 и 4 соответственно; кривая 2 — парамагнитный вклад свободного иона Dy). Вставка: температурная зависимость спонтанной намагниченности  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ .

ний магнитного поля:  $H = 1, 10$  и  $50$  кОе (рис. 1). Намагниченность  $M_{\text{exp}}(T)$ , измеренная в магнитном поле 1 кОе после охлаждения в нулевом поле (сплошная кривая 1), резко увеличивается при температуре Кюри  $T_C \approx 290$  К. Она существует в небольшом ( $\sim 50$  К) интервале температур, достигая максимума при температуре  $T_{\text{max}} \approx 267$  К, ниже которой резко уменьшается, характеризуя о переходе из FM- (или скошенного AFM) в AFM-состояние при  $T_N(\text{Co}^{3+}) \leq 200$  К. Температура Кюри  $T_C = 290 \pm 1$  К, оцененная по производной намагниченности  $dM/dT$ , согласуется с известными данными [1,16]. Кривые охлаждения в нулевом магнитном поле и охлаждения в поле (сплошная и пунктирная кривые 1 соответственно) близки и почти совпадают, что указывает на отсутствие FM-составляющей. Эти результаты указывают на совершенство кристалла и содержание кислорода  $\delta$  в нем, близкого к  $\delta \approx 0.50$ . Видно, что PM-вклад ионов  $\text{Dy}^{3+}$ , определенный при параметрах свободного иона Dy, ниже  $T \approx 150$  К (кривая 2 рис. 1) превышает экспериментальные значения намагниченности  $M_{\text{exp}}$ . (PM-поведение намагниченности образца ниже 200 К при 10 и 50 кОе не показано для ясности изображений.)

При увеличении магнитного поля до 50 кОе температура максимума намагниченности  $T_{\text{max}}$  сдвигается в сторону низких температур примерно на 12–14 К, т.е. магнитное поле подавляет AFM- и усиливает FM-состояние, т.е. соединение  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  показывает признаки метамагнитного поведения.

На вставке рис. 1 приведена температурная зависимость спонтанной намагниченности  $M_s$ , полученная из экстраполяции намагниченности  $M(H)$  в магнитном поле до 90 кОе. Видно, что  $M_s$  возникает при  $T_C \approx 290$  К и исчезает при  $200 \text{ К} \leq T \leq 220 \text{ К}$  в согласии с результатами нейтронных исследований [17]. При низких



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления трех образцов  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . (см. текст). Вставка: температурный гистерезис намагниченности  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ .

температурах магнитные моменты ионов  $\text{Co}$  находятся в состоянии (IS,  $S = 1$ ) и скошены в плоскости ( $a, b$ ) в октаэдрическом и пирамидальном окружении [17]. Величина спонтанной намагниченности в FM-состоянии мала —  $M_s < 0.3 \mu_B$ , и меньше ожидаемого значения  $M_s \approx 0.5 \mu_B$  для состояния (IS,  $S = 1$ ) ионов  $\text{Co}^{3+}$  для двойниковой структуры образцов [2]. Результаты объясняются скошенной магнитной структурой ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

Из исследований намагниченности при 10 кОе (кривая 3 рис. 1) обнаружен температурный гистерезис намагниченности (вставка рис. 2). При нагреве выше  $T = 323$  К остывание образца до  $T = 310$  К идет при меньшей намагниченности. Температурный гистерезис является типичным свойством фазового перехода 1-го рода. Обычно такой переход является следствием структурного фазового перехода. В слоистых кобальтитах разности энергий между разными спиновыми состояниями ионов  $\text{Co}$  малы. Вследствие этого при изменении параметров среды (температуры, магнитного поля и др.) в кобальтитах могут легко происходить переходы ионов  $\text{Co}$  из одного спинового состояния в другое [2]. Эти переходы сопровождаются структурным фазовым переходом, исчезновением энергетической щели, изменением транспортных свойств и переходом к квазиметаллическому состоянию.

#### 4. Электрические свойства

На рис. 2 приведены температурные зависимости электросопротивления для трех образцов  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $\delta$  — содержание кислорода. Синтезированные при  $1150^\circ\text{C}$  твердофазным методом из исходных компонентов  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  порошки  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  проверялись на однофазность рентгеновскими методами, прессовались в таблетки и отжигались при  $900^\circ\text{C}$  в

атмосфере чистого аргона в течение 4–5 h до значения  $\delta \approx 0$ . Далее таблетки подвергались различным термообработкам, и по изменению веса определялось содержание кислорода  $\delta$  [2]. Образец № 1 с  $\delta = 0.50(2)$  был отожжен в потоке кислорода при  $250^\circ\text{C}$  в течение 10 h и охлажден до комнатной температуры вместе с печью. Образец № 2 с  $\delta = 0.49(2)$  был отожжен в потоке кислорода при  $250^\circ\text{C}$  в течение 10 h и закален. Образец № 3 с  $\delta = 0.58(2)$  был отожжен при давлении 4 atm кислорода при 400 K и охлажден при 250 K до комнатной температуры вместе с печью. В закаленном образце № 2 более резко выражен переход МІ. В образце с  $\delta = 0.58(2)$  переход МІ не обнаружен. Температура фазового перехода  $T = 323$  К (см. вставку рис. 2) с точностью до нескольких градусов совпадает с температурой перехода МІ. Переход металл–изолятор в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  происходит вследствие фазового перехода 1-го рода при  $T = 323$  К.

#### 5. Спиновое состояние ионов $\text{Co}^{3+}$ слоистого кобальтита $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$

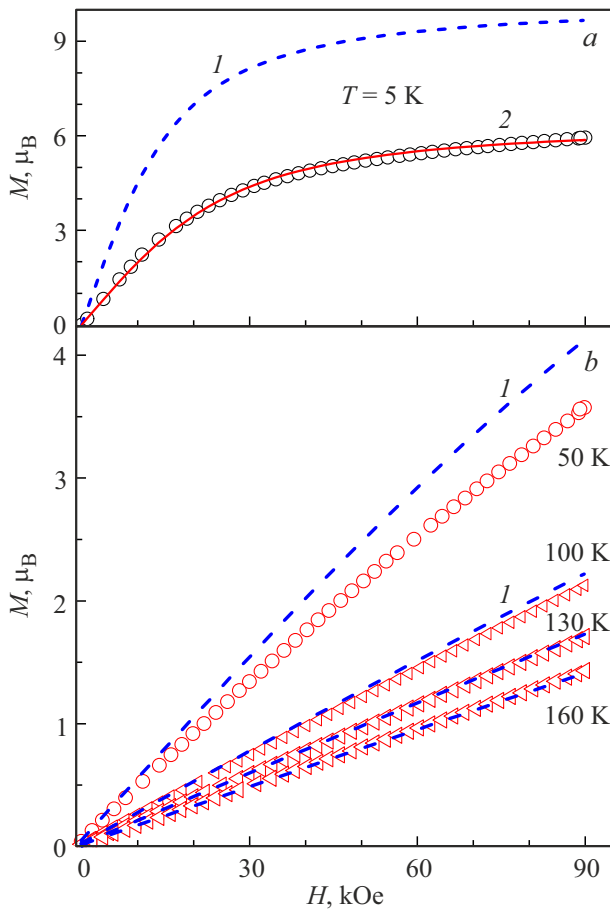
В настоящее время при определении спинового состояния ионов  $\text{Co}$  полагают, что редкоземельные ионы в слоистых кобальтитах действуют как невзаимодействующий свободный ион. Однако магнитные моменты  $R^{3+}$ , определенные при низких температурах из магнитных данных  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где  $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Nd}$  [5,6,10,19], меньше ожидаемых значений моментов для свободных ионов  $R^{3+}$ . Намагниченность ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в монокристалле  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  при 2 K примерно в 2 раза меньше, чем момент свободных ионов  $\text{Tb}^{3+}$  [5]. При этом намагниченность  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  при высоких температурах хорошо описывается восприимчивостью свободного иона  $\text{Tb}^{3+}$  [5]. Аналогичное поведение магнитных свойств показано ниже в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ .

Для выяснения природы РМ-вклада ионов  $\text{Dy}$  проведены измерения полевых зависимостей намагниченности  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  в широкой области температур  $T = 5\text{--}400$  К в магнитном поле до 90 кОе. При низких температурах и больших магнитных полях намагниченность  $M$  невзаимодействующих редкоземельных ионов описывается функцией Бриллюэна  $B_S(x)$  [20]:

$$M = N_A \cdot g \cdot \mu_B \cdot J \cdot B_S(x), \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $g$  — фактор Ланде,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $J$  — полный магнитный момент,  $x = gJ \cdot \mu_B \cdot H / (k_B T)$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

На рис. 3, *a* и *b* пустыми символами показаны результаты экспериментов, а пунктирными линиями *I* — результаты расчетов намагниченности  $M$  поликристалла  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  по выражению (1) при параметрах для свободных ионов  $\text{Dy}^{3+}$ :  $J = 15/2 \mu_B$ ,  $g = 4/3$ . Согласно нейтронным исследованиям, ниже  $T_N \approx 230$  К соединение  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  переходит в AFM-состояние. Спонтанный момент  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  ниже 200 K отсутствует,



**Рис. 3.** Намагниченность поликристалла  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  в зависимости от напряженности магнитного поля при а) 5 К и б) 50–160 К. Пустые символы — эксперимент, пунктирная линия 1 — расчет по выражению (1).

$M_s = 0$  (вставка рис. 1). Следовательно, намагниченность  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  ниже  $T \approx 200$  К определяется исключительно вкладом ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

При 5 К экспериментальные значения намагниченности  $M_{\text{exp}}$  (символы 2 рис. 3, а) меньше ожидаемых (пунктирная кривая 1 рис. 3, а) почти в 2 раза. Видно (рис. 3, б), что с увеличением температуры при  $T = 50$ –160 К разница между экспериментальными и расчетными значениями намагниченности уменьшается, и только при  $T \approx 160$  К экспериментальные значения намагниченности чуть превышают расчетные, характеризуя появление вклада ионов Со. Данные при  $T > 160$  К не приведены для ясности изображений. Эти результаты показывают, что ионы Ду являются взаимодействующими при низких температурах и невзаимодействующими при высоких температурах.

Результаты объясняются зависящей от температуры неколлинеарной (скошенной) магнитной структурой редкоземельных ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Предполагается, что при низких температурах ионы Ду упорядочены в неколлинеарную магнитную структуру. Вследствие скошенности

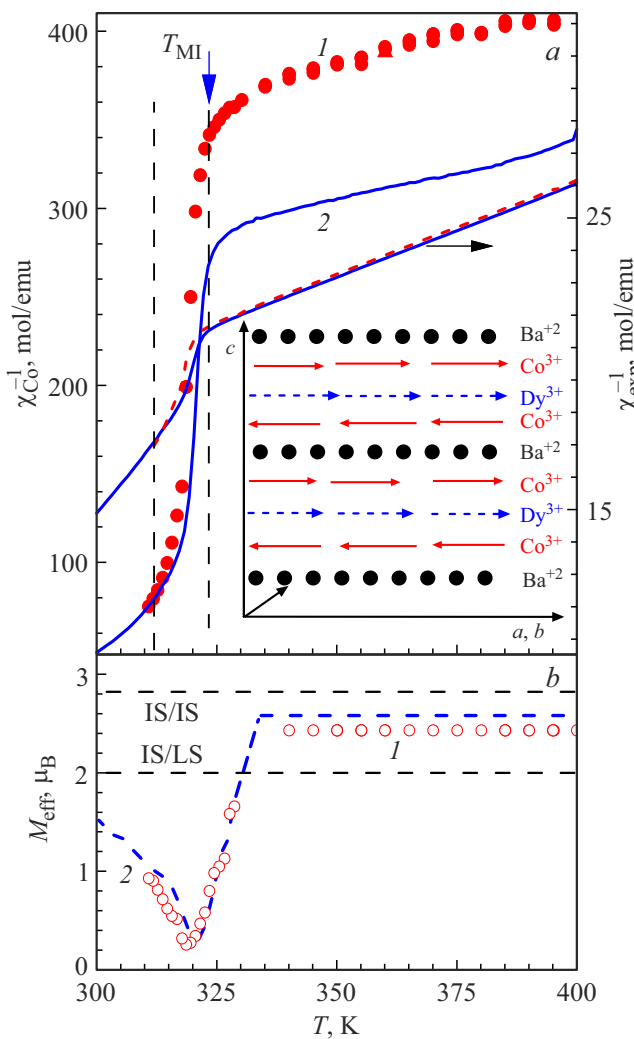
ионов Ду магнитное поле действует не на полный магнитный момент  $J$  редкоземельного иона, а только на его компоненту  $J_z$ , и ионы показывают пониженные значения магнитного момента при низких температурах. Видно (сплошная линия 2 рис. 3, а), что экспериментальные значения намагниченности  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  при 5 К хорошо описываются выражением (1) при  $J = 4.65 \mu_B$ , что соответствует углу скоса около  $53^\circ$ . Изменение неколлинеарной структуры  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  до коллинеарной при повышении температуры объясняется конкуренцией антиферромагнитного диполь-дипольного взаимодействия редкоземельных ионов и их обменного взаимодействия с ионами Со. Для цели определения спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  является важным, что выше  $T \approx 160$  К ионы Ду можно рассматривать как невзаимодействующие, и РМ-вклад можно определить из выражения (1).

Предварительные эксперименты показали, что вклад ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  существенно меньше (не более 5–6% от общей намагниченности) по сравнению с вкладами других соединений  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.49}$ , где  $R = \text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Nd}$  или  $\text{Pr}$  [6,10,19,21]. Для получения надежных значений спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  измерения намагниченности  $M(T)$  проведены при 50 кОе, а при  $H = 10$  кОе — в режиме стабилизации температуры усреднением намагниченности из 3-х измерений.

На рис. 4 (правая ось) приведена температурная зависимость экспериментальных значений обратной РМ-восприимчивости  $\chi_{\text{exp}}^{-1}(T)$  образца  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ , измеренных в магнитном поле  $H = 10$  и 50 кОе. В интервале 400–340 К наблюдается линейная зависимость  $\chi_{\text{exp}}^{-1}(T)$ , небольшой скачок ниже  $T_{\text{MI}} \approx 330$  К, далее явно нелинейная зависимость  $\chi_{\text{exp}}^{-1}(T)$ . Оцененное по закону Кюри–Вейса значение  $\mu_{\text{eff}} \approx 11.1 \mu_B$  слишком высокое, чтобы быть отнесенным к спиновому состоянию  $\text{Co}^{3+}$ . Величина  $\mu_{\text{eff}} = 11.1 \mu_B$  соответствует эффективному магнитному моменту  $\mu_{\text{eff}} = 10.65 \mu_B$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  в основном состоянии  ${}^6\text{H}_{15/2}$ . Для выделения вклада ионов  $\text{Co}^{3+}$  из общей намагниченности образца был вычтен вклад ионов  $\text{Dy}^{3+}$ , согласно выражению (1), и пересчитан  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$  для ионов кобальта (левая ось рис. 4). Учет вклада ионов  $\text{Dy}^{3+}$  увеличивает значения  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$  в металлической фазе в 12–15 раз.

В интервале температур 390–340 К обратная РМ-восприимчивость  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$  имеет примерно линейную зависимость от температуры. Ниже  $T \approx 340$  К начинается нелинейная часть  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$ : ниже  $T_{\text{MI}} \approx 335$  К происходит резкий скачок  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$ , далее монотонное нелинейное уменьшение  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$  при понижении температуры. В интервале температур 390–340 К РМ-восприимчивость описывается законом Кюри–Вейса с РМ-температурой  $\theta_{\text{PM}} = -150$  К и с  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} = 2.57 \pm 0.10 \mu_B$  и  $\theta_{\text{PM}} = -200 \pm 5$  К и с  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} = 2.43 \pm 0.10 \mu_B$  в магнитном поле 10 и 50 кОе.

В области температур  $T \approx 340$ –300 К практически нельзя выделить линейный участок на зависимости



**Рис. 4.** *a)* Температурная зависимость экспериментальных (правая ось) и с вычетом РМ-вклада ионов Dy (левая ось) значений обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$  поликристалла  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ . *b)* Температурные зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}$  для  $H = 10$  и  $50 \text{ kOe}$  — кривые 1 и 2 соответственно. Вставка: схема магнитной структуры слоистого соединения  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ .

сти  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$ : значения резко уменьшаются. В небольшом интервале температур  $300\text{--}315 \text{ K}$  парамагнитную восприимчивость можно описать  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} \approx 1.3 \mu_{\text{B}}$  и  $\theta_{\text{PM}} = +298 \text{ K} \approx T_{\text{C}}$ . Фактически это означает, что переход сопровождается изменением  $\mu_{\text{eff}}(T)$  с температурой. Для подтверждения этого предположения в интервале температур  $300\text{--}330 \text{ K}$  были выделены линейные участки  $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$ , и для каждого участка по закону Кюри–Вейса были определены дифференциальные значения  $\mu_{\text{eff}}$ . Видно (символы 1 рис. 4, *b*), что значения  $\mu_{\text{eff}}T$  достигают минимума и далее монотонно увеличиваются. Отрицательные и положительные значения  $\theta_{\text{PM}}$  характеризуют конкуренцию FM- и AFM-взаимодействий.

В металлическом состоянии ( $T \approx 330\text{--}390 \text{ K}$ ) среднему значению  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} \approx 2.50 \pm 0.10 \mu_{\text{B}}$  и  $\theta_{\text{PM}} \approx -175 \text{ K}$  из всех возможных состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  (рис. 4, *b*) ближе всех соответствует смесь IS-состояний ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ) в октаэдрах и пирамидах с  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} = 2.82 \mu_{\text{B}}$  с одинаковым соотношением 1:1. Ниже  $T_{\text{MI}}$  вблизи  $T_{\text{C}}$  ( $T = 300\text{--}320 \text{ K}$ ) значение  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} = 1.40 \pm 0.05 \mu_{\text{B}}$  означает, что не более одной четверти ионов  $\text{Co}^{3+}$  находятся в IS-состоянии ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ), остальные ионы находятся в LS-состоянии. Преобладание доли LS-состояния вблизи  $T_{\text{MI}}$   $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  обнаружено и в работе [5].

Таким образом, спиновые состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  вблизи перехода металл–изолятор в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  отличаются от кобальтитов с более крупными размерами редкоземельных ионов. Переход металл–изолятор в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  происходит при изменении спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  из IS-состояния в LS-состояние в октаэдрах без изменения IS-состояния в пирамидах. В  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , ( $R = \text{Tb, Gd, Nd, Pr}$ ) переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  из HS-состояния в LS-состояние в октаэдрах и из LS-состояния в IS-состояние в пирамидах [6,10,19,22].

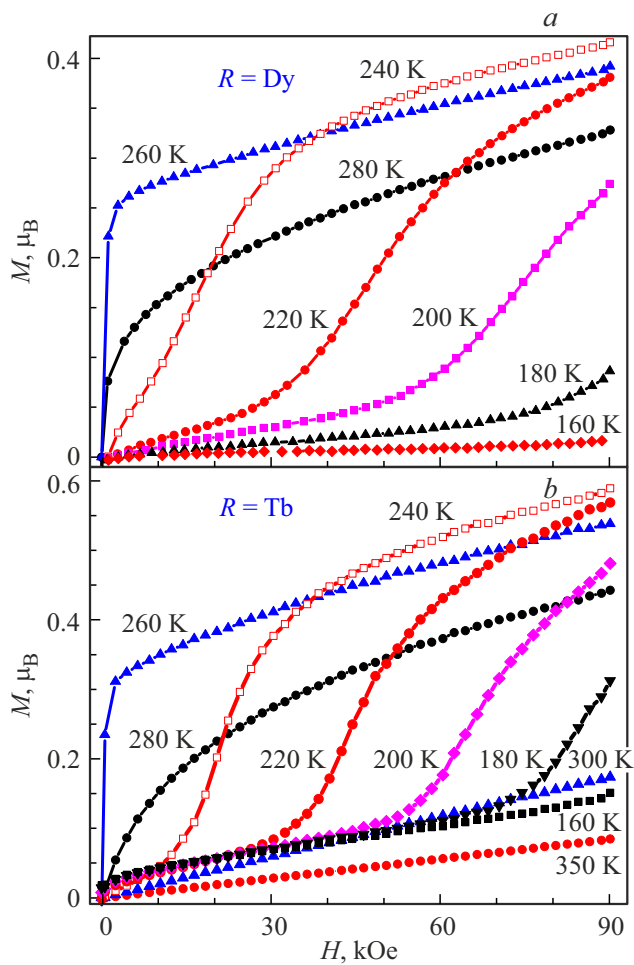
На рис. 4 вертикальными линиями показаны нижняя и верхняя температуры фазового перехода 1-го рода. Видно, что переход металл–изолятор в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  происходит ниже температуры фазового перехода 1-го рода и сопровождается резким уменьшением обратной РМ-восприимчивости и спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

## 6. Метамагнитное поведение

Из рис. 1 видно, что приложение магнитного поля  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  способствует установлению FM- из AFM-состояния при более низких температурах. Соединения, которые демонстрируют индуцированные магнитным полем переходы из AFM- в FM-состояние при низких температурах, называются метамагнетиками.

В монокристаллах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  ниже температуры метамагнитного перехода  $T_{\text{m}} = 260 \text{ K}$  обнаружен резкий переход из AFM- в FM-состояние при приложении магнитного поля выше критического значения. Критическое поле растет примерно линейно с охлаждением и достигает величины порядка  $200 \text{ kOe}$  при  $T = 0$ . Предполагается, что в магнитном поле происходит переориентация слабосвязанных магнитных подрешеток. Результаты объяснены как метамагнитный переход [2].

Метамагнитное поведение намагнитченности наблюдалось в монокристаллах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  [15]. В работе [6] высказано предположение, что метамагнитное поведение в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$  при низких температурах вызвано большим размером ионов Nd. Результаты объяснены в метамагнитной модели Ландау [12] для слоистых AFM-соединений, в которой предполагается, что FM-слои упорядочены антиферромагнитно, взаимодействие в FM-слоях сильнее, чем AFM-взаимодействие между слоями.



**Рис. 5.** Намагниченность *a)*  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  и *b)*  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$  в зависимости от напряженности магнитного поля при разных температурах.

Мы провели некоторые дополнительные исследования, анализировали известные результаты и сделали заключение, что метамагнитное поведение в слоистых кобальтатах может определяться размером редкоземельных ионов. Для обоснования вышесказанного на вставке рис. 4 приведена схема структуры слоистого соединения  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  вдоль  $c$ -оси. Соединения  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  имеют слоистую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль  $c$ -оси, в которой упорядоченные слои  $\text{RO}_{0.5}$  и  $\text{BaO}$  перемежаются слоями  $\text{CoO}_2$  [1,2]. Разделенные ионами редкоземельного иона FM-слои  $\text{Co}^{3+}$  упорядочены антиферромагнитно. Замещение половины ионов  $R^{3+}$  в  $R\text{CoO}_3$  более крупными немагнитными ионами  $\text{Ba}^{+2}$  экранирует в  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  магнитные слои  $\text{Co}^{3+}-R^{3+}-\text{Co}^{3+}$  от влияния соседних слоев ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Обменное AFM-взаимодействие между FM-слоями уменьшается с увеличением расстояния между ними. Вследствие этого AFM-взаимодействие между FM-слоями зависит от размера редкоземельного иона. В пользу этой модели свидетельствует то, что

в  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  с большим размером ионов La AFM-состояния вообще не существует [22].

Для выяснения влияния размеров  $R$ -иона на метамагнитное поведение определены критические поля для соединений  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  и  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  (рис. 5). Известно, что размеры ионов Tb и Dy меньше, чем размер ионов Gd [11]. Видно, что в магнитном поле происходит переход из AFM- в FM-состояние и критическое поле возрастает с понижением температуры. Анализ показывает, что критическое поле  $H_{\text{cr}}$  перехода линейно увеличивается с понижением температуры и описывается приблизительно одинаковыми численными выражениями для обоих соединений:  $H_{\text{cr}}, \text{kOe} = 250 - 0.98T$ .

Видно, что в соединениях  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где  $R = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$ , критические поля увеличиваются с уменьшением размера  $R$ -ионов до нескольких сотен кОе. При уменьшении размера  $R$ -ионов в  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где  $R = \text{Eu}$  [15], Nd [6] и Pr (не опубликовано), критические поля  $H_{\text{cr}}$  уменьшаются от 50 до 30 кОе при 5 К в зависимости от размера редкоземельного иона. Результаты показывают влияние размера ионов на метамагнитное поведение и согласуются с предлагаемой моделью.

С другой стороны, размеры ионов Eu и Gd различаются всего на 1%. Удивительно, что в монокристалле  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  индуцированный магнитным полем метамагнитный переход происходит в AF-фазе в магнитном поле  $H_{\text{cr}} \approx 50 \text{ kOe}$  при 5 К, существенно меньшим по сравнению  $H_{\text{cr}} \approx 200 \text{ kOe}$  в соединении с Gd. Обратим внимание, что с увеличением размера магнитный момент редкоземельных ионов уменьшается. Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  не имеют магнитного момента,  $J = 0$ . Значения магнитных моментов ионов Nd и Pr  $J \approx 3 \mu_B$  малы по сравнению  $J \approx 10 \mu_B$  для ионов Gd–Dy [23]. Можно предположить, что малые значения  $H_{\text{cr}}$  обусловлены ослаблением диполь-дипольных AFM-взаимодействий на фоне усиления FM-взаимодействий при увеличении размера редкоземельных ионов.

## 7. Заключение

1. Показано, что ион Dy в при высоких температурах можно рассматривать как свободный парамагнитный ион.

2. Показано, что спиновые состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  вблизи перехода в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  отличаются от спиновых состояний кобальтитов с более крупными размерами редкоземельных ионов. Переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  из IS- в LS-состояние в октаэдрах, без изменения IS-состояния в пирамидах. При этом в других редкоземельных кобальтатах спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  меняется из HS- в LS-состояние в октаэдрах и из LS- в IS-состояние в пирамидах.

3. Переход металл–изолятор в  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  и уменьшение спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  сопровождается фазовым переходом 1-го рода.

4. Предполагается, что метамагнитное поведение редкоземельных кобальтитов  $RBaCo_2O_{5.50}$  обусловлено их слоистой структурой и определяется размером редкоземельного иона.

### Благодарности

Авторы благодарят Д.А. Шишкина и А.В. Королева за проведение магнитных измерений.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (тема „Спин“, г.р. 122021000036-3).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **142**, 2, 247 (1999).
- [2] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 13, 134414 (2005).
- [3] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 18, 180405(R) (2002).
- [4] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **61**, 20, R13325(R) (2000).
- [5] C.M. Baran, V.I. Gatalskaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev, S.N. Barilo, K. Piotrowski, G.L. Bychkov, H. Szymczak. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 50, 8853 (2003).
- [6] Н.И. Солин, С.В. Наумов. Письма в ЖЭТФ **114**, 3, 179 (2021). [N.I. Solin, S.V. Naumov. *JETP Lett.* **114**, 3, 150 (2021)].
- [7] В.А. Рыжов, А.В. Лазута, В.П. Хавронин, П.Л. Молканов, Я.М. Муковский, А.Е. Пестун. ФТТ **56**, 1, 74 (2014). [V.A. Ryzhov, A.V. Lazuta, V.P. Khavronin, P.L. Molkanov, Ya.M. Mukovskii, A.E. Pestun. *Phys. Solid State* **56**, 1, 68 (2014)].
- [8] P. Miao, X. Lin, S. Lee, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Yonemura, T. Ueno, N. Inami, K. Ono, Y. Wang, T. Kamiyama. *Phys. Rev. B* **95**, 12, 125123 (2017).
- [9] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 2, 026401 (2004).
- [10] Н.И. Солин, С.В. Наумов, С.В. Телегин. Письма в ЖЭТФ **107**, 3, 206 (2018). [N.I. Solin, S.V. Naumov, S.V. Telegin. *JETP Lett.* **107**, 3, 203 (2018)].
- [11] E.-L. Rautama, M. Karppinen. *J. Solid State Chem.* **183**, 5, 1102 (2010).
- [12] Л.Д. Ландау. *Phys. Zs. Sowjet.* **4**, 675 (1933).
- [13] A. Jarry, H. Luetkens, Y.G. Pashkevich, M. Stingaciu, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Lemmens, H.-H. Klaus. *Physica B* **404**, 5–7, 765 (2009).
- [14] S. Ganorkar, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, A. Banerjee. *J. Appl. Phys.* **110**, 5, 053923 (2011).
- [15] M. Baran, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, V.I. Gatalskaya, L.A. Kurochkin, S.V. Shiryayev, R. Szymczak, H. Szymczak. *Acta Physica Polonica A* **105**, 1–2, 209 (2004).
- [16] H.D. Zhou, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **177**, 10, 3339 (2004).
- [17] J.-E. Jørgensen, L. Keller. *Eur. Phys. J. B* **66**, 4, 445 (2008).
- [18] Yu.P. Chernenkov, V.P. Plakhty, A.G. Gukasov, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, V. Hinkov, V.I. Fedorov, V.A. Chekanov. *Phys. Lett. A* **365**, 1–2, 166 (2007).
- [19] Н.И. Солин, С.В. Наумов, В.А. Казанцев. ЖЭТФ **157**, 5, 824 (2020). [N.I. Solin, S.V. Naumov, V.A. Kazantsev. *JETP* **130**, 5, 690 (2020)].
- [20] С.В. Вонсовский. Магнетизм, гл. 9. Наука, М. (1971).
- [21] E.-L. Rautama, V. Caignaert, Ph. Boullay, A.K. Kundu, V. Pralong, M. Karppinen, C. Ritter, B. Raveau. *Chem. Mater.* **21**, 1, 102 (2009).
- [22] Н.И. Солин, С.В. Наумов, А.В. Королев, В.Р. Галахов. ЖЭТФ **164**, 5, 770 (2023). [N.I. Solin, S.V. Naumov, A.V. Korolev, V.R. Galakhov. *JETP* **137**, 5, 664 (2023)].
- [23] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). [J.S. Smart. *Effective field theories of magnetism*. Saunders, Philadelphia (1966)].

Редактор Е.В. Толстякова