

05,07

Магнитные свойства и спиновое состояние ионов 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 Co^{3+} вблизи перехода металл–изолятор. В непроводящей фазе, как в других редкоземельных (R) кобальтитах $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$, ионы Co^{3+} находятся в низком ($LS, S = 0$) и промежуточном ($IS, S = 1$) спиновых состояниях. В металлической фазе ионы Co^{3+} в октаэдрах и пирамидах находятся в промежуточном ($IS, S = 1$) спиновом состоянии. Переход металл–изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов 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 BaO перемежаются слоями CoO_2 . Вследствие слоистости они являются сильно анизотропными [2]. В $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ присутствуют только ионы Co^{3+} , которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид 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 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 Co^{3+} в октаэдрах без изменений IS -состояния Co^{3+} в пирамидах. Хотя эта модель противоречит структурным данным, она нашла широкое признание и считается справедливой для всех редкоземельных ионов. Спиновое состояние ионов 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 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 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 Co^{3+} в промежуточном (IS, $S = 1$) спиновом состоянии в октаэдрическом и пирамидальном окружении. При низких температурах магнитные моменты ионов 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_{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 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 Dy_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_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-

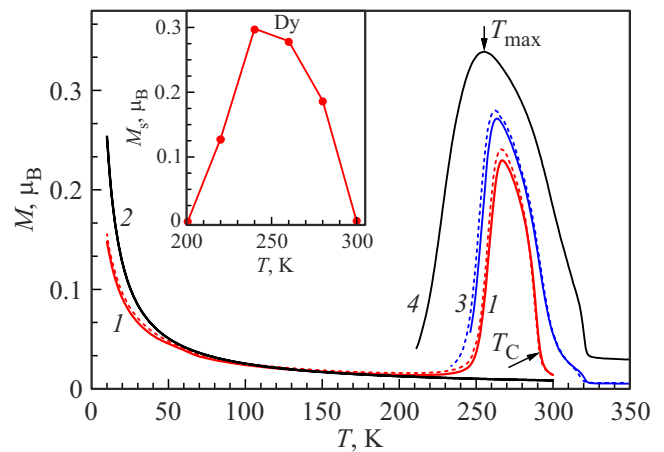


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ при $H = 1, 10$ и 50 кОе (кривые 1, 3 и 4 соответственно; кривая 2 — парамагнитный вклад свободного иона Dy). Вставка: температурная зависимость спонтанной намагниченности $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$.

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 (~ 50 К) интервале температур, достигая максимума при температуре $T_{\text{max}} \approx 267$ К, ниже которой резко уменьшается, характеризую 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 δ в нем, близкого к $\delta \approx 0.50$. Видно, что PM-вклад ионов Dy^{3+} , определенный при параметрах свободного иона Dy, ниже $T \approx 150$ К (кривая 2 рис. 1) превышает экспериментальные значения намагниченности M_{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_{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

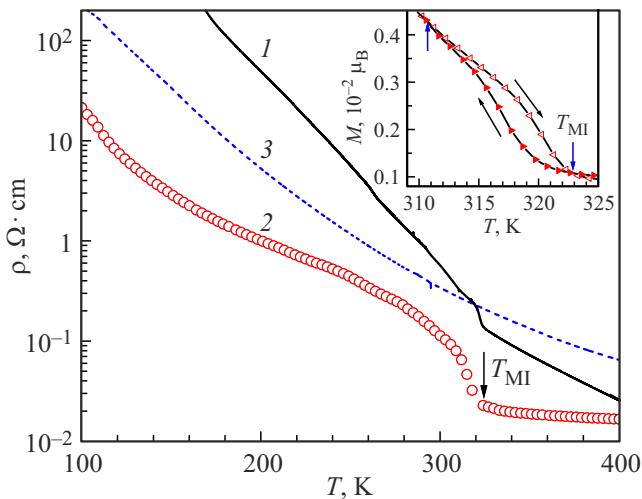


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления трех образцов $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. (см. текст). Вставка: температурный гистерезис намагниченности $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$.

температурах магнитные моменты ионов 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 Co^{3+} для двойниковой структуры образцов [2]. Результаты объясняются скошенной магнитной структурой ионов Co^{3+} .

Из исследований намагниченности при 10 кОе (кривая 3 рис. 1) обнаружен температурный гистерезис намагниченности (вставка рис. 2). При нагреве выше $T = 323 \text{ K}$ остывание образца до $T = 310 \text{ K}$ 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 Co малы. Вследствие этого при изменении параметров среды (температуры, магнитного поля и др.) в кобальтитах могут легко происходить переходы ионов 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 δ — содержание кислорода. Синтезированные при 1150°C твердофазным методом из исходных компонентов Dy_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 порошки $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ проверялись на однофазность рентгеновскими методами, прессовались в таблетки и отжигались при 900°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 δ [2]. Образец № 1 с $\delta = 0.50(2)$ был отожжен в потоке кислорода при 250°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°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 $T = 323 \text{ K}$ (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 $T = 323 \text{ K}$.

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

В настоящее время при определении спинового состояния ионов 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 Tb^{3+} в монокристалле $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ при 2 K примерно в 2 раза меньше, чем момент свободных ионов Tb^{3+} [5]. При этом намагниченность $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ при высоких температурах хорошо описывается восприимчивостью свободного иона Tb^{3+} [5]. Аналогичное поведение магнитных свойств показано ниже в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$.

Для выяснения природы РМ-вклада ионов Dy проведены измерения полевых зависимостей намагниченности $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ в широкой области температур $T = 5\text{--}400 \text{ K}$ 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, μ_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 Dy^{3+} : $J = 15/2 \mu_B$, $g = 4/3$. Согласно нейтронным исследованиям, ниже $T_N \approx 230 \text{ K}$ 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,

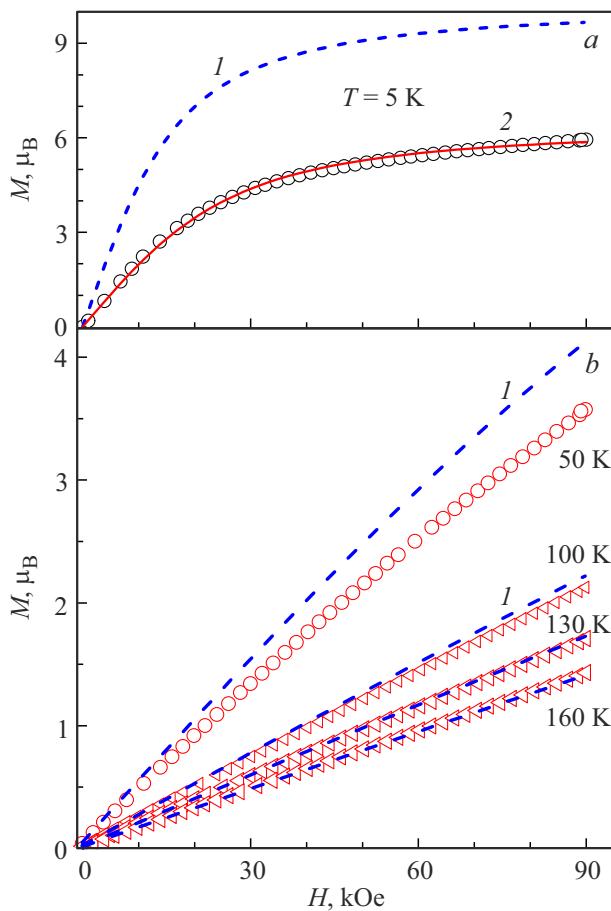


Рис. 3. Намагниченность поликристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ в зависимости от напряженности магнитного поля при а) 5 К и б) 50–160 К. Пустые символы — эксперимент, пунктирная линия 1 — расчет по выражению (1).

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

При 5 К экспериментальные значения намагниченности M_{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 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° . 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 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 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 $R = \text{Gd}$, Tb , Nd или Pr [6,10,19,21]. Для получения надежных значений спинового состояния ионов 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 Co^{3+} . Величина $\mu_{\text{eff}} = 11.1 \mu_B$ соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = 10.65 \mu_B$ иона Dy^{3+} в основном состоянии ${}^6\text{H}_{15/2}$. Для выделения вклада ионов Co^{3+} из общей намагниченности образца был вычтен вклад ионов Dy^{3+} , согласно выражению (1), и пересчитан $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$ для ионов кобальта (левая ось рис. 4). Учет вклада ионов 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 $\chi^{-1}(T)$ 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

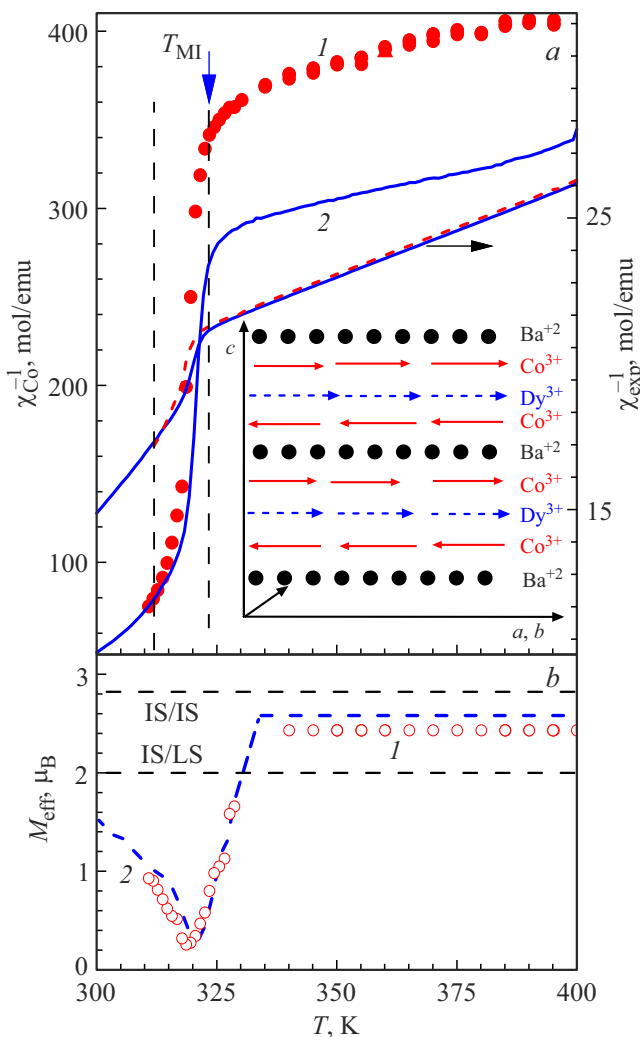


Рис. 4. *a*) Температурная зависимость экспериментальных (правая ось) и с вычетом РМ-вклада ионов Dy (левая ось) значений обратной парамагнитной восприимчивости $\chi_{\text{Co}}^{-1}(T)$ поликристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$. *b*) Температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}$ для $H = 10$ и 50 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 μ_{eff} . Видно (символы 1 рис. 4, *b*), что значения $\mu_{\text{eff}}T$ достигают минимума и далее монотонно увеличиваются. Отрицательные и положительные значения θ_{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 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_{MI} вблизи T_{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 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_{MI} $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ обнаружено и в работе [5].

Таким образом, спиновые состояния ионов 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 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 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 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 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.

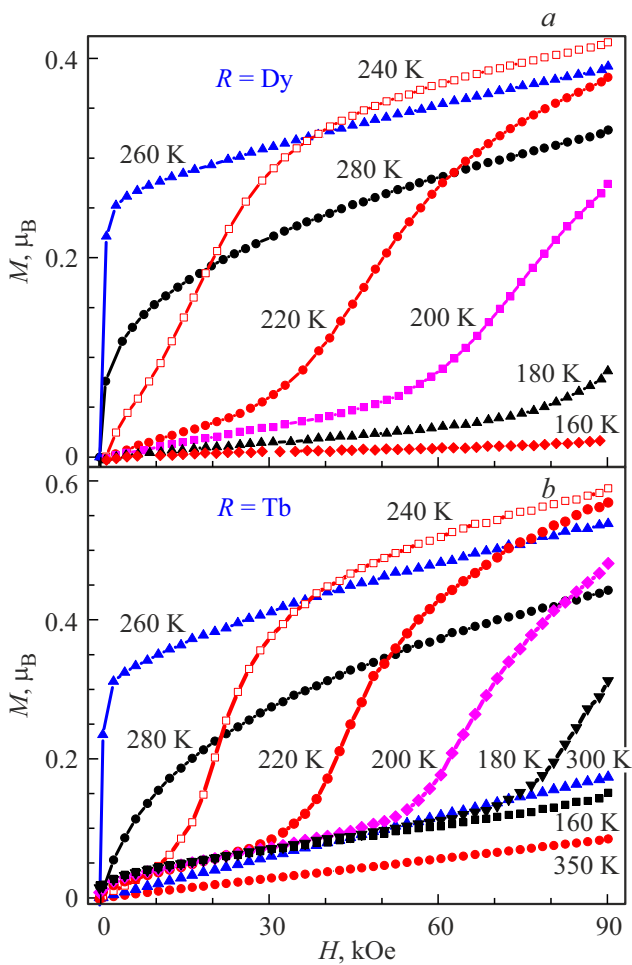


Рис. 5. Намагниченность *a)* $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ и *b)* $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ в зависимости от напряженности магнитного поля при разных температурах.

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 BaO перемежаются слоями CoO_2 [1,2]. Разделенные ионами редкоземельного иона FM-слои Co^{3+} упорядочены антиферромагнитно. Замещение половины ионов R^{3+} в $R\text{CoO}_3$ более крупными немагнитными ионами 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 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_{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_{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 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_{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 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 Co^{3+} из IS- в LS-состояние в октаэдрах, без изменения IS-состояния в пирамидах. При этом в других редкоземельных кобальтатах спиновое состояние ионов 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 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