Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 3, с. 206 – 212 © 2018 г. 10 февраля

Спиновое состояние ионов Co^{3+} в слоистом кобальтите $GdBaCo_2O_{5.5}$ в парамагнитной области температур

Н. И. Солин[1)], *С. В. Наумов*[1)], *С. В. Телегин*

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 ноября 2017 г.
После переработки 13 декабря 2017 г.

Предложена новая схема изменения спиновых состояний ионов Co^{3+} в $GdBaCo_2O_{5.5}$ при переходе металл–изолятор. Переход происходит постепенно в широком (~ 100 K) интервале температур при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} в согласии с данными линейного расширения. В металлическом состоянии менее половины ионов Co^{3+} находятся в высокоспиновом (HS, $S = 2$) состоянии в октаэдрах, остальные – в низкоспиновом (LS, $S = 0$) состоянии. Переход в неметаллическое состояние происходит вследствие изменения высокоспинового HS состояния в низкоспиновое LS в октаэдрах, и превращения низкоспинового LS-состояния части ионов Co^{3+} в промежуточное (IS, $S = 1$) спиновое состояние в пирамидах.

DOI: 10.7868/S0370274X1803013X

Введение. Большое внимание исследователей привлекают катион-упорядоченные оксиды кобальта $RBaCo_2O_{5+\delta}$, где R – редкоземельный элемент [1–7]. Оксиды имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль c-оси, в которой слои RO и BaO перемежаются слоями CoO_2. Вследствие слоистости они являются сильно анизотропными [3, 7]. В зависимости от содержания кислорода $0 \leq \delta \leq 1$ валентное состояние кобальта в $RBaCo_2O_{5+\delta}$ меняется от Co^{2+} до Co^{4+}. В $RBaCo_2O_{5.5}$ присутствуют только ионы Co^{3+}, которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид CoO_5 [2]. В $RBaCo_2O_{5+\delta}$, где $R = Eu$, Gd, обнаружено новое для слоистых оксидов кобальта явление – обменное смещение и однонаправленная анизотропия электросопротивления [8, 9]. В соединениях с $\delta = 0.5$ обнаружен ряд последовательных переходов: металл–изолятор (MI), парамагнитный (PM) $\rightarrow$ ферромагнитный (FM) $\rightarrow$ антиферромагнитный (AFM) переход. Переход MI в слоистых манганитах, в отличие от манганитов не связан с магнитным упорядочением, он сопровождается с изменениями спинового состояния кобальта [1–7].

Физика слоистых кобальтитов определяется сложным взаимодействием между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы [6]. Переход MI сопровождается аномальными изменениями параметров решетки [5], среднего расстояния кобальт–кислород d(Co-O) в октаэдрах и пирамидах [6], эффективного парамагнитного момента μ_{eff} [1, 2], которые определяются с изменениями спиновых состояния Co^{3+}. В зависимости от соотношений энергий внутриатомного обмена и кристаллического поля ионы Co^{3+} могут находиться либо в низкоспиновом состоянии, в состоянии промежуточного спина или в высокоспиновом состоянии. Во многих кобальтитах разности энергий между спиновыми состояниями малы и легко преодолеваются изменениями температуры, приводящей к трансформации спинового состояния [6].

Работа направлена на определение спинового состояния ионов Co^{3+} в $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ в области перехода металл–изолятор. В настоящее время нет единого мнения относительно спинового состояния Co^{3+} и происхождения перехода MI в $GdBaCo_2O_{5.5}$. В самых первых работах $RBaCo_2O_{5+\delta}$, где $R = Gd$, Eu, предполагалось, что в этих оксидах наиболее вероятным является сосуществование ниже T_{MI} ионов Co^{+3} в промежуточном IS спиновом состоянии в пирамидах и низком LS спиновом состоянии в октаэдрах. Причем оба спиновые состояния эволюционируют к высокому HS спиновому состоянию Co^{3+} выше температуры перехода T_{MI} [1, 2]. Результаты исследований $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ были объяснены как превращение LS-состояния Co^{3+} при низких температурах в HS-состояние (в металлическом состоянии) через IS-состояние [5]. Намагниченность $\sim 0.5(1)$ μ_B/Co в высоких полях при $T \rightarrow 0$ противоречит этому предположению [3, 4, 7]. Большин-

[1)]e-mail: solin@imp.uran.ru, Naumov@imp.uran.ru

ство авторов согласны, что переход MI сопровождается изменением спинового состояния Co^{3+} из HS/IS-состояния выше T_{MI} в LS/IS-состояние в соотношении 1:1 ниже T_{MI} [3, 4, 6, 7]. Синхротронные данные сверхвысокого разрешения $GdBaCo_2O_{5.5}$ исключили любое орбитальное упорядочение, переход происходит вследствие изменения спинового состояния Co^{3+} только в октаэдрах [6]. По данным мягкой рентгеновской абсорбции и фотоэлектронной спектроскопии $GdBaCo_2O_{5.5}$ состояние HS ионов Co^{3+} сохраняется и при $T < T_{MI}$ [10]. Таким образом, данные весьма противоречивы. Определенную ясность в этой проблеме могли бы внести магнитные исследования.

Преимущество магнитных методов заключается в возможности численно оценить спиновое состояние ионов Co^{3+}. Сложностью магнитных методов для этих целей являются трудности определения зависящего от температуры PM вклада редкоземельных ионов R^{3+}. В работе [4] определены спиновые состояния Co^{3+} $GdBaCo_2O_{5.5}$ с учетом вклада ионов Gd^{3+}: LS/IS-состояние ниже T_{MI} и HS/IS-состояние в соотношении 1:1 выше T_{MI}. Структурные данные $GdBaCo_2O_{5.5}$ на основе магнитных данных [4] разрешают, что переход MI может происходить из HS/IS-состояния в LS/IS-состояние вследствие изменения спинового состояния ионов Co^{3+} только в октаэдрах [6]. Анализ наших данных и работ [1, 5] намагниченности $M(T)$ показал, что выводы [6] недостоверны: образец, изученный в [4], содержал примеси: значения намагниченности при $T > T_{MI}$ аномально большие. Из наших данных $\chi^{-1}(T)$ полагаем, что переход MI происходит из HS/LS-состояния в LS/IS при изменении из HS в LS-состояние в октаэдрах и при переходе из LS в IS-состояние части ионов Co^{3+} в пирамидах. Данное предположение объясняет уменьшение среднего расстояния d(Co-O) в октаэдрах и увеличение его в пирамидах [6] изменениями ионных радиусов ионов Co^{3+} при превращениях их спинового состояния.

Образцы и методики исследований. Поликристаллические образцы $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ были синтезированы методом твердофазной реакции из порошков Gd_2O_3 (чистота 99.99 %), Co_3O_4 (ч.д.а.) и $BaCO_3$ (ос.ч.) [12]. Рентгеновский анализ показал однофазный состав образцов. Для определения содержания кислорода использовался метод восстановления водородом. Значение $\delta \approx 0.52(2)$ оценено измерениями веса образцов после термообработок [3], которое соответствует содержанию, кроме ионов Co^{3+}, около 3–4 % ионов Co^{4+}, что подтверждается измерениями знака термоЭДС. Измерения намагниченности проведены на установке MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN) при 10–400 K и вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore (модель 7407 VSM) при 300–500 K в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Результаты. Температуры фазовых переходов определены из исследований магнитных и электрических свойств $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$. Ниже 280 K намагниченность резко увеличивается, достигает максимальных значений при $T_M \sim 242$ K, далее резко уменьшается, ниже $T \sim 100$ K намагниченность снова увеличивается (рис. 1). Такое поведение $M(T)$ характерно для слоистого кобальтита $GdBaCo_2O_{5.5}$ и объясняется переходом из PM-состояния в AFM через узкую температурную область существования FM-состояния в интервале 280–230 K. Температура Кюри $T_C = 276 \pm 2$ K, оцененная из производной намагниченности dM/dT, согласуется с известными данными [1–7].

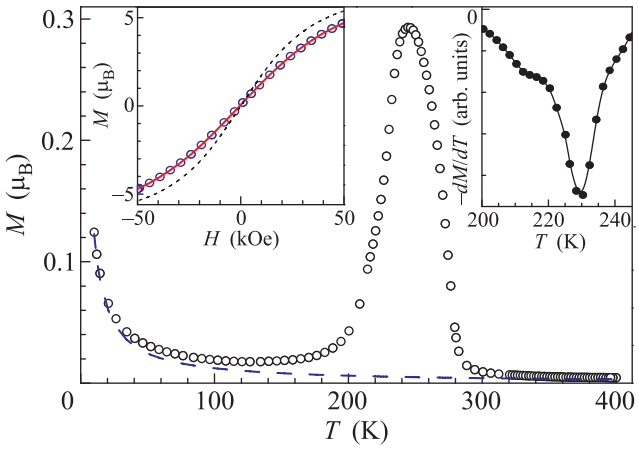

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость намагниченности $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при $H = 1$ кЭ. Пунктирная линия – парамагнитный вклад ионов Gd^{3+} (см. текст). Левая вставка: $M(H)$ при 10 K. Символы – эксперимент, линии – расчет (см. текст). Правая вставка: температурная зависимость производной намагниченности dM/dT вблизи перехода в AFM-состояние

Резкое уменьшение dM/dT (правая вставка рис. 1) связано с особенностями перехода из FM в AFM-состояния при $T_N \sim 230 \pm 10$ K. Увеличение $M(T)$ ниже 100 K объясняется PM-вкладом ионов Gd^{3+} [3–7]. Предполагается, что ионы Gd^{3+} действуют как идеальный невзаимодействующий PM с $\theta = 0$ в AFM Co-подрешетке. На левой вставке рис. 1 символами показаны экспериментальные значения полевой зависимости намагниченности $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при 10 K, которые определяются суммарным вкладом ионов Gd^{3+}, Co^{3+} и Co^4. Намагниченность идеального PM со спином $S = 7/2$

и орбитальным моментом $L = 0$ записывается в виде [13]:

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

где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна, N_A – число Авогадро, $x = g\mu_B SH/kT$, $g = 2$ – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, H – магнитное поле, k – постоянная Больцмана. Вклад Gd^{3+}, вычисленный из функции Бриллюэна при $T = 10$ K, оказывается выше экспериментальных значений намагниченности (пунктирная кривая вставки рис. 1).

Для оценки вклада ионов кобальта в намагниченность проведены измерения $M(H)$ при нескольких температурах ниже T_N (рис. 2). При этих высоких

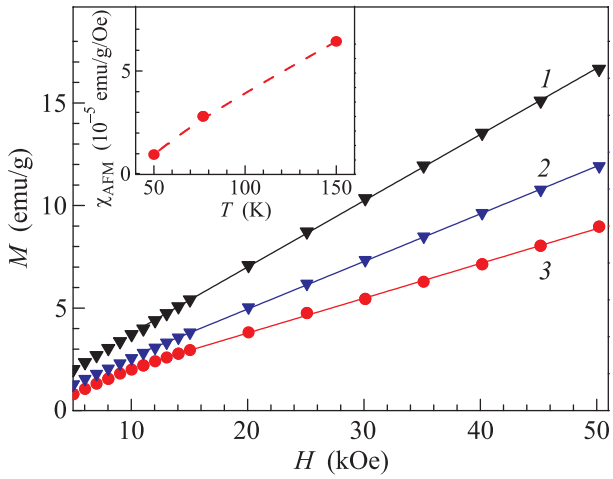

Рис. 2. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при 50, 77 и 150 K (кривые *1–3* соответственно). Вставка – температурная зависимость AFM восприимчивости

температурах вклад Gd^{3+} в намагниченность можно описать через восприимчивость $\chi_{Gd}(см^3/г) = 1.57 \times \times 10^{-2}/T(K)$. Из линейной зависимости $M(H)$ выше 10 кЭ, обусловленной PM ионов Gd^{3+} и AFM ионов Co^{3+}, были оценены AFM восприимчивости $\chi_{AFM}(T)$ ионов Co^{3+} (вставка рис. 2). Видно, что $\chi_{AFM}(T)$ имеет тенденцию уменьшаться с понижением температуры, что характерно для AFM-поликристаллов ниже T_N [14]. Оценки показывают, что AFM-вклад ионов Co^{3+} в намагниченность может составить около 1–2 % при 10 K.

Исследуемый образец $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ содержит примерно 3–4 % ионов Co^{4+} в матрице с основной массой ионов Co^{3+}. Известно, что двойной обмен между ионами Co^{3+} и Co^{4+} ведет к образованию FM-кластеров и эти случайно легированные оксиды создают пространство FM-областей, внедренных в магнитно-неактивную (диамагнитную) среду. В работе [9] были оценены намагниченность насыщения FM-кластеров $M_S \approx 0.3–0.4$ Гс (около $0.03\,\mu_B$) при низких температурах в этом образце [9]; FM-вклад ионов Co^{4+} также мал, и он несущественно влияет на описание вклада ионов Gd^{3+}.

В $GdBaCo_2O_{5.50}$ выше 1.7 K упорядочение ионов Gd^{3+} не обнаружено [3, 4, 7]. В области температур 10–300 K PM-восприимчивость нелегированного кобальтита $GdCoO_3$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью по закону Кюри–Вейса $\chi \sim \mu_{eff}^2/(T - \theta_C)$ со значением μ_{eff}, практически совпадающим с теоретическим значением для свободного иона Gd^{3+} со спином $S = 7/2$, и с $\theta_C = -6$ K [15, 16]. Исследованиями намагниченности $M(T)$ при низких температурах подтвержден переход $GdCoO_3$ в AFM-состояние при $T = 3.3$ K [15]. Можно ожидать, что в $GdBaCo_2O_{5.50}$ также происходит AFM-упорядочение ионов Gd^{3+} ниже $T \sim 1.7$ K. Нелинейное поведение намагниченности $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при 10 K можно описать функцией Бриллюэна с $S = 7/2$ и парамагнитной температурой $\theta_C = -1.4$ K (сплошная линия вставки рис. 1) с учетом вкладов ионов кобальта. Весьма значительный вклад ионов Gd^{3+} сохраняется и при высоких температурах (пунктирная линия рис. 1). При $T > 300$ K в полях меньше 10 кЭ PM-вклад ионов Gd^{3+} определяется из выражения:

$$M_{pm}^{Gd}(Гс\,см^3/г) = 1.57 \cdot 10^{-2} H[Э]/(T + 1.4)[K]. \quad (2)$$

Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ типична для $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ (рис. 3) [1–7]. Она имеет полупроводниковый характер: $\rho(T)$ монотонно убывает при увеличении температуры, начинает резко уменьшаться от $T \sim 300$ K. Выше $T \sim 360$ K образец переходит в слабо зависящее от температуры состояние электросопротивления с $\rho \sim 10^{-3}$ Ом см. Знак производной электросопротивления $d\rho/dT$ остается отрицательным (верхняя вставка рис. 3), свидетельствуя о полупроводниковом характере $\rho(T)$ во всем исследованном интервале температур, возможно связанный с поликристалличностью кристалла.

Возникновение AFM-состояния сопровождается изменением наклона $\rho(T, H = 0)$ вблизи $T_N \approx \approx 230–210$ K (рис. 3). В магнитном поле 15 кЭ изгиб $\rho(T)$ сдвигается в сторону низких температур (пунктирная линия на рис. 3). Причину изгиба $\rho(T)$ можно объяснить тем, что подвижность носителей заряда в AFM-состоянии меньше по сравнению с в FM-состоянием, а магнитное поле расширяет температурный интервал существования FM-состояния в сторону низких температур и уменьшает область существования AFM-состояния [4]. Этим же объясня-

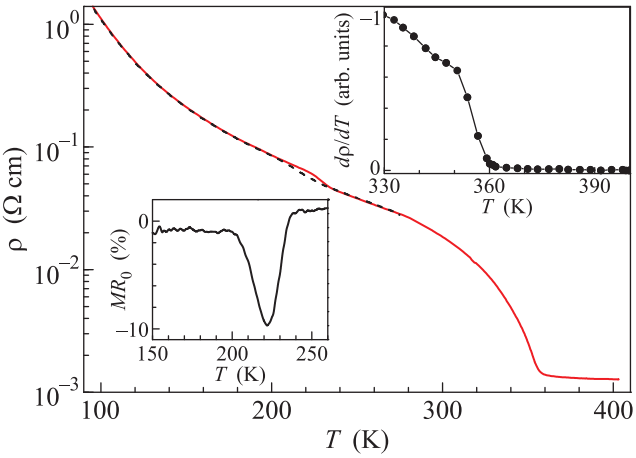

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость электросопротивления $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при $H = 0$ и 15 кЭ (сплошная и пунктирная линии). Верхняя вставка – температурная зависимость производной $d\rho/dT$ электросопротивления. Нижняя вставка – температурная зависимость магнитосопротивления

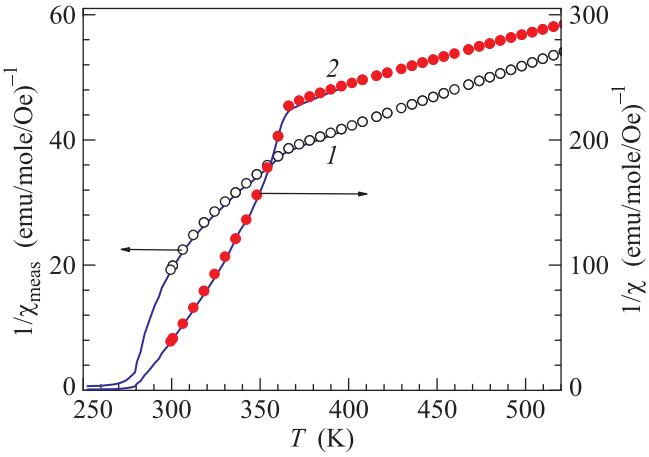

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $\chi(T)^{-1}_{\rm meas}$ (*1*) поликристалла $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ (левая ось). На правой оси приведены значения $\chi^{-1}(T)$ (*2*) с вычетом вклада иона Gd^{3+}. Сплошные линии и символы относятся к результатам для $H = 1$ и 10 кЭ соответственно

ется сравнительно высокое для кобальтитов магнитосопротивление $MR_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0) \approx 10\,\%$ в магнитном поле 15 кЭ (вставка на рис. 3) вблизи $T = T_{\rm N} \approx 220$ K. Оцененное из магнитных и электрических данных значение температуры AFM-упорядочения $T_{\rm N} = 220{-}230$ K отличается от $T_{\rm N} \sim 250$ K в совершенных кристаллах с $\delta = 0.5$ [3]. Уменьшение температуры AFM-упорядочения при $\delta \neq 0.5$ наблюдалось и в кристаллах $RBaCo_2O_{5+\delta}$, где $R \equiv$ Eu, Sm [17]. Температура перехода $T_{\rm MI} = 360 \pm 5$ K, результаты $\rho(T)$ и MR согласуются с известными данными [1–7].

На рис. 4 (левая ось) приведены температурные зависимости измеренных значений PM-восприимчивости $\chi^{-1}(T)_{\rm meas}$ поликристалла $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ в температурном интервале 250–400 K в магнитном поле $H = 1$ кЭ (сплошная линия) и $H = 10$ кЭ в интервале 300–500 K (символы). Видно, что результаты измерений намагниченности на двух разных установках на образцах с разными весами различаются менее процента. В интервале 500–400 K наблюдается приблизительно линейная зависимость, ниже $T_{\rm MI} \sim 360$ – явно нелинейная $\chi^{-1}(T)_{\rm meas}$. Аналогичное поведение наблюдалось в образцах с близкими значениями δ [1, 4, 5].

Для выделения вклада ионов Co^{3+} из общей намагниченности был вычтен вклад ионов Gd^{3+}, используя выражение (2) и пересчитан $\chi^{-1}(T)$ для ионов кобальта (правая ось рис. 4). Учет вклада ионов Gd^{3+} более чем в 5 раз увеличивает вклад ионов Co в $\chi^{-1}(T)$ при $T \sim 500$ K. Резкое изменение наклона $\chi^{-1}(T)$ происходит вблизи $T_{\rm MI} \approx 360$ K. В интервале температур от 480 до 390 K PM-восприимчивость описывается законом Кюри–Вейса $\chi(T) \sim \mu^2_{\rm eff}/(T - \theta_{\rm C})$ с $\theta_{\rm C} = -(210 \pm 10$ K) и с $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} = 3.20 \pm 0.05\,\mu_{\rm B}$, а ниже $T_{\rm MI}$ в интервале 350–300(280) K – значениями $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} = 1.40 \pm 0.05\,\mu_{\rm B}$ и $\theta_{\rm C} = 277 \pm 2$ K соответственно. Отметим, что значения $\theta_{\rm C}$ близки к температурам перехода в FM- и AFM-состояние, определенным из магнитных и электрических измерений. Также значения $\mu_{\rm eff}$ и $\theta_{\rm C}$ заметно зависят от того, в каком интервале температур они определены. Переход MI происходит в большом интервале изменения $\theta_{\rm C}$ от $\sim +280$ до ~ -220 K. Можно предположить, что переход будет сопровождаться изменениями $\mu_{\rm eff}$ с температурой. Для определения этого предположения интервал температур 300–500 K измерений $\chi^{-1}(T)$ был разделен на участки по 12 K, и для каждого участка были определены значения $\mu_{\rm eff}$, $\theta_{\rm C}$. На рис. 5 показаны температурные зависимости определенных таким образом дифференциальных значений $\mu_{\rm eff}$ (*1*), $\theta_{\rm C}$ (*2*) поликристалла $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ и коэффициента линейного расширения α (*3*) монокристалла $GdBaCo_{1.96}O_{5+\delta}$, ориентированного вдоль оси [120]. Измерения теплового расширения проведены на дилатометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH [12].

В интервале 500–400 K (кривая *1* рис. 5) можно отметить небольшие изменения $\mu_{\rm eff}(T)$ от значения ~ 3.10 до $3.20\,\mu_{\rm B}$. Значения $\mu_{\rm eff}$ уменьшаются весьма заметно ниже $T \sim 410$ K, резко вблизи $T \sim 370$ K с минимумом $\mu_{\rm eff} \sim (0.95 \pm 0.05)\,\mu_{\rm B}$ при $T \sim 360$ K, да-

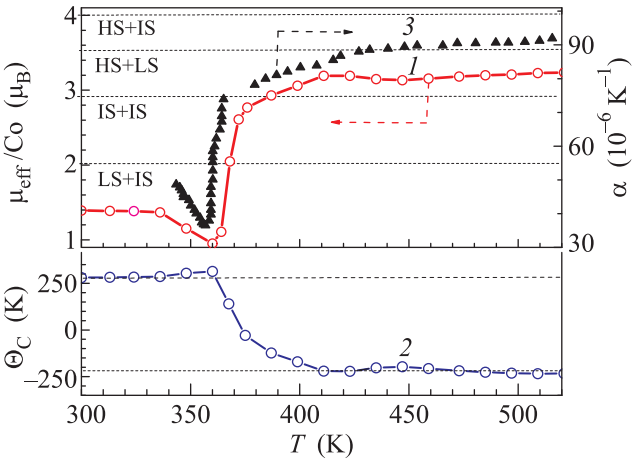

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости эффективного момента $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}$ (*1*) и температуры θ_C (*2*) $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ – левые оси, коэффициента линейного расширения (*3*) монокристалла $GdBaCo_{1.96}O_{5+\delta}$ – правая ось. Измерения проведены при охлаждении образцов

лее возрастают до $\mu_{\text{eff}} \sim 1.4\,\mu_B$ при $T \sim 300$ (280) K. Поведение $\theta_C(T)$ имеет аналогичный вид: θ_C слабо меняется ниже 500 K, резко увеличивается в интервале $T = 410{-}360$ K от $\theta_C = -230$ до $\theta_C \sim +315$ K, далее слабо уменьшается до $\theta_C \sim +280$ K. Значению $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} \approx 3.2 \pm 0.1\,\mu_B$ в металлическом состоянии из всех возможных состояний ионов Co^{3+} (рис. 5) ближе всех соответствует смесь с одинаковым соотношением HS- и LS-состояний с $\mu_{\text{eff}}/\text{Co} = 3.43\,\mu_B$. Величины $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}(T) \approx 1 \to 1.4\,\mu_B$ показывают, что при $T \sim T_{MI}$ большая часть (до $\sim 90\,\%$) ионов Co^{3+} находится в LS спиновом состоянии, при $T \sim T_C$ доля Co^{3+} в промежуточном IS-состоянии увеличивается до $\sim 25\,\%$ при уменьшении доли LS состояния.

Одновременно со спиновым переходом наблюдается аномальное расширение решетки, которое объясняется увеличением ионного радиуса Co^{3+} при изменении спинового состояния. Известно, что ионный радиус Co^{3+} зависит от его спинового состояния, $R_{HS}^{Co3+} > R_{IS}^{Co3+} > R_{LS}^{Co3+}$. Видна хорошая корреляция между коэффициентом линейного расширения $\alpha(T)$ и $\mu_{\text{eff}}(T)$: $\alpha(T)$ уменьшается слабо до ~ 420 K, заметнее – ниже 400 K и очень резко – с минимумом вблизи $T_{MI} \sim 360$ K (кривая *3* рис. 5). Очевидно, что переход металл–изолятор происходит постепенно в результате изменения спинового состояния в некотором интервале температур вблизи T_{MI}.

Очень неожиданно, что при $T \sim T_{MI}$ почти все ионы находятся в LS-состоянии, а доля ионов в IS-состоянии увеличивается при понижении температуры до T_C. Только в $TbBaCo_2O_{5.5}$ учет PM-вклада ионов Tb^{3+} дает аналогичное спиновое состояние Co^{+3} ниже T_{MI}. В низких полях около 20 % ионов Co^{3+} существуют в состоянии IS, в то время как остальные находятся все еще в LS-состоянии, поле 50 кЭ превращает практически все ионы Co^{3+} из состояния LS в состояние IS [11]. Большинство исследователей полагают, что ниже T_{MI} в $GdBaCo_2O_{5.5}$ существует смесь ионов Co^{+3} примерно с одинаковым соотношением HS и LS-состояний [1–7]. Частично это верно, но по-видимому предположение больше относится к низким $T \to 0$ температурам. Спонтанная намагниченность M_S в FM-состоянии Co^{3+} в $GdBaCo_2O_{5.5}$, определенная из экстраполяции намагниченности с высоких полей, плавно растет при охлаждении от $M_S \sim 0.3\,\mu_B/\text{Co}$ при $T = T_C \sim 280$ K до $M_S \sim 0.6\,\mu_B/\text{Co}$ при $T \sim 200$ K (см. рис. 22 и 24 в [3]). Величина FM-намагниченности в AFM-состоянии в магнитном полем выше 30 Тл плавно растет при охлаждении к $M_S \sim 1\,\mu_B/\text{Co}$ ниже T_N, что соответствует одинаковому соотношению LS/IS спиновых состояний Co^{3+} при $T \to 0$ [3, 7]. В поликристаллах эта величина M_S в 2 раза меньше [4], обусловлена двойниковой структурой кристаллов [3]. Поведения $M_S(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ означают, что ниже T_{MI} с понижением температуры соотношение между в IS- и LS-состояниями увеличивается и ионы Co^{3+} переходят в смесь примерно с одинаковым соотношением IS- и LS-состояний при $T \to 0$.

По-видимому, спиновое HS/LS состояние выше T_{MI} для $RBaCo_2O_{5+\delta}$ ранее никем не обсуждалось и является весьма неожиданным. Большинство исследователей полагают, что выше T_{MI} в $RBaCo_2O_{5.5}$ ионы Co^{+3} находятся в HS/(HS)IS спиновом состоянии [1–7, 10]. Магнитные данные $GdBaCo_2O_{5.53(1)}$ [4] объяснены смесью Co^{3+} в соотношении 1:1 LS/IS-состояния ниже T_{MI} и примерно с одинаковым соотношением HS/IS-состояния в металлической фазе. Значение $\mu_{\text{eff}} = 4.70\,\mu_B/\text{Co}$ в $EuBaCo_2O_{5.36(4)}$, содержащим 14 % Co^{+2} в высоком спиновом (HS $t_{2g}^5 e_g^2$, $S = 3/2$) состоянии, было определено как HS-состояние Co^{3+} выше T_{MI} [1]. Значения $\mu_{\text{eff}} = 4.52$ и $2.27\,\mu_B/\text{Co}$ монокристалла $EuBaCo_{1.96}O_{5.5}$ [8] также свидетельствуют в пользу HS/HS и LS/IS-состояний. Кристаллы с редкоземельными ионами с четным числом электронов на незаполненных 4f-оболочках (Pr^{3+}, Eu^{3+},Tb^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}) являются ван-флековскими парамагнетиками. При $T \sim 500$ K значения $\chi(Co^{3+}) \sim 3 \cdot 10^{-3}$ см^3/моль $RBaCo_2O_{5.+\delta}$ (см. рис. 4) малы и вклад примесей и редкоземельных ионов в определении спинового состояния Co^{3+} может быть весьма существенным. В работе [18] вклад ионов Gd^{3+} не был учтен. Расчеты показывают [16], что независящий от температуры PM-вклад свобод-

ного иона Sm^{3+} равен $\chi_0 \sim 2 \cdot 10^{-4}$ см^3/моль, а экспериментальные значения в соединениях достигают величин $\chi_0 \sim 10^{-3}$ см^3/моль, сравнимых с $\chi(Co^{3+})$. Вид редкоземельного иона может влиять на спиновое состояние Co^{3+}. Свидетельством этого являются разные спиновые состояния Co^{3+} в $GdCoO_3$ [16] и $LaCoO_3$ [19].

Мы сравнили наши данные и работ [1, 4, 5] $M(T)$ при $T = 300{-}400(500)$ K. Результаты $\chi^{-1}(T)$ $GdBaCo_2O_{5.45}$ [5] (авторы величину δ не определяли) практически полностью совпадают с нашими данными. Пониженные на $\sim 10\,\%$ значения $\chi^{-1}(T)$ $GdBaCo_2O_{5.40(4)}$ [1] при $T = 300{-}500$ K относительно наших данных $\chi^{-1}(T)$ $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ объясняются с присутствием $\sim 10\,\%$ Co^{2+} (HS $t_{2g}^5 e_g^2$, $S = 3/2$) с $\mu_{\text{eff}} = 3\,\mu_{\text{B}}$. Учет вклада ионов Gd^{3+} из (2) в [1] также приводит к HS/LS-состоянию Co^{3+} в $GdBaCo_2O_{5.40(4)}$ выше T_{MI}. Результаты по $\chi^{-1}(T)$ $GdBaCo_2O_{5.50(4)}$ в [4] отличаются от наших и полученных в [1, 5] данных до ~ 1.5 раза. Результаты [4] нельзя, по-видимому, объяснить иначе, чем влиянием примесей.

Наши магнитные данные не позволяют определить вид кислородного окружения ионов Co^{3+}. Структурные исследования $GdBaCo_2O_{5.5}$ показали уменьшение длины связи d(Co-O) в октаэдрах и увеличение ее в пирамидах ниже T_{MI} [6], что можно трактовать как уменьшение ионного радиуса Co^{3+} в октаэдрах и увеличение его в пирамидах. Аналогичные результаты изменений d(Co-O) получены в $PrBaCo_2O_{5.5}$ [20] и $TbBaCo_2O_{5.5}$ [21]. Основываясь на магнитных данных [4] был сделан вывод, что переход металл–изолятор в $GdBaCo_2O_{5.5}$ происходит вследствие перехода ионов Co^{3+} из HS-состояния в LS-состояние в октаэдрах без изменения IS-состояния в пирамидах [6]. Это согласуется с уменьшением d(Co-O) в октаэдрах. Авторы полагают, что увеличение d(Co-O) в пирамидах может быть отнесено либо к стерическому эффекту, либо к образованию металлических связей [6, 20]. Наши магнитные данные спинового состояния Co^{3+} (HS/LS – в металлической и LS/IS – в неметаллической фазе) с учетом длины связи d(Co-O) в октаэдрах и пирамидах [6] допускают другое объяснение перехода. Мы полагаем, что увеличение d(Co-O) в пирамидах связано с увеличением размера ионов Co^{3+} при переходе их из LS-состояния в IS состояние.

Заключение. Большинство исследователей полагает [1–7], что ионы Co^{3+} в $GdBaCo_2O_{5.5}$ находятся в металлической фазе в HS/IS-состоянии, в неметаллической фазе – в IS/LS-состоянии (примерно в одинаковом соотношении в пирамидах и октаэдрах). Переход MI происходит вследствие превращения HS в LS-состояние в октаэдрах без изменений спиновых состояний в пирамидах [6]. Такое предположение объясняет уменьшение средней длины связи d(Co-O) в октаэдрах, но противоречит увеличению d(Co-O) в пирамидах [6].

Наши данные с учетом PM-вклада Gd^{3+} показывают, что в металлическом состоянии более половины ионов Co^{3+} в $GdBaCo_2O_{5.5}$ находятся в LS-состоянии, менее половины – в HS-состоянии. Переход металл–изолятор происходит постепенно в некотором интервале температур при изменении HS-состояния в LS-состояние Co^{3+} в октаэдрах и при переходе из LS-состояния в IS-состояние части ионов Co^{3+} в пирамидах. Данное предположение объясняет уменьшение (увеличение) длины связи d(Co-O) с уменьшением (увеличением) размера ионов Co^{3+} при переходе их из HS(LS)-состояния в LS(IS)-состояние в октаэдрах (пирамидах). Ниже T_{MI} большинство ионов Co^{3+} находятся в LS-состоянии, доля IS-состояния увеличивается при понижении температуры до соотношения 1:1.

Авторы благодарны А.В. Королеву и Д.А. Шишкину за проведение магнитных измерений. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Спин”, # 01201463330) и проекта УрО РАН # 18-10-2-3.

1. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
2. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, J. Sol. St. Chemistry **142**, 247 (1999).
3. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
4. M. Respaud, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, M. Á. G. Aranda, B. Raquet, J. M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, and J. Rodríguez-Carvajal, Phys. Rev. B **64**, 214401 (2001).
5. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo, J. Craig, and N. Ali, Phys. Rev. B **65**, 064437 (2002).
6. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, and M. A. G. Aranda, Phys. Rev. B **65**, 180405(R) (2002).
7. Z. X. Zhou, S. McCall, C. S. Alexander, J. E. Crow, P. Schlottmann, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, and R. P. Guertin, Phys. Rev. B **70**, 024425 (2004).
8. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, А. В. Королев, Письма в ЖЭТФ **104**(1), 44 (2016).
9. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, А. В. Королев, ЖЭТФ **152**, 1286 (2017).
10. Z. Hu, H. Wu, T. C. Koethe, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, C. Schüßler-Langeheine, T. Lorenz,

A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. B. Brookes, S. Agrestini, Y.-Y. Chin, M. Rotter, and L. H. Tjeng, New J. Phys. **14**, 123025 (2012).

11. M. Baran, V. I. Gatalskaya, R. Szymczak, R. Szymczak, S. V. Shiryaev, S. N. Barilo, G. L. Bychkov, and H. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8853 (2003).
12. С. В. Наумов, С. В. Телегин, Д. С. Цветков, Е. И. Патраков, О. Г. Резницких, В. С. Гавико, Известия РАН, сер. Физическая **77**(10), 1513 (2013).
13. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, “Мир”, М. (1968).
14. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М. (1971).
15. В. А. Дудников, Д. А. Великанов, Н. В. Казак, C. R. Michel, J. Bartolome, A. Arauzo, С. Г. Овчинников, Г. С. Патрин, ФТТ **54**, 74 (2012).
16. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, C. R. Michel, А. Д. Балаев, С. Г. Овчинников, ФТТ **49**(11), 2027 (2007).
17. Md. M. Seikh, Cd. Simon, V. Caignaert, V. Pralong, M. B. Lepetit, S. Boudin, and B. Raveau, Chem. Mater. **20**, 231 (2008).
18. T. I. Arbuzova, S. V. Telegin, S. V. Naumov, E. I. Patrakov, and O. G. Reznitskih, Solid State Phenomena **215**, 83 (2014).
19. M. A. Senñaris Rodríguez, and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).
20. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. E. Carillo, M. A. G. Aranda, I. Margiolaki, and A. Caneiro, Phys. Rev. B **74**, 054406 (2006).
21. H. Kusuya, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and A. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan **70**(12), 3577 (2001).