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 ($\sim 100$ 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 $R$BaCo$_2$O$_{5+\delta}$, где $R$ – редкоземельный элемент [1–7]. Оксиды имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль $c$-оси, в которой слои $R$O 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 $R$BaCo$_2$O$_{5+\delta}$ меняется от $Co^{2+}$ до $Co^{4+}$. В $R$BaCo$_2$O$_{5.5}$ присутствуют только ионы $Co^{3+}$, которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров $CoO_6$ и квадратных пирамид $CoO_5$ [2]. В $R$BaCo$_2$O$_{5+\delta}$, 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 $\mu_{\text{eff}}$ [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 $R$BaCo$_2$O$_{5+\delta}$, где $R$ = Gd, Eu, предполагалось, что в этих оксидах наиболее вероятным является сосуществование ниже $T_{\text{MI}}$ 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 $T_{\text{MI}}$ [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 $\sim 0.5(1)$ $\mu_B$/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].

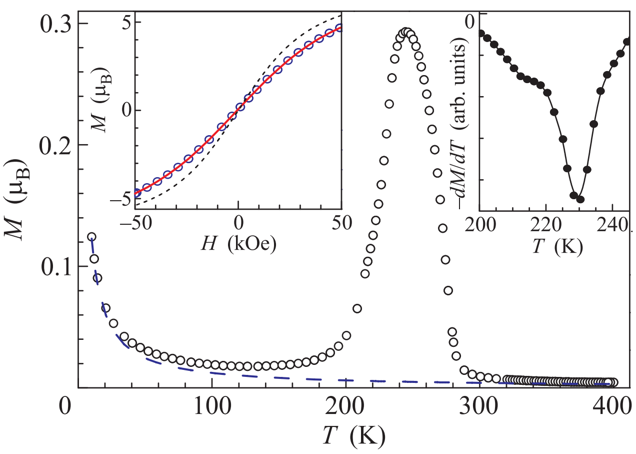


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость намагниченности $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при $H = 1$ кЭ. Пунктирная линия – парамагнитный вклад ионов $Gd^{3+}$ (см. текст). Левая вставка: $M(H)$ при 10 K. Символы – эксперимент, линии – расчет (см. текст). Правая вставка: температурная зависимость производной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

$$M = N_{\mathrm{A}} g \mu_{\mathrm{B}} S B_S(x), \tag{1}$$

где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна, $N_{\mathrm{A}}$ – число Авогадро, $x = g\mu_{\mathrm{B}} SH/kT$, $g = 2$ – фактор Ланде, $\mu_{\mathrm{B}}$ – 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 $T_{\mathrm{N}}$ (рис. 2). При этих высоких

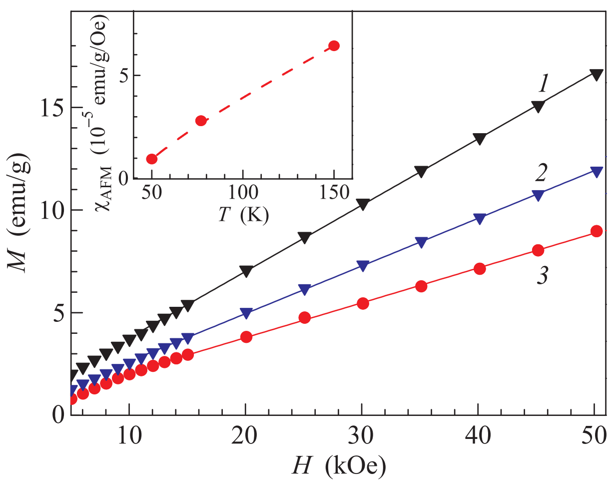


Рис. 2. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при 50, 77 и 150 K (кривые *1–3* соответственно). Вставка – температурная зависимость AFM восприимчивости

температурах вклад $Gd^{3+}$ в намагниченность можно описать через восприимчивость $\chi_{\mathrm{Gd}}(\text{см}^3/\text{г}) = 1.57 \times \times 10^{-2}/T(K)$. Из линейной зависимости $M(H)$ выше 10 кЭ, обусловленной PM ионов $Gd^{3+}$ и AFM ионов $Co^{3+}$, были оценены AFM восприимчивости $\chi_{\mathrm{AFM}}(T)$ ионов $Co^{3+}$ (вставка рис. 2). Видно, что $\chi_{\mathrm{AFM}}(T)$ имеет тенденцию уменьшаться с понижением температуры, что характерно для AFM-поликристаллов ниже $T_{\mathrm{N}}$ [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 $M_{\mathrm{S}} \approx 0.3–0.4$ Гс (около $0.03\,\mu_{\mathrm{B}}$) 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 $\chi \sim \mu_{\mathrm{eff}}^2/(T - \theta_{\mathrm{C}})$ со значением $\mu_{\mathrm{eff}}$, практически совпадающим с теоретическим значением для свободного иона $Gd^{3+}$ со спином $S = 7/2$, и с $\theta_{\mathrm{C}} = -6$ 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 $\theta_{\mathrm{C}} = -1.4$ 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:

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

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 $T_{\mathrm{N}} \approx \approx 230–210$ 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-

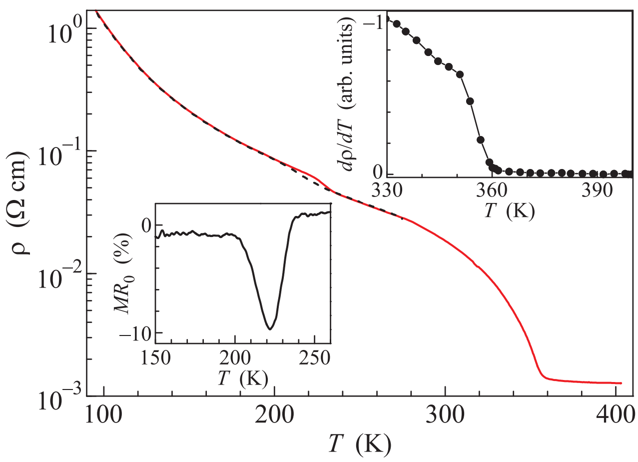

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость электросопротивления $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ при $H = 0$ и 15 кЭ (сплошная и пунктирная линии). Верхняя вставка – температурная зависимость производной $d\rho/dT$ электросопротивления. Нижняя вставка – температурная зависимость магнитосопротивления

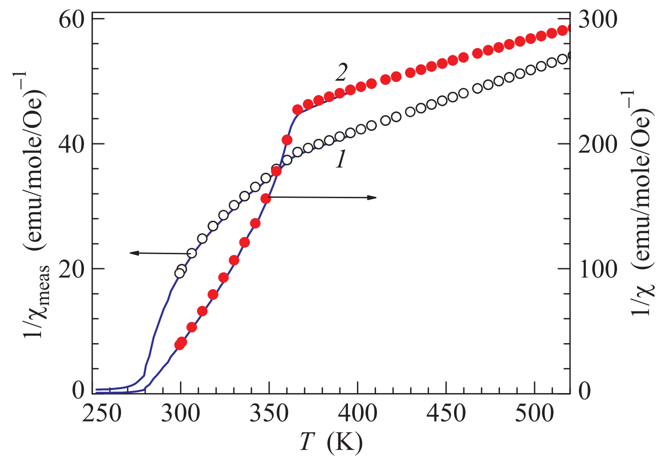

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $\chi(T)^{-1}_{\mathrm{meas}}$ (*1*) поликристалла $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ (левая ось). На правой оси приведены значения $\chi^{-1}(T)$ (*2*) с вычетом вклада иона $Gd^{3+}$. Сплошные линии и символы относятся к результатам 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 $T = T_{\mathrm{N}} \approx 220$ К. Оцененное из магнитных и электрических данных значение температуры AFM-упорядочения $T_{\mathrm{N}} = 220{-}230$ К отличается от $T_{\mathrm{N}} \sim 250$ К в совершенных кристаллах с $\delta = 0.5$ [3]. Уменьшение температуры AFM-упорядочения при $\delta \neq 0.5$ наблюдалось и в кристаллах $R\mathrm{BaCo_2O_{5+\delta}}$, где $R \equiv$ Eu, Sm [17]. Температура перехода $T_{\mathrm{MI}} = 360 \pm 5$ К, результаты $\rho(T)$ и MR согласуются с известными данными [1–7].

На рис. 4 (левая ось) приведены температурные зависимости измеренных значений PM-восприимчивости $\chi^{-1}(T)_{\mathrm{meas}}$ поликристалла $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ в температурном интервале 250–400 К в магнитном поле $H = 1$ кЭ (сплошная линия) и $H = 10$ кЭ в интервале 300–500 К (символы). Видно, что результаты измерений намагниченности на двух разных установках на образцах с разными весами различаются менее процента. В интервале 500–400 К наблюдается приблизительно линейная зависимость, ниже $T_{\mathrm{MI}} \sim 360$ – явно нелинейная $\chi^{-1}(T)_{\mathrm{meas}}$. Аналогичное поведение наблюдалось в образцах с близкими значениями $\delta$ [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 $T \sim 500$ К. Резкое изменение наклона $\chi^{-1}(T)$ происходит вблизи $T_{\mathrm{MI}} \approx \approx 360$ К. В интервале температур от 480 до 390 К PM-восприимчивость описывается законом Кюри–Вейса $\chi(T) \sim \mu^2_{\mathrm{eff}}/(T - \theta_{\mathrm{C}})$ с $\theta_{\mathrm{C}} = -(210 \pm 10\,\mathrm{K})$ и с $\mu_{\mathrm{eff}}/\mathrm{Co} = 3.20 \pm 0.05\,\mu_{\mathrm{B}}$, а ниже $T_{\mathrm{MI}}$ в интервале 350–300(280) К – значениями $\mu_{\mathrm{eff}}/\mathrm{Co} = 1.40 \pm 0.05\,\mu_{\mathrm{B}}$ и $\theta_{\mathrm{C}} = 277 \pm 2$ К соответственно. Отметим, что значения $\theta_{\mathrm{C}}$ близки к температурам перехода в FM- и AFM-состояние, определенным из магнитных и электрических измерений. Также значения $\mu_{\mathrm{eff}}$ и $\theta_{\mathrm{C}}$ заметно зависят от того, в каком интервале температур они определены. Переход MI происходит в большом интервале изменения $\theta_{\mathrm{C}}$ от $\sim +280$ до $\sim -220$ К. Можно предположить, что переход будет сопровождаться изменениями $\mu_{\mathrm{eff}}$ с температурой. Для определения этого предположения интервал температур 300–500 К измерений $\chi^{-1}(T)$ был разделен на участки по 12 К, и для каждого участка были определены значения $\mu_{\mathrm{eff}}$, $\theta_{\mathrm{C}}$. На рис. 5 показаны температурные зависимости определенных таким образом дифференциальных значений $\mu_{\mathrm{eff}}$ (*1*), $\theta_{\mathrm{C}}$ (*2*) поликристалла $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ и коэффициента линейного расширения $\alpha$ (*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 К (кривая *1* рис. 5) можно отметить небольшие изменения $\mu_{\mathrm{eff}}(T)$ от значения $\sim 3.10$ до $3.20\,\mu_{\mathrm{B}}$. Значения $\mu_{\mathrm{eff}}$ уменьшаются весьма заметно ниже $T \sim 410$ К, резко вблизи $T \sim 370$ К с минимумом $\mu_{\mathrm{eff}} \sim (0.95 \pm 0.05)\,\mu_{\mathrm{B}}$ при $T \sim 360$ К, да-

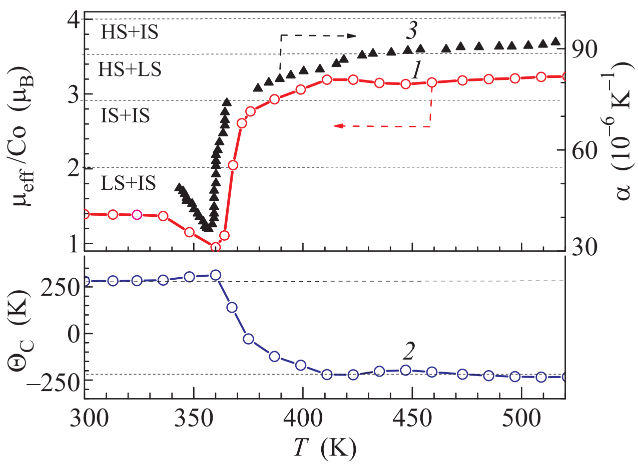


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости эффективного момента $\mu_{\text{eff}}$/Co (*1*) и температуры $\theta_C$ (*2*) $GdBaCo_2O_{5.52(2)}$ – левые оси, коэффициента линейного расширения (*3*) монокристалла $GdBaCo_{1.96}O_{5+\delta}$ – правая ось. Измерения проведены при охлаждении образцов

лее возрастают до $\mu_{\text{eff}} \sim 1.4\,\mu_B$ при $T \sim 300$ (280) K. Поведение $\theta_C(T)$ имеет аналогичный вид: $\theta_C$ 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 $T \sim T_{\text{MI}}$ 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, $R_{\text{HS}}^{\text{Co}3+} > R_{\text{IS}}^{\text{Co}3+} > R_{\text{LS}}^{\text{Co}3+}$. Видна хорошая корреляция между коэффициентом линейного расширения $\alpha(T)$ и $\mu_{\text{eff}}(T)$: $\alpha(T)$ уменьшается слабо до $\sim 420$ K, заметнее – ниже 400 K и очень резко – с минимумом вблизи $T_{\text{MI}} \sim 360$ K (кривая *3* рис. 5). Очевидно, что переход металл–изолятор происходит постепенно в результате изменения спинового состояния в некотором интервале температур вблизи $T_{\text{MI}}$.

Очень неожиданно, что при $T \sim T_{\text{MI}}$ 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 $T_{\text{MI}}$. 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 $T_{\text{MI}}$ 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 $M_S \sim 0.3\,\mu_B$/Co при $T = T_C \sim 280$ K до $M_S \sim 0.6\,\mu_B$/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 $M_S \sim 1\,\mu_B$/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 $T_{\text{MI}}$ 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 $T_{\text{MI}}$ для $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ранее никем не обсуждалось и является весьма неожиданным. Большинство исследователей полагают, что выше $T_{\text{MI}}$ в $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 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 $T_{\text{MI}}$ и примерно с одинаковым соотношением HS/IS-состояния в металлической фазе. Значение $\mu_{\text{eff}} = 4.70\,\mu_B$/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 $T_{\text{MI}}$ [1]. Значения $\mu_{\text{eff}} = 4.52$ и $2.27\,\mu_B$/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 $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.+\delta}$ (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 свободного 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 $\delta$ 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 $\mu_{\rm eff} = 3\,\mu_{\rm B}$. Учет вклада ионов $Gd^{3+}$ из (2) в [1] также приводит к HS/LS-состоянию $Co^{3+}$ в $GdBaCo_2O_{5.40(4)}$ выше $T_{\rm MI}$. Результаты по $\chi^{-1}(T)$ $GdBaCo_2O_{5.50(4)}$ в [4] отличаются от наших и полученных в [1, 5] данных до $\sim 1.5$ 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 $T_{\rm MI}$ [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 $T_{\rm MI}$ 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).