Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 3, с. 179 – 184

Метамагнитное поведение слоистого кобальтита $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta \approx 0.5$

Н. И. Солин[1)], С. В. Наумов

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

Поступила в редакцию 15 июня 2021 г.
После переработки 5 июля 2021 г.
Принята к публикации 5 июля 2021 г.

Слоистый кобальтит $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta \approx 0.5$ – метамагнетик, ниже $T \sim 20$ K в небольшом магнитном поле переходит из антиферромагнитного в смешанное ферромагнитное состояние. Выше $T \sim 20$ K он представляет смесь обменно-связанных ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Переход из квазиметаллического в слабо проводящее состояние происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS в IS/LS состояние.

DOI: 10.31857/S1234567821150076

Интерес к упорядоченным слоистым оксидам кобальта $RBaCo_2O_{5.5}$, где R^{3+} – редкоземельный ион, вызван из-за их необычных магнитных и транспортных свойств. В этих соединениях обнаружен ряд последовательных переходов: металл-изолятор (MI), парамагнитный (PM), ферромагнитный (FM), антиферромагнитные (AFM) переходы [1]. Основной вопрос касается происхождения и движущих сил переходов металл-изолятор в этих материалах. В отличие от манганитов, переход MI в кобальтитах не связан с магнитным упорядочением. Физика слоистых кобальтитов определяется взаимодействием между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы [2, 3]. Переход MI сопровождается изменениями спиновых состояний ионов Co^{3+}. Во многих кобальтитах разности энергий между спиновыми состояниями малы и легко преодолеваются изменениями температуры, приводящей к трансформации спинового состояния и к различным фазовым переходам [1].

Размер редкоземельного элемента влияет на кристаллическое поле на ионах Co и, следовательно, он может оказывать влияние на их спиновое состояние и магнитное состояние $RBaCo_2O_{5.5}$. Наибольшими размерами из редкоземельных ионов обладают ионы Pr^{3+} и Nd^{3+} [4]. Результаты нейтронной и синхротронной порошковой дифракции [5] и мюонной спектроскопии [6] показывают, что, хотя температуры фазовых переходов $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta \approx 0.5$ аналогичны температурам переходов других кобальтитов, микроскопическая магнитная природа их сильно отличается. В нулевом магнитном поле ниже $T_{\mathrm{MI}} \sim 360$ K при $T_{\mathrm{N1}} \sim 275$ K ионы Co^{3+} $NdBaCo_2O_{5.47}$ упорядочиваются в AFM структуру G-типа. Ниже $T_{\mathrm{SSO}} \sim 230$ K возникает AFM упорядоченная по спину фаза (SSO – *spin-state ordered phase*). С понижением температуры объемная доля AFM G-типа постепенно трансформируется в SSO фазу в виде кластеров с размерами ~ 350 Å с отчетливой магнитной структурой [5]. AFM-фазы представляют смесь FM и AFM фаз, они содержат иные спиновые структуры, чем в соединениях с другими редкоземельными ионами [6]. Несмотря на такие необычные результаты $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, магнитные свойства его наименее изучены: нет данных о спиновом состоянии ионов Co^{3+} вблизи T_{MI} и магнитном состоянии $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta \approx 0.5$. Данная работа направлена на изучение магнитного и спинового состояния $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta \approx \approx 0.5$.

Результаты и обсуждение. Поликристаллы $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ были синтезированы твердофазным методом из исходных компонентов Nd_2O_3, $BaCO_3$ и Co_3O_4 ступенчатым отжигом при $T = 900-1150$ °C. Абсолютное содержание кислорода определено методом восстановления образца в водороде. Исходный образец был однофазным с $\delta = 0.65$. Необходимое содержание кислорода δ достигалось дополнительными отжигами и закалкой исходного образца на воздухе. Орторомбическая структура $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta = 0.48 \pm 0.02$, при комнатной температуре описывается пространственной группой Pmmm (# 47) с элементарной ячейкой $a_p \times 2a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр псевдокубической ячейки перовскита. По данным порошковой дифракции рентгеновских лучей образец $NdBaCo_2O_{5.48}$ был однофазным с параметрами элементарной ячейки $a = 3.899(5)$ Å, $b = 7.8539$ Å,

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

$c = 7.5882$ Å. Измерения намагниченности проведены на установках MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN) и PPMS.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ кобальтита $NdBaCo_2O_{5.48}$ в магнитном поле $H = 1$ кЭ и $H = 50$ кЭ при охлаждении без магнитного поля (ZFC). Сплошными линиями указаны экспериментальные значения намагниченности (кривые *1* и *2*), символами указана намагниченность при вычитании парамагнитного вклада иона Nd^{3+} (пунктирные кривые *3* и *4*). Намагниченность $NdBaCo_2O_{5.48}$ в поле 1 кЭ (символы) резко возрастает ниже температуры Кюри $T_C \approx 280{-}290$ K, достигает наибольшего значения при $T_{\max} \sim 230$ K, ниже которой намагниченность резко уменьшается при $T \sim T_{N2} \sim 150{-}160$ K. Поведения намагниченности $M(T)$ при $H = 1$ и 50 кЭ при учете PM вклада Nd^{3+} (показано символами) качественно совпадают. Намагниченность $NdBaCo_2O_{5.48}$ в поле 50 кЭ (символы) резко возрастает до $M \sim 0.5\mu_B$ при $T \sim 200$ K, ниже которой она медленно уменьшается. Ниже $T \sim 150$ K намагниченность $NdBaCo_2O_{5.48}$ остается в состоянии, похожем на ферромагнитное.

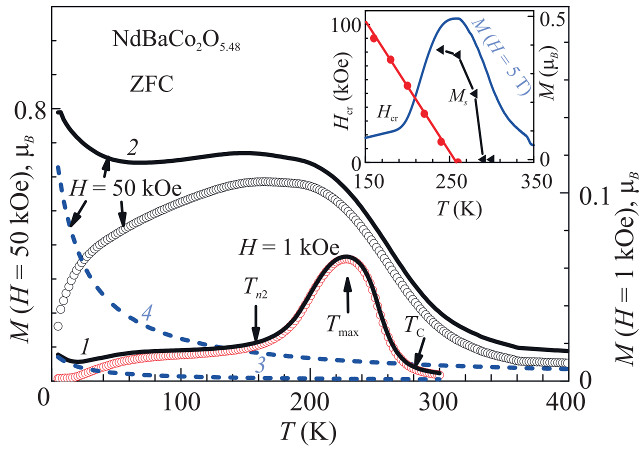

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ в магнитных полях 1 и 50 кЭ (сплошные линии *1* и *2* – эксперимент, символы – PM вклад иона Nd^{3+} удален). Пунктирными линиями *3* и *4* показаны PM вклады иона Nd^{3+} при 1 и 50 кЭ. Вставка: температурные зависимости намагниченности, спонтанной намагниченности M_s и критического поля H_{cr} перехода из AFM в FM состояние поликристалла $TbBaCo_2O_{5.48}$. PM вклад иона Tb^{3+} удален

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ кобальтитов $NdBaCo_2O_{5.48}$ и с R = Gd или Tb ниже $T \sim 150$ K сильно отличаются [2, 7, 8]. Намагниченность $TbBaCo_2O_{5.47}$ при $H = 50$ кЭ достигает максимума при $T \sim 250$ K, ниже которой резко уменьшается из-за перехода в AFM состояние (вставка рис. 1) [7, 8]. Спонтанная намагниченность M_s существует в узкой области температур от $T_C \sim 280$ K до $T_{N1} \approx 230$ K [8]. Приложение внешнего магнитного поля вызывает переходы из AFM в FM состояние при критическом поле H_{cr}, которое увеличивается линейно с понижением температуры (вставка рис. 1): $H_{cr}(\text{кЭ}) = 248 - 0.96{*}T\,(\text{K})$. Аналогичное поведение H_{cr} наблюдалось и в других кобальтитах с R = Gd, Tb и Eu [2, 7, 9].

Определение PM вклада ионов Nd^{3+} необходимо для интерпретации полученных результатов, и в $NdBaCo_2O_{5.48}$ он весьма значителен. Об этом указывает рост намагниченности $M(T)$ ниже $T \sim 20{-}50$ K (кривые *1* и *2* рис. 1). Влияние PM вклада редкоземельных ионов и необходимость учета их вклада на магнитные свойства слоистых манганитов хорошо известно, изучено и учитывается [2, 3, 7–10]. Обычно он определяется из выражения для парамагнитной восприимчивости $\chi = \mu_{\text{eff}}^2/3k(T - \theta_{\text{PM}})$, где μ_{eff} – эффективный магнитный момент иона R^{3+}, θ_{PM} – парамагнитная температура Вейса. Значения μ_{eff} и θ_{PM} определяются из насыщения намагниченности в большом магнитном поле при низких температурах [8, 10], которая описывается функцией Бриллюэна с параметрами для свободного иона R^{3+} [11]:

$$M = N_A g \mu_B J B_S(x), \tag{1}$$

где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна, N_A – число Авогадро, $x = g\mu_B JH/k(T - \theta_{\text{PM}})$, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, J – суммарный магнитный момент, H – магнитное поле, k – постоянная Больцмана. Однако намагниченность $NdBaCo_2O_{5.48}$ не описывается только выражением (1), так как вклад ионов Co^{3+} в намагниченность ниже $T \sim 150$ K весьма значителен, и он сравним с PM вкладом ионов Nd^{3+} и при $T \sim 400$ K (рис. 1).

PM вклад иона Nd^{3+} нами определен из исследований намагниченности в магнитном поле до 90 кЭ при 10 K. На рисунке 2 показана экспериментальная кривая намагничивания (M_{exp}) и петля гистерезиса намагниченности кобальтита $NdBaCo_2O_{5.48}$ (вставка рис. 2) при охлаждении в магнитном поле $H = 0$. Коэрцитивное поле $H_C \sim 15$ кЭ свидетельствует о высокой анизотропии соединения. В поле $H > 70$ кЭ $\approx 5H_C$ значения намагниченности восходящей и нисходящей петли гистерезиса совпадают (вставка рис. 2). Вид поведения $M_{\text{exp}}(H)$, петля гистерезиса намагниченности (вставка рис. 2) указывает, обменное смещение (см. ниже) доказывает фазо-

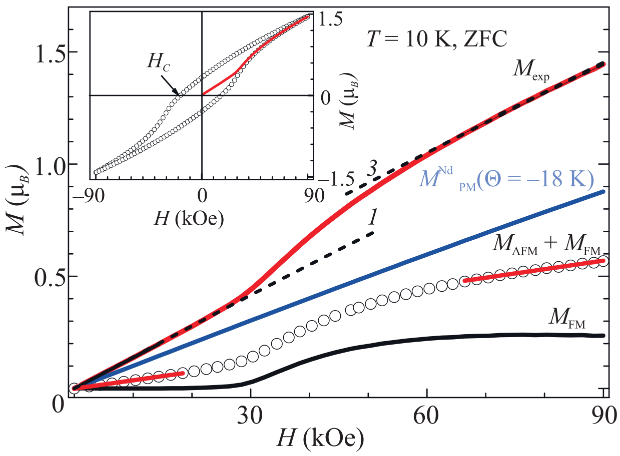

Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривая намагничивания $NdBaCo_2O_{5.48}$ (M_{exp}), парамагнитный вклад ионов Nd^{3+} (M^{Nd}_{PM}), суммарный FM и AFM вклад ($M_{AFM} +$ $+ M_{FM}$), FM вклад (M_{FM}) ионов Co^{3+}. Вставка: петля гистерезиса намагниченности. Поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ при $T = 10$ K

вую неоднородность среды, состоящей из ФМ и АФМ фаз.

Согласно данным нейтронной дифракции $NdBaCo_2O_{5.48}$ при $H = 0$ [5], ионы Co^{3+} до $T \sim 230$ K находятся в двух разных позициях – октаэдрического и пирамидального – кислородного окружения. Ниже $T \sim 230$ K AFM структура G-типа превращается в (так называемую) SSO фазу с другой AFM структурой, в которой ионы Co^{3+} имеют четыре разные состояния и расположены в двух разных октаэдрах и пирамидах. С понижением температуры объемная доля SSO фазы увеличивается (до 95 % при 78 K) за счет уменьшения доли AFM-G типа и превращается в упорядоченные по спину AFM кластеры.

Намагниченность M_{exp} (рис. 2) исследованного образца $NdBaCo_2O_{5.48}$ до $H \approx 25$ кЭ увеличивается пропорционально магнитному полю. Во 2-м интервале полей 30–60 кЭ намагниченность растет нелинейно по магнитному полю. Выше ~ 60 кЭ намагниченность возрастает пропорционально магнитному полю, причем восприимчивости dM/dH в указанных областях полей (пунктирные линии *1* и *3*) очень близки. Естественно предположить, что линейное поведение $M_{exp}(H)$ связано с AFM вкладом ионов Co^{3+} и PM вкладом ионов Nd^{3+}. Указанные выше экспериментальные значения намагниченности $M_{exp}(H)$ можно описать тремя составляющими:

$$M_{exp} = M^{Nd}_{PM} + M_{AFM} + M_{FM}, \qquad (2)$$

где M^{Nd}_{PM} – PM вклад ионов Nd^{3+}, $M_{AFM} = \chi_{AFM} H$ – AFM вклад ионов Co. Близость dM/dH в областях *1* и *3* означает, что намагниченность во 2-й области магнитных полей M_{FM} имеет ферромагнитный характер и насыщается в магнитном поле $H > 60$ кЭ. С учетом ФМ поведения намагниченности во 2-й области полей AFM восприимчивости (χ_{AFM}) ионов Co^{3+} (т.е. dM/dH – сплошные линии на кривой $M_{AFM} + M_{FM}$ рис. 2) должны быть одинаковы в малых и больших полях при вычитании PM вклада. В этом предположении из выражения (1) подобрано значение намагниченности M^{Nd}_{PM}, удовлетворяющее этому условию при $\theta = -18$ K. Этот вклад превышает половину M_{exp} (рис. 2). Ферромагнитное поведение намагниченности при 10 K появляется выше $H \approx 25$ кЭ.

На рисунке 3a приведены кривые намагничивания $M(H)$ поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ в магнитном поле до 90(50) кЭ при фиксированных температурах от 300 до 10(5) K. Видно, что выше 50 K намагниченность плавно, ниже 50 K немонотонно зависит от магнитного поля. Пороговое поле (h_{thres}) перехода AFM/FM уменьшается с повышением температуры от 40 до 25 кЭ для $T = 5$ и 10 K соответственно (рис. 3b). При температурах выше $T \sim 50$ K в отсутствии магнитного поля, по-видимому, образец переходит в смешанное FM и AFM состояние, возможно, в виде кластеров, как показано в [5]. Немонотонное поведение $M(H)$ при 20 K, вероятно, означает, что при этой температуре (или даже выше до 50 K?) существуют области с значениями $h_{thres} \neq 0$. Интересно отметить, что в эксперименте по мюонной спектроскопии ниже 50 K наблюдается дополнительная частота [6]. Связано ли появление этого сигнала с метамагнитным переходом, на данный момент не ясно.

Из линейной зависимости намагниченности от магнитного поля $M(H) \sim H$ в высоких магнитных полях определены температурные зависимости намагниченности насыщения M_S и AFM восприимчивости (χ_{AFM}) поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ (вставка рис. 3a). Спонтанный магнитный момент M_S монотонно растет до $0.47\,\mu_B$ при $T \sim 150$ K, выше $T \sim 200$ K он резко уменьшается, как и $TbBaCo_2O_{5.47}$ (вставка рис. 1). Поведение AFM восприимчивости $\chi_{AFM}(T)$ имеет приблизительно такое же поведение.

Соединения, которые демонстрируют индуцированные магнитным полем переходы AFM/FM при низких температурах, называются метамагнетиками [12] или антиферромагнетиками с пороговым полем [13]. При приложении магнитного поля они претерпевают фазовый переход первого рода из состояния с низкой намагниченностью в состояние с от-

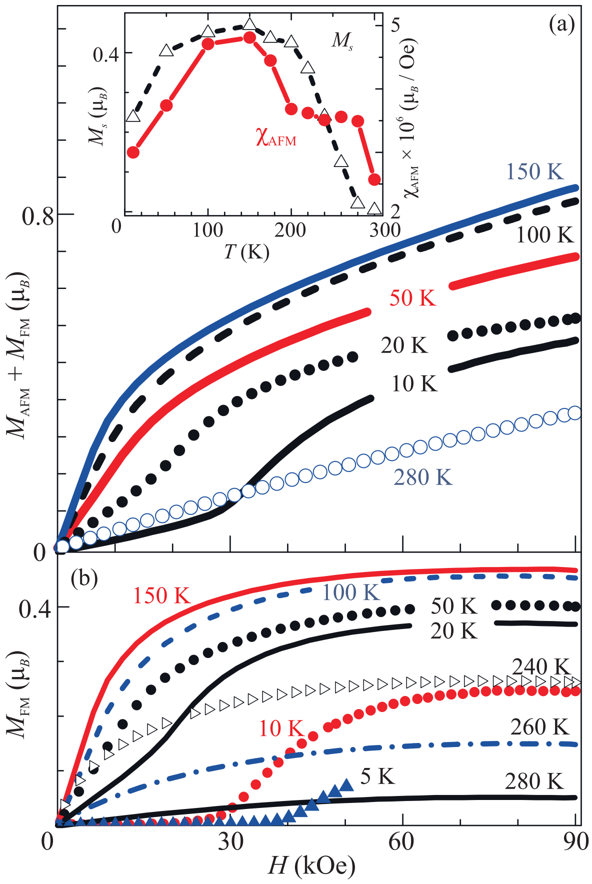

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Кривые намагничивания поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ при $T = 5 - 280$ K. (PM вклад ионов Nd^{3+} удален). Вставка: температурные зависимости намагниченности насыщения M_S и AFM восприимчивости поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$. (b) – Ферромагнитное поведение намагниченности поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ при разных температурах

носительно высокой намагниченностью [12]. Одним из наиболее часто изучаемых метамагнетиков является слоистое соединение $FeCl_2$. В магнитном поле выше порогового значения $H_{thres} \sim 10$ кЭ при $T < T_N = 23.5$ K образец переходит в насыщенное парамагнитное (квазиферромагнитное) состояние с высокой намагниченностью [12]. Качественное объяснение этому явлению дано Л. Д. Ландау [14][2)] и состоит в том, что парамагнитные ионы в разных слоях $FeCl_2$ ориентированы в противоположном направлении, т.е. намагниченность в магнитном поле ниже T_N отсутствует. Имеющееся внутри слоев ферромагнитное взаимодействие гораздо больше антиферромагнитного взаимодействия между различными слоями. Ниже T_N достаточно присутствия уже сравнительно слабого поля, чтобы сильно изменить противоположную ориентацию моментов и образец стал ферромагнитным. Теория разрушения антиферромагнетиков в магнитном поле разработана Неэлем [13].

Для проверки фазовой неоднородности поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ – существования ФМ и АФМ фаз, проведены исследования обменного смещения при 77 K после охлаждения образца в магнитном поле 50 кЭ от 300 K (рис. 4). Обменное смещение зарождается в гетерогенной среде, содержащей обменно-связанные FM и AFM частицы при охлаждении в магнитном поле H_{cool} при температуре выше температуры Нееля (T_N), причем FM частицы должны иметь более высокую температуру FM упорядочения, $T_C > T_N$ [15]. Кривая намагниченности несимметрична относительно $H = 0$: смещена по полю в сторону меньших полей, а по намагниченность смещена вверх (верхняя вставка рис. 4). Коэрцитивная сила $H_C \approx 3$ кЭ при 77 K показывает уменьшение поля анизотропии с повышением температуры. Петля гистерезиса электросопротивления $\rho(H)$ (нижняя вставка рис. 4), как и петля гистерезиса намагниченности, смещена относительно $H = 0$ и имеет асиметричный вид кривой “бабочки”. Электросопротивление после первого цикла $N = 1$ не возвращается в исходное состояние (как и намагниченность) и увеличивается с увеличением числа перемагничивания ($\rho_2 > \rho_1$), как в $GdBaCo_2O_{5.52}$ [17].

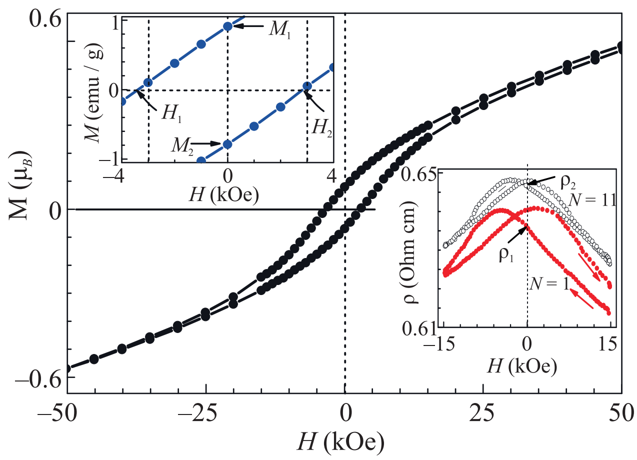

Рис. 4. (Цветной онлайн) Эффект обменного смещения поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$ при 77 K. Верхняя вставка: смещенная петля гистерезиса намагниченности в увеличенном масштабе. Нижняя вставка: влияние циклического изменения магнитного поля на электросопротивление. Поликристалл $NdBaCo_2O_{5.48}$, $T = 77$ K

[2)] В этой работе Л. Д. Ландау предложена модель антиферромагнетизма.

Величина поля обменного смещения $H_{EB} = (H_1 - H_2)/2 \approx 300$ Э и поведение $\rho(N)$ (вставки рис. 4) типичны для слоистых кобальтитов [16, 17]. Причиной обменного смещения в $RBaCo_2O_{5+\delta}$ является избыток кислорода ($\delta > 0.5$) и соответственно существование определенного количества ионов Co^{4+} в матрице с основной массой трехвалентных ионов кобальта. Двойной обмен между ионами Co^{3+} и Co^{4+} ведет к образованию FM-кластеров в AFM матрице и к фазовому расслоению [18]. Обменное смещение обнаружено в поликристалле $NdBaCo_2O_{5.40}$, где имеются только ионы Co^{3+} и Co^{2+}. Результаты исследований обменного смещения (рис. 4) показывают, что метамагнитный переход в $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $\delta < 0.5$, вероятно, происходит вследствие фазового расслоения AFM фазы в магнитном поле на обменно-связанные FM и AFM слои (или кластеры).

Приложение внешнего магнитного поля при $T \sim 250$ K вызывает в слоистых кобальтитах на основе Gd, Tb, Eu переходы из АФМ в ФМ состояние. В этом смысле они являются метамагнетиками. Переход АФМ/ФМ (см. вставку рис. 1) при низких температурах может происходить в магнитных полях, превышающих несколько сотен кЭ. Значения $\chi_{\mathrm{AFM}}(T)$ и $M_S(T)$ по-разному ведут выше и ниже $T \sim 200$ K (вставка рис. 3а). Значения их растут до $T \sim 200$ K, ниже которой они уменьшаются. По-видимому, разные механизмы ответственны за метамагнитные переходы выше и ниже $T \sim 200$ K.

Результаты можно объяснить тем, что в слоистых кобальтитах при $T \sim 200 - 250$ K происходит изменение спиновой структуры. Выше $T \sim 200 - 250$ K ионы Co^{3+} находятся в двух разных позициях – пирамидального и октаэдрического – кислородного окружения. Ниже $T \sim 200 - 250$ K $GdBaCo_2O_{5.50}$ [18], $TbBaCo_2O_{5.50}$ [19], $PrBaCo_2O_{5.50}$ [20], как и $NdBaCo_2O_{5.48}$ [5] находятся в SSO состоянии, т.е. ионы Co^{3+} расположены в четырех разных состояниях. В состоянии SSO фазы кобальтиты $GdBaCo_2O_{5.50}$ [2, 3], $TbBaCo_2O_{5.50}$ [7, 8] находятся в AFM, а кобальтит $NdBaCo_2O_{5.48}$ – в FM состоянии. Предполагалось, что причина необычных свойств $NdBaCo_2O_{5.50}$ связана с большим ионным радиусом Nd^{3+} [6]. В связи с этим представляют интерес магнитные свойства $PrBaCo_2O_{5.50}$, так как ионный радиус Pr^{3+} превышает ионный радиус Nd^{3+}. По магнитным данным [21], соединение $PrBaCo_2O_{5.50}$ при низких температурах, как и $NdBaCo_2O_{5.48}$, находится в состоянии, похожим на ферромагнитное. Результаты работы [21] подтверждают, на наш взгляд, предположение [6], что свойства $NdBaCo_2O_{5.48}$, отличные от свойств других слоистых кобальтитов, связаны, вероятно, большим ионным радиусом R^{3+}.

Необычные свойства $NdBaCo_2O_{5.5}$ появляются ниже $T \sim 230$ K, где ионы Co находятся в четырех неэквивалентных состояниях. Возможно, что причина малых пороговых значений $NdBaCo_2O_{5.48}$ при низких температурах не только в большом ионном радиусе Nd^{3+}, и в том, что ионы Co расположены в четырех неэквивалентных состояниях. Можно предположить, что в этом состоянии ионов Co^{3+} антиферромагнитное взаимодействие между различными слоями слабее по сравнению с двумя неэквивалентными состояниями ионов Co^{3+}.

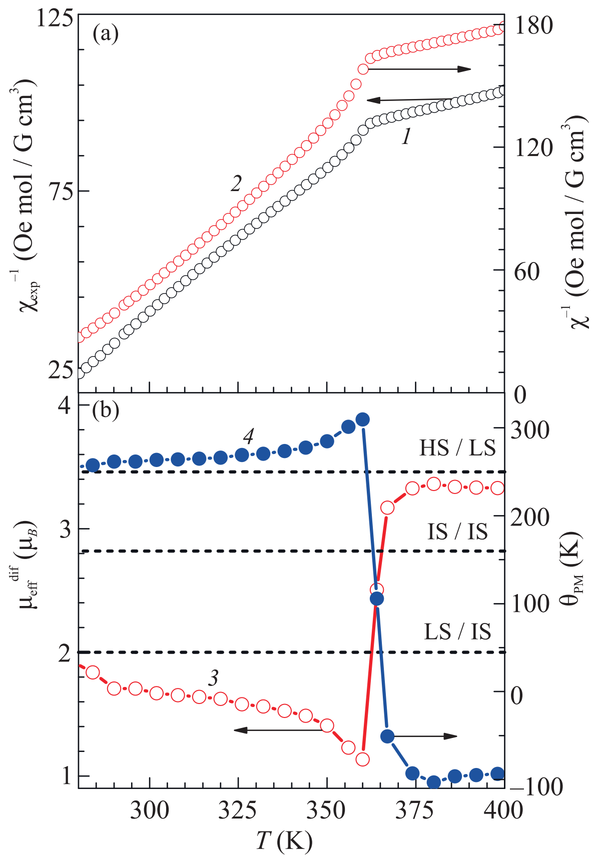

Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Температурные зависимости экспериментальной χ_{exp}^{-1} (*1*), расчетной с вычетом PM вклада иона Nd^{3+} парамагнитной восприимчивости χ^{-1} (*2*); (b) – дифференциальных значений эффективного момента μ_{eff}/Co (*3*) и парамагнитной температуры θ_{PM} (*4*) поликристалла $NdBaCo_2O_{5.48}$

Из исследований парамагнитной восприимчивости $NdBaCo_2O_{5.48}$ определены спиновые состояния ионов Co^{3+} вблизи перехода металл-изолятор. На левой оси рис. 5 приведены температурные зависимости экспериментальных значений $\chi^{-1}(T)_{\mathrm{exp}} = H/M$ в магнитном поле $H = 10$ кЭ. Для выделения вклада ионов Co^{3+} из общей намагниченности был вычтен вклад ионов Nd^{3+}, используя выражение (1), и пересчитан $\chi^{-1}(T)$ для ионов кобальта (правая ось рис. 5). Зависимость $\chi^{-1}(T)$, нелинейная от температуры, только в небольшом интервале температур PM восприимчивость можно описать законом Кюри–Вейса $\chi(T) \sim \mu_{\rm eff}^2/(T-\theta_{\rm PM})$ с $\theta_{\rm PM} \approx -97$ K, $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} \approx \approx 3.3\,\mu_B$ выше $T_{\rm MI}$, значениями $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} \approx 1.60\,\mu_B$ и $\theta_{\rm PM} \approx 265$ K ниже $T_{\rm MI}$ соответственно. Значения $\theta_{\rm PM}$ близки к значениям температур перехода в FM ($T_C \sim 280$ K) и AFM ($T_{N2} \sim 150$ K) состояние.

Видно, что переход сопровождается изменениями $\mu_{\rm eff}$ и $\theta_{\rm PM}$ с температурой. Весь интервал температур измерений $\chi^{-1}(T)$ был разделен на участки и для каждого участка были определены дифференциальные значения $\mu_{\rm eff}$, $\theta_{\rm PM}$ (рис. 5b). Наиболее резкие изменения $\mu_{\rm eff}$, $\theta_{\rm PM}$ происходят вблизи $T_{\rm MI} \approx 352$ K. Значению $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} \approx 3.3\,\mu_B$ в квазиметаллическом состоянии из всех возможных состояний ионов Co^{3+} (рис. 5) ближе всех соответствует смесь с одинаковым соотношением HS и LS состояний с $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} = 3.43\,\mu_B$. Вблизи $T \sim T_{\rm MI}$ большая часть ионов Co^{3+} (при $\mu_{\rm eff}/{\rm Co} \approx 1\,\mu_B$) находится в LS спиновом состоянии (рис. 5b). Переход из квазиметаллического в непроводящее состояние в $NdBaCo_2O_{5.48}$ происходит при изменении спинового состояния из HS/LS в LS/IS примерно в соотношении 1 : 1, как в слоистых кобальтитах с R = Gd или Tb [8, 9].

В заключение, экспериментальные данные магнитных исследований, представленные в этой статье, соответствуют, в основном, результатам нейтронографических измерений [5] и мюонной спектроскопии [6]. Результаты исследований $PrBaCo_2O_{5.50}$ [20, 21] позволяют предполагать, что метамагнитное поведение и ферромагнитное состояние $NdBaCo_2O_{5.48}$ при низких температурах определяются не только большим размером ионов Nd^{3+}, но и структурой спиновых состояний ионов Co^{3+}. Переход из квазиметаллического состояния в непроводящее состояние происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS в IS/LS состояние.

Авторы благодарны А. В. Королеву за проведение магнитных измерений.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема “Спин” Г.р. # АААА-А18-118020290104-2) и частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 20-02-00461).

1. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
2. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
3. C. Frontera, J. L. Garcıa-Muñoz, C. Ritter, D. M. y Marero, and A. Caneiro, Phys. Rev. B **65**, 180405(R) (2002).
4. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
5. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, and I. Mirebeau, Phys. Rev. B **66**, 184421 (2002).
6. A. Jarry, H. Luetkens, Y. G. Pashkevich, M. Stingaciu, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Lemmens, and H. Klaus, Physica B **404**, 765 (2009).
7. M. Baran, V. I. Gatalskaya, R. Szymczak S. V. Shiryaev, S. N. Barilo, K. Piotrowski, G. L. Bychkov, and H. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8853 (2003).
8. Н. И. Солин, С. В. Наумов, ЖЭТФ **157**, 824 (2020).
9. Z. X. Zhou and P. Schlottmann, Phys. Rev. B **71**, 174401 (2005).
10. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, Письма в ЖЭТФ **107**, 206 (2018).
11. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, М. (1971), гл. 9.
12. E. Stryjewski and N. Giordano, Adv. Phys. **26**, 487 (1977).
13. Л. Неель, Изв. АН СССР, сер. физическая **21**, 890 (1957).
14. L. Landau, Phys. Zs. Sowjet. Un. **4**, 675 (1933).
15. A. E. Berkowitz and K. Takano, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 552 (1999).
16. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, А. В. Королев, ЖЭТФ **152**, 1286 (2017).
17. Н. И. Солин, С. В. Наумов, ЖЭТФ **159**, 315 (2021).
18. Y. P. Chernenkov, V. P. Plakhty, V. I. Fedorov, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, and G. L. Bychkov, Phys. Rev. B **71**, 184105 (2005).
19. V. P. Plakhty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvin, and S. V. Gavrilov, Phys. Rev. B **71**, 214407 (2005).
20. P. Miao, X. Lin, S. Lee Y. Ishikawa, S. Torii, M. Yonemura, T. Ueno, N. Inami, K. Ono, Y. Wang, and T. Kamiyama, Phys. Rev. B **95**, 125123 (2017).
21. S. Ganorkar, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, and A. Banerjee, J. Appl. Phys. **110**, 053923 (2011).