Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 9, с. 585 – 592 © 2022 г. 10 мая

Влияние содержания кислорода на переход металл-изолятор и спиновое состояние ионов Co^{3+} слоистого кобальтита $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ ($0.37 \leq \delta \leq 0.65$)

Н. И. Солин[1], *С. В. Наумов*

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

Поступила в редакцию 17 января 2022 г.
После переработки 25 марта 2022 г.
Принята к публикации 26 марта 2022 г.

Впервые в слоистом кобальтите $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, где $0.37 \leq \delta \leq 0.65$, исследовано влияние содержания кислорода δ на переход металл-изолятор, магнитное и спиновое состояние ионов Co^{3+}. Увеличение δ уменьшает температуру перехода металл-изолятор T_{MI}, температуры антиферромагнитного упорядочения T_N и Кюри T_C на ~ 100–150 K. Для всех значений δ переход металл-изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов Co^{3+} из HS/LS состояния в металлической фазе к IS/LS состоянию в полупроводниковой фазе, при этом с увеличением δ спиновое состояние ионов Co^{3+} изменяется от IS/LS к HS/LS состоянию. При значениях $\delta \sim 0.65$ происходит переход типа "сильнолегированный полупроводник–плохой металл" без изменения спинового состояния ионов Co^{3+}. Ферромагнитное поведение $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ ниже T_N, в "AFM" фазе, объясняется в метамагнитной модели влиянием размера редкоземельного иона Nd^{3+} на антиферромагнитное состояние слоистых кобальтитов.

DOI: 10.31857/S1234567822090063

Широкий интерес к упорядоченным слоистым оксидам кобальта $RBaCo_2O_{5+\delta}$, где R^{3+} – редкоземельный ион, δ – содержание кислорода, вызван их необычными магнитными и транспортными свойствами [1, 2]. Они имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль c-оси, в которой слои RO_δ и BaO перемежаются слоями CoO_2. Наиболее подробно изучены соединения $RBaCo_2O_{5+\delta}$ $\delta \approx 0.5$, где R^{3+} = = Eu, Gd, Tb и др. из середины ряда редкоземельных ионов [1–7]. 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 [1]. В них обнаружен ряд последовательных фазовых переходов: металл-изолятор (MI), парамагнитный (PM), ферромагнитный (FM), антиферромагнитные (AFM) переходы [1–7].

Основной вопрос касается происхождения и движущих сил перехода металл–изолятор в этих материалах. В отличие от манганитов, переход MI в кобальтитах не связан с магнитным упорядочением. Необычные свойства соединений $RBaCo_2O_{5+\delta}$, как и $LaCoO_3$, в основном обусловлены тем, что ионы кобальта могут находиться в трех разных состояниях: в низком (LS), промежуточном (IS) и высоком (HS) спиновом состоянии. Разности энергий между спиновыми состояниями в основном малы [8] и легко преодолеваются при изменении температуры, формируя необычные последовательности структурных и фазовых переходов, в том числе переход MI. Из структурных и магнитных данных [4] сделан вывод, что в $GdBaCo_2O_{5.5}$ переход из непроводящей фазы к металлической обусловлен возбуждением электронов LS-состояния в eg 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. Многие исследователи придерживаются этой модели перехода металл-изолятор и в других кобальтитах $RBaCo_2O_{5.50}$. Уточнение парамагнитного вклада ионов R^{3+} показывает [9], что переход может происходить при изменении спиновых состояний ионов Co^{3+} в октаэдрах и пирамидах в согласии со структурными данными [4].

Размер редкоземельного элемента влияет на кристаллическое поле на ионах Co и, следовательно, он может оказывать влияние на их спиновое состояние и магнитное состояние $RBaCo_2O_{5.5}$ [10]. Наибольшими размерами из редкоземельных ионов обладают ионы Pr^{3+} и Nd^{3+} [11]. Результаты нейтронной и синхротронной порошковой дифракции [12] и мюонной спектроскопии [13] показывают, что, хотя температуры фазовых переходов $NdBaCo_2O_{5.5}$ аналогичны температурам переходов известных кобальтитов,

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

микроскопическая магнитная природа их сильно отличается. В частности, это проявляется в том, что в $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ $\delta \approx 0.5$ [14] и $PrBaCo_2O_{5.50}$ [15] ниже $T_N \sim 230-250$ K сохраняется FM состояние, в то время как другие кобальтиты остаются в AFM состоянии [1–7]. Метамагнитное состояние и ферромагнитное поведение $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ $\delta \approx 0.5$ при низких температурах объяснено [14] большим размером редкоземельных ионов на основе метамагнитной модели Л. Ландау [16] и упорядочением спиновых состояний (SSO – spin-state ordering) ионов Co^{3+} ниже $T \sim T_{\text{SSO}}$ [12, 17–19].

В $RBaCo_2O_{5+\delta}$ существенную роль играет содержание кислорода δ, которое можно менять в широком пределе $0 \leq \delta \leq 1$ [1]. Оно контролирует не только среднюю валентность ионов Co (которая может изменяться от 3.5+ для $\delta = 1$ до 2.5+ для $\delta = 0$), но и кислородное (пирамидальное или октаэдрическое) окружение их и поэтому имеет сильное влияние на спиновое состояние ионов Co. Вследствие этого магнитные и транспортные свойства этих соединений в большой степени определяются содержанием кислорода [1–7].

О свойствах соединений $RBaCo_2O_{5+\delta}$ с более высоким содержанием кислорода $\delta > 0.5$ известно немного. В монокристаллах $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ свойства электронных ($\delta < 0.5$) и дырочных ($\delta > 0.5$) соединений асимметричны. С увеличением концентрации носителей тока в электронных соединениях электросопротивление увеличивается, намагниченность уменьшается, а в дырочных – электросопротивление уменьшается, намагниченность увеличивается [3]. Имеются работы, посвященные исследованиям соединениям фиксированного состава $RBaCo_2O_{5+\delta}$, где R = Nd, Pr при $\delta \sim 0.7$ [20–22]. Вблизи перехода металл–изолятор электросопротивление $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.7$ имеет активационный характер [20]. Магнитные свойства и фазовая диаграмма парамагнетик-ферромагнетик $PrBaCo_2O_{5+\delta}$, где $0.35 \leq \delta \leq 0.8$, необычны и отличаются от свойств известных слоистых кобальтитов [15]. Переход металл-изолятор $PrBaCo_2O_{5+\delta}$, где $0.5 \leq \delta \leq 0.7$, объясняется изменением спиновых состояний ионов Co^{3+} [19]. Представляет интерес сравнивать свойства $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ [15, 19] и родственного соединения $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ в зависимости от содержания кислорода.

В данной работе приведены результаты исследований влияния содержания кислорода на переход PM-FM (T_C), FM-AFM (T_N), металл-изолятор и связь их с изменением спиновых состояний Co^{3+} в поликристаллах $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, где $0.37 \leq \delta \leq 0.65$. В данной работе учитывался парамагнитный вклад редкоземельного иона Nd^{3+}, в отличие от других известных работ [15, 19, 21, 22]. Установлено, что в металлической фазе кобальтита $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ спиновое состояние ионов Co^{3+} в зависимости от δ не меняется, ниже температуры перехода MI эффективный магнитный момент μ_{eff}/Co в зависимости от δ увеличивается, приближаясь к спиновому состоянию металлической фазы $NdBaCo_2O_{5+\delta}$.

Результаты. Поликристаллы $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ были синтезированы твердофазным методом из исходных компонентов Nd_2O_3, $BaCO_3$ и Co_3O_4 ступенчатым отжигом на воздухе при $T = 900-1125\,°C$ и медленным охлаждением до комнатной температуры [1]. Абсолютное содержание кислорода определено методом восстановления образца в водороде. Исходные образцы имели содержание кислорода $\delta = 0.65 \pm 0.02$. Необходимое содержание кислорода δ достигалось дополнительными отжигами исходного образца при $T = 350 \div 800\,°C$ с последующей закалкой и определялось по изменению веса [3], предполагая $\delta = 0.65$. Вес образцов выбран так, чтобы точность определения δ была не хуже 0.01. По данным порошковой дифракции рентгеновских лучей все образцы были однофазными. При комнатной температуре образцы с $\delta = 0.48 \div 0.65$ имели орторомбическую структуру и описывались пространственной группой $Pmmm$ (# 47) с элементарной ячейкой $a_p \times 2a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр псевдокубической ячейки перовскита. Образец с $\delta = 0.37$ также имел орторомбическую структуру (# 47) с элементарной ячейкой $a_p \times a_p \times 2a_p$. Объем элементарной ячейки уменьшался с увеличением δ. Значения структурных параметров образцов согласуются с литературными данными [23]. Измерения электросопротивления проведены четырехконтактным методом. Магнитные измерения проведены на установке MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN) в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости намагниченности 6 образцов $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ с величинами δ от 0.37 до 0.65. При $\delta \neq 0.5$ возникают, кроме ионов Co^{3+}, ионы Co^{+2} или Co^{4+} с содержанием $|\delta - 0.5|$. Образцы были охлаждены в магнитном поле $H = 0$ от 300 до 10 K и измерены в поле $H = 1$ кЭ до 400 K. Вид намагниченности $M(T)$ известных слоистых кобальтитов $RBaCo_2O_{5.5}$ на основе ионов R^{3+} из середины ряда редкоземельных элементов примерно одинаков. Намагниченность резко возрастает ниже $T_C \sim 280$ K, в небольшом интервале температур образец находится в FM состоянии, достигает максимума при $T_{\max} = T_N \sim 250$ K, ниже

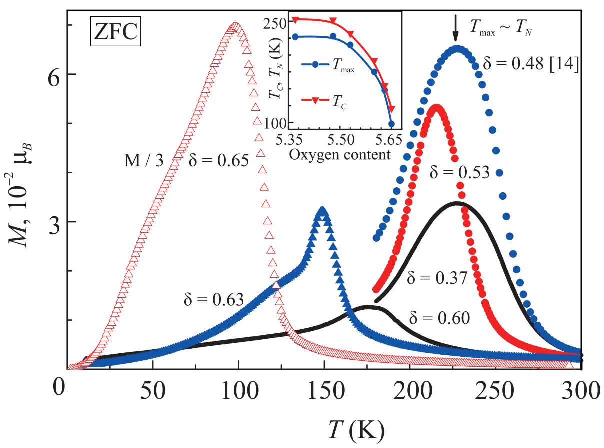

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ при $H = 1$ кЭ. Для ясности изображений значения $M(T)$ для $\delta = 0.37–0.53$ ниже 175 К не показаны. Их намагниченность монотонно уменьшается с температурой. На вставке показана зависимость температуры Кюри T_C, AFM упорядочения T_N от содержания кислорода. PM вклад иона Nd^{3+} вычтен

которой она плавно уменьшается, указывая о переходе образца в AFM состояние [1–7].

Приведенные температурные зависимости намагниченности $M(T)$ $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ отличаются от вида $M(T)$ известных слоистых кобальтитов $RBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta = 0.5$, в которых температуры перехода в FM (T_C) и AFM (T_N) слабо зависят от вида R [1–7]. При увеличении содержания кислорода пик намагниченности $M_{max}(\delta)$ при T_N изменяется немонотонно с минимумом при $\delta = 0.60$, далее увеличивается, а значения T_N сильно сдвигаются в сторону низких температур (рис. 1). Температура Кюри $T_c(\delta)$, определенная из максимума величины dM/dT (вставка рис. 1), уменьшается при увеличении содержании кислорода от 260 до 120 К, слабо меняется до $\delta = 0.53$, наибольшее изменение $T_c(\delta)$ происходит при $\delta > 0.53–0.60$. Спонтанный момент Ms, определенный из $M(H)$ до 50 кЭ при $T = \text{const}$, возникает $\sim$ на 15–20 К выше, чем значение T_C, определенное из максимума dM/dT, т.е. магнитное упорядочение, по-видимому, наступает при $T_C(\delta) \approx 280–140$ К. Возникновение Ms при $T \sim 140$ К и $\delta = 0.65$ согласуется с данными [20]. Температура перехода в AFM состояние, определенная по температуре максимума намагниченности $T_{max}(\delta) \approx T_N$, примерно на 20 К меньше $T_C(\delta)$ и имеет схожую $T_C(\delta)$ зависимость от δ (вставка рис. 1).

Основное отличие $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ от известных кобальтитов, кроме $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ [15] и $LaBaCo_2O_{5.50}$ [24], заключается в том, что намагниченность ниже $T_N(\delta)$ проявляет ферромагнитное поведение и в магнитном поле остается конечной. Данные $M(T, H = 1\,\text{кЭ})$ ниже 175 К для $\delta = 0.37–0.53$ на рис. 1 не показаны, но намагниченность для них остается конечной, как и для $\delta = 0.60 \div 0.65$. В $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ $(0.37 \leq \delta \leq 0.80)$ FM взаимодействия также присутствуют при всех температурах ниже T_C и даже в AFM фазе [15].

Ферромагнитное поведение $NdBaCo_2O_{5.48}$ $\delta \approx 0.5$ ниже T_N было объяснено его метамагнитным состоянием [14]. Ниже $T \sim 20$ К в отсутствии магнитного поля $NdBaCo_2O_{5.48}$ находится в AFM состоянии, и в небольшом магнитном поле 10–20 кЭ переходит в метамагнитное, т.е. смешанное FM + AFM состояние. Выше $T \sim 20$ К образец представляет смесь обменно-связанных ферромагнитной и антиферромагнитной фаз, что подтверждается обнаружением обменного смещения в $NdBaCo_2O_{5.48}$ [14].

Слоистые кобальтиты являются AFM со слабо связанными спиновыми подрешетками [3] и являются метамагнетиками даже при высоких температурах [7]. Приложение внешнего магнитного поля в $RBaCo_2O_{5.50}$, где R = Gd, Tb, при $T \sim T_N \sim 250$ К уменьшает температуру перехода AFM/FM на ~ 1 К при $H_{cr} \sim 10$ кЭ, и требуется поле $H_{cr} \sim 200–300$ кЭ, чтобы этот переход осуществился при $T = 0$ [3, 7, 14].

В близком по составу соединении $NdBaCo_2O_{5.47}$ в нулевом магнитном поле при $T_N \sim 275$ К ионы Co^{3+} $NdBaCo_2O_{5.47}$ упорядочиваются в AFM структуру G-типа [12]. В интервале температур $T_N \sim 275\,\text{К} > T > T_{SSO} \sim 230$ К ионы Co^{3+} выше T_N расположены в двух позициях – пирамидального и октаэдрического кислородного окружения. Ниже $T_{SSO} \sim 230$ К в $NdBaCo_2O_{5.47}$ возникает AFM упорядоченная по спину фаза (SSO – *spin-state ordered phase*), в которой ионы Co^{3+} находятся в четырех разных состояниях – в двух отличающихся октаэдрах и пирамидах. Следуя метамагнитной модели Л. Ландау [16] в слоистых соединениях предполагалось, что в SSO состоянии FM связь внутри слоев Co остается сильной, AFM связь между слоями Co, разделенными слоями NdO_δ, ослаблена из-за большого размера ионов Nd^{3+}. В небольшом магнитном поле происходит переход из AFM в FM состояние.

Предполагаем, что такая модель применима и при $\delta \approx 0.37–0.65$. Отметим, что влияние содержания кислорода δ на T_C и T_N $RBaCo_2O_{5+\delta}$ для R = Gd [3], Pr [15] и Nd (вставка рис. 1) примерно одинаково: значения $T_C(\delta)$ и $T_N(\delta)$ слабо изменяются при $\delta \approx 0.35–0.5$, сильно (~ 100 К) уменьшаются при $\delta = 0.5–0.7$. Для состава $\delta = 0.7$ FM-порядок $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ развивается также при температурах $T < 150$ К, и при $T < 100$ К происходит резкий переход из FM в AFM состояние [3], в отличие от $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ и $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ [15]. В $LaBaCo_2O_{5.50}$, где La – самый крупный немагнитный редкоземельный ион [11], FM поведение ниже T_N также объясняется влиянием размера иона La^{3+} [24]. Соединения $RBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta = 1$ и R = Pr, La являются ферромагнетиками с $T_C = 210$ и 179 K [25, 26]. Возникновение ферромагнитного состояния ниже T_N в $RBaCo_2O_{5+\delta}$ с высоким ионным радиусом R = La, Pr [24–26] и Nd, и отсутствие его в соединении $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ [3] с меньшим ионным радиусом позволяет заключить, что ферромагнитное состояние $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, ниже T_N определяются большим размером ионов Nd^{3+}.

Обнаруженное нами обменное смещение в $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta = 0.37$–0.53 и $T = 77$ K указывает о фазовом разделении $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ на обменно-связанные FM и AFM фазы, характерного для метамагнитного состояния, и подтверждает это предположение.

Соединения $RBaCo_2O_{5.50}$ с наибольшими размерами ионов R^{3+} = La, Pr, Nd проявляют FM поведение при всех температурах ниже T_C, даже в AFM фазе [24–26], а соединения с меньшим размером ионов R^{3+} показывают AFM поведение [1–7]. Эти результаты доказывают влияние размера ионов R на FM состояние слоистых кобальтитов.

На рисунке 2 показана температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ $0.37 \geq \delta \geq 0.65$ в интервале температур $100 \div 400$ K. Для сравнения приведены данные $\rho(T)$ для $\delta = 0.70$ [1]. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер: $\rho(T)$ монотонно убывает при увеличении температуры и содержания кислорода. После резкого уменьшения $\rho(T)$ выше $T_{\rm MI}$, указанных на рис. 2 стрелками, образец переходит в слабо зависящее от температуры состояние. Фактически это не температура перехода металл-изолятор, а температура перехода из квазиметаллического в полупроводниковое состояние [1, 2]. Знак производной $d\rho/dT$ остается отрицательным выше $T_{\rm MI}$, свидетельствуя о полупроводниковом характере $\rho(T)$, возможно, связанный с поликристалличностью образца.

В небольшом интервале температур (~ 100–150 K ниже $T_{\rm MI}$) электросопротивление $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $0.48 \geq \delta \geq 0.65$ может быть описано активационным выражением [20]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E/kT). \qquad (1)$$

С увеличением δ энергия активации электросопротивления ΔE изменяется от $\Delta E \sim 50 \pm 10$ мэВ до

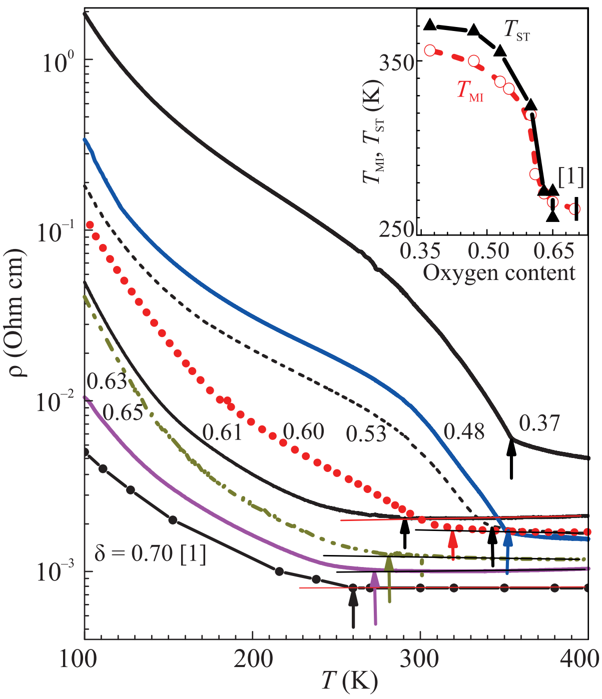

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости электросопротивления $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $0.37 \geq \delta \geq 0.65$. Вставка: температуры перехода металл-изолятор $T_{\rm MI}$ и спинового состояния $T_{\rm ST}$ в зависимости от содержания кислорода δ

$\Delta E \approx 30$ мэВ для $\delta = 0.65$ (0.70). Предэкспоненциальный член также уменьшается от величины $\rho_0 \approx \approx 3 \cdot 10^{-3}$ Ом см, характерной для неупорядоченной среды до значения $\rho_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Ом cm, больше присущего полупроводникам. В $NdBaCo_2O_{5.65}$ в области температур $T_C < T < T_{\rm MI} \sim 250$ K обнаружено характерное для полупроводников положительное магнитосопротивление $MR = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = = 0)$ до 2.5 % при $H = 10$ кЭ.

Интересно отметить, что $T_{\rm MI}(\delta)$, $T_N(\delta)$, $T_C(\delta)$ (вставки рис. 1 и 2), отличаясь по величине примерно на 100 K, в зависимости от содержания кислорода имеют приблизительно одинаковый вид: слабо меняются при $\delta \leq 0.53$, резко уменьшаются при $\delta > 0.60$. Изменения $\rho(T)$ уменьшаются с увеличением δ. Электросопротивление от 100 K до $T_{\rm MI}$ изменяется почти на 3 порядка при $\delta = 0.37$, а при $\delta = 0.65$ оно меняется менее одного порядка. При $\delta = 0.65$ происходит переход типа сильнолегированный полупроводник – плохой металл почти без изменения спинового состояния. Качественно поведение $\rho(\delta, T)$ согласуется с изменениями эффективного магнитного момента $\mu_{\rm eff}(\delta, T)$ (см. ниже).

Магнитные методы являются одним из основных методов определения спиновых состояний Co^{3+} в кобальтитах. Спиновое состояние ионов Co^{3+} определяется из измерений парамагнитной восприимчивости, описываемой законом Кюри–Вейса $\chi(T) \sim \sim \mu_{\rm eff}^2/(T-\theta_{\rm PM})$ выше и ниже $T_{\rm MI}$ [1–7]. Сложностью магнитных методов в $RBaCo_2O_{5+\delta}$ для этих целей является трудности разделения вклада ионов Co^{3+} от PM вклада редкоземельных ионов R^{3+}. Расхождения в спиновых состояниях ионов Co^{3+} в разных работах, полагаем, связано с тем, что этот вклад не учитывается или учитывается неправильно (см. [9]). Обычно предполагается, что этот вклад совпадает с вкладом свободного иона R^3 и определяется из выражения для парамагнитной восприимчивости $\chi = \mu_{\rm eff}^2/3k(T-\theta_{\rm PM})$, где $\mu_{\rm eff}$ – эффективный магнитный момент иона R^{3+}, парамагнитная температура Вейса $\theta_{\rm PM}=0$ [3, 6, 7, 27]. Значения $\mu_{\rm eff}$ и $\theta_{\rm PM}$ определяются из насыщения намагниченности в большом магнитном поле при низких температурах [9, 28], которая для редкоземельных ионов R^{3+} описывается функцией Бриллюэна [29]:

$$M = N_A g\mu_B J B_S(x), \quad (2)$$

где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна, N_A – число Авогадро, $x = g\mu_B JH/k\ (T-\theta_{\rm PM})$, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, J – суммарный магнитный момент R^{3+}, H – магнитное поле, k – постоянная Больцмана. В работе предполагается, что в $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ PM вклад ионов Nd^{3+} не зависит от δ и описывается выражением (2) при $\theta_{\rm PM} = -18$ K, как и в $NdBaCo_2O_{5.48}$ [14].

На рисунке 3a и b символами показаны температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ ($\delta = 0.37$–0.65, $H = 10$ кЭ), определенные с вычетом PM вклада иона Nd^{3+}. Точками показаны экспериментальные значения $\chi_{\rm exp}^{-1}(T)$ для двух значений $\delta = 0.48$ и $\delta = 0.63$. Все образцы были охлаждены при $H = 0$ от 300 до 10 K и намагниченность измерена до 400 K при $H = 1$, 10, 50 кЭ. Сплошными линиями показаны данные $\chi^{-1}(T)$ для $H = 0.48$ при $H = 50$ кЭ и $\delta = 0.63$ при $H = 1$ кЭ, которые практически не отличаются от значений $\chi^{-1}(T)$ при $H = 10$ кЭ. Такие же данные получены для других значений δ. Эти результаты доказывают достоверность выражения (2) для определения PM вклада ионов Nd^{3+}.

Температурные зависимости $\chi^{-1}(T)$ для $\delta = = 0.37$–0.60 примерно одинаковы и похожи на наблюдаемые зависимости $\chi^{-1}(T)$ в известных слоистых кобальтитах с $\delta \approx 0.5$. В этих образцах практически нельзя выделить линейный участок на зависимости $\chi^{-1}(T)$. Фактически это означает, что поведение $\chi^{-1}(T)$ невозможно описать при постоянном значении $\mu_{\rm eff}(T)$ и переход сопровождается изменениями $\mu_{\rm eff}(T)$ с температурой. С другой стороны, для $\delta = 0.63$ и 0.65 выше и ниже $T_{\rm MI}$ видно линейное поведение $\chi^{-1}(T)$. Для определения особенностей перехода металл-изолятор определены дифференциальные значения $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/{\rm Co}(T)$. Были измерены значения $\chi^{-1}(T)$ с интервалом $\Delta T = 5$ K и для каждого участка определены дифференциальные значения $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/Co^{3+}(T)$ с учетом вклада конкретного содержания ионов Co^{2+} и/или Co^{+4} для всех значений δ (рис. 3c и d).

Ниже 400 K в некотором интервале температур величины $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/{\rm Co}$ при $\delta = 0.37$–0.60 остаются постоянными (рис. 3c и d). Температура, при которой происходит резкое изменение наклона $\chi^{-1}(T)$ (чему соответствует резкое уменьшение $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/{\rm Co}$) считается температурой перехода металл-изолятор $T_{\rm ST}$ по спиновому переходу. Величина этой температуры $T_{\rm ST}$ примерно на 10–15 K превышает температуру $T_{\rm MI}$ при $\delta = 0.37$–0.53 (вставка рис. 2). Эти расхождения объясняются вкладом межгранульного сопротивления в электросопротивление поликристаллов. При $\delta = 0.60$–0.65 нет четкой границы перехода ни в $\rho(T)$, ни в $\chi^{-1}(T)$ на рис. 2 и 3. Вследствие интуитивного определения этой границы значения $T_{\rm ST}$ и $T_{\rm MI}$ совпадают. Ниже 400 K наблюдается пропорциональное температуре уменьшение $\chi^{-1}(T)$ при $\delta = 0.63(0.65)$ выше и ниже $T_{\rm MI}$. Наклоны $\chi^{-1}(T)$ выше и ниже $T_{\rm MI}$ чуть различаются (см. сплошные линии на кривых $\delta = 0.63$ и 0.65 рис. 3d). По их поведению определено, что вблизи $T_{\rm MI}$ происходит небольшое изменение спинового состояния Co^{3+}.

В металлической фазе ($\delta = 0.37 \div 0.65$) при $T > > T_{\rm MI}$ (рис. 3c и d) значения $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/Co^{3+} = 3.43 \pm 0.02\,\mu_B$ не зависят от содержания кислорода и соответствуют HS/LS состоянию ионов Co^{3+} в соотношении 1:1. Значительное отклонение $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/{\rm Co}$ от этого состояния при $\delta = 0.37$ и небольшое отклонение его при $\delta = 0.60 \div 0.65$ объяснены разными вкладами ионов Co^{2+} и Co^{4+}. Ионы Co^{2+} всегда находятся в HS ($S = 3/2$) состоянии из-за более слабого кристаллического поля, чем ионы Co^{3+}, а ионы Co^{4+} всегда в LS ($S = 1/2$) состоянии из-за более сильного кристаллического поля [30]. С увеличением содержания Co^{2+} или Co^{4+} отклонение $\mu_{\rm eff}/Co^{3+}$ от HS/LS состояния увеличивается, которое находится в разумном согласии с расчетами вклада ионов Co^{2+} и Co^{4+}.

В полупроводниковой фазе при $T_C < T < T_{\rm MI}$ и $\delta = 0.37$–0.53 (рис. 3c) соединения находятся в IS/LS состоянии, причем большая часть ионов Co^{3+} находится в LS состоянии. Далее в небольшом интервале температур происходит резкий переход в

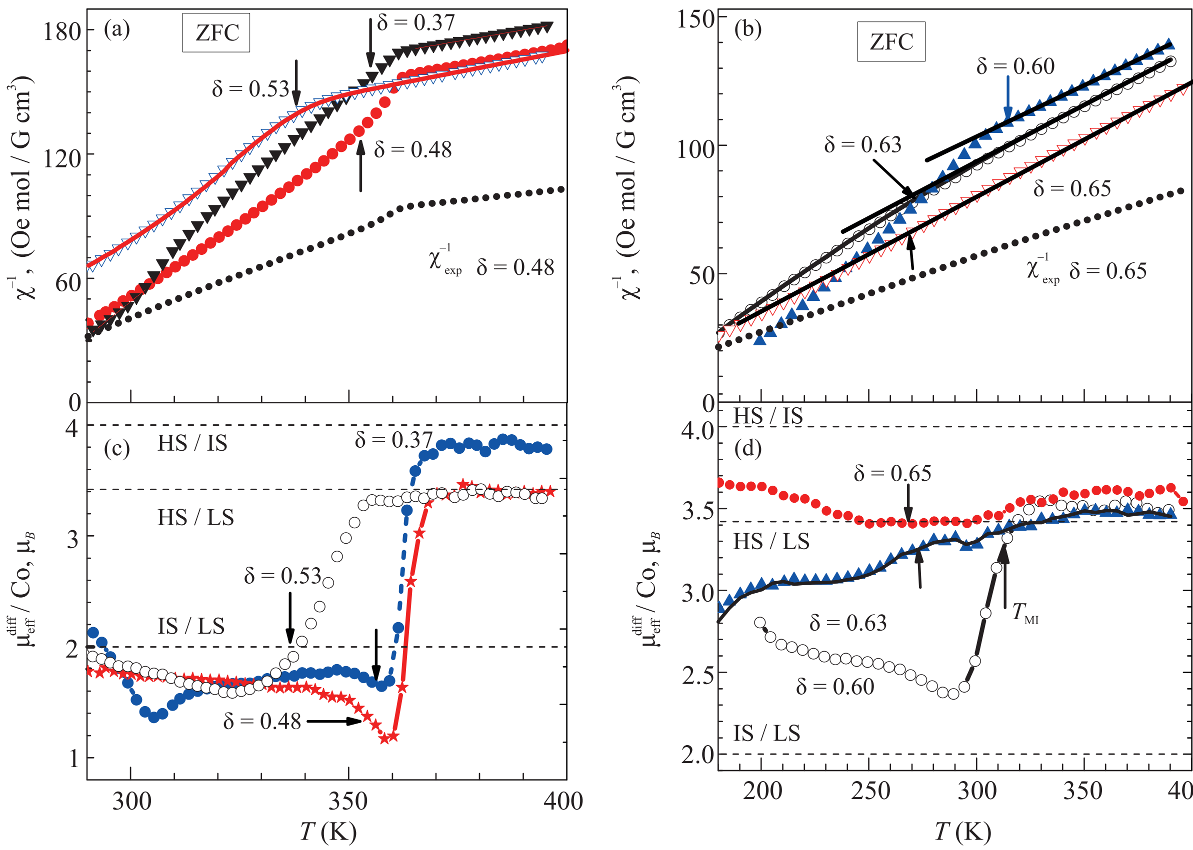

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ и дифференциального магнитного момента $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}$/Co $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $0.37 \le \delta \le 0.65$. Символы – $H = 10$ кЭ, линии – $H = 1$ или 50 кЭ (см. текст). Парамагнитный вклад ионов Nd^{3+} вычтен. Стрелками указаны температуры перехода металл-изолятор

HS/LS состояние. При $\delta = 0.60$–0.63 (рис. 3d) значения $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/Co^{3+}$ превышают значения, соответствующие IS/LS состоянию ионов Co^{3+} в соотношении 1:1, т.е. большая часть ионов Co^{3+} находится в IS состоянии.

Далее были выделены примерно линейные от температуры участки $\chi^{-1}(T)$ на рис. 3a и b, и из закона Кюри–Вейса определены $\mu_{\rm eff}/Co^{3+}$ (кривые *1* и *2*) и парамагнитная температура Вейса $\theta_{\rm PM}$ (кривые *3* и *4*) выше и ниже $T_{\rm MI}$ в зависимости от содержания кислорода δ (рис. 4). В металлической фазе (кривая *1* рис. 4) при $T > T_{\rm MI}$ значения $\mu_{\rm eff}/Co^{3+} = 3.43 \pm 0.02\,\mu_B$ не зависят от содержания кислорода $\delta = 0.37 \div 0.65$ и соответствуют HS/LS состоянию ионов Co^{3+} в соотношении 1:1. Значительное отклонение $\mu_{\rm eff}$/Co от этого состояния при $\delta = 0.37$ и небольшое отклонение его при $\delta = 0.65$ объяснены выше разными вкладами ионов Co^{2+} и Co^{4+}. В парамагнитной фазе при $T_C < T < T_{\rm MI}$ значения $\mu_{\rm eff}$/Co (кривая *2* рис. 4) при 0.37–0.53 постоянны, при увеличении далее до $\delta = 0.65$ значения $\mu_{\rm eff}$/Co увеличиваются до значения $\mu_{\rm eff}$/Co при $T > T_{\rm MI}$. При увеличении соотношения Co^{4+}/Co^{3+} до 15/85 ($\delta = 0.65$) переход полупроводник-плохой металл (рис. 2) про-

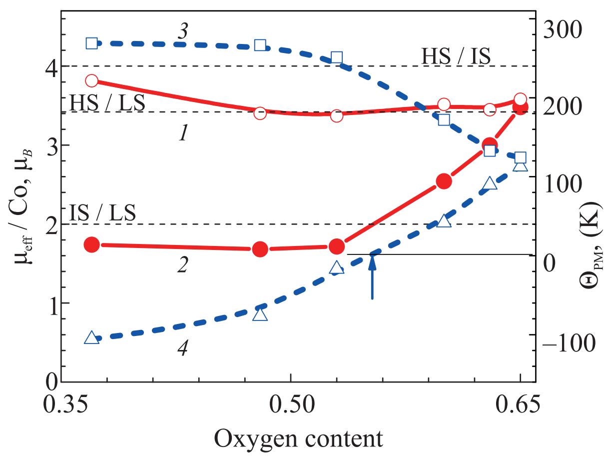

Рис. 4. (Цветной онлайн) Влияние содержания кислорода δ на эффективный магнитный момент $\mu_{\rm eff}$/Co (кривые *1* и *2*) и парамагнитную температуру $\theta_{\rm PM}$ кобальтита $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ (кривые *3* и *4*) в металлической (кривые *1* и *4*) и полупроводниковой (кривые *2* и *3*)

исходит без изменения спинового состояния. Результаты $\mu_{\rm ef}/\rm Co$ согласуются с данными $\mu_{\rm eff}^{\rm dif}/\rm Co$, приведенными на рис. 3.

Поскольку парамагнитная температура Вейса $\theta_{\rm PM}$ связана с характеристиками обменного взаимодействия [29], определяя $\theta_{\rm PM}$ ниже и выше $T_{\rm MI}$, можно получить информацию об обменном взаимодействии в зависимости от содержания кислорода. В полупроводниковой фазе при $T_C < T < T_{\rm MI}$ с увеличением δ значения $\theta_{\rm PM}$ уменьшаются от ≈ 260 до 100 K при $\delta = 0.65$ (кривая *4* рис. 4). В металлической фазе $\theta_{\rm PM}$ увеличивается от отрицательных значений $\Theta_{\rm PM} \approx -100$ K к положительным значениям (кривые *3* рис. 4). При $\delta = 0.65$ $\theta_{\rm PM}$ принимает значения $\theta_{\rm PM} \approx 110$ K, совпадающие со значениями $\theta_{\rm PM}$ при $T < T_{\rm MI}$. Изменение знака $\theta_{\rm PM}$ при $\delta \approx 0.55-0.6$ означает, что характер обменных взаимодействий меняется от AFM + FM к FM обмену и происходит усиление FM обмена при увеличении δ.

С увеличением содержания кислорода как намагниченность $M_{\max}(\delta)$ при T_N (рис. 1), так и спонтанный момент Ms (по нашим предварительным данным) увеличиваются немонотонно с минимумом при $\delta = 0.60$. Спонтанный момент $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$ увеличивается от $Ms \approx 0.40(\delta = 0.48)$ до $0.85(\delta = 0.65)\,\mu_B$ с минимумом $Ms \approx 0.2\,\mu_B$ при $\delta = 0.60$. Немонотонное поведение $M_{\max}(\delta)$ и $Ms(\delta)$ является свидетельством присутствия конкурирующих FM и AFM взаимодействий в этих соединениях. FM обмен может быть вызван механизмом двойного обмен $\rm Co^{3+}$-O-$\rm Co^{4+}$ [30], либо по эмпирическому правилу Гуденаф–Канамори наличием FM сверхобменных взаимодействий $\rm Co^{3+}$-O-$\rm Co^{4+}$ [31], AFM обмен – сверхобменными взаимодействиями $\rm Co^{3+}$-O-$\rm Co^{3+}$ [32].

Температурные и полевые зависимости намагниченности $\rm PrBaCo_2O_{5+\delta}$, где $0.35 \le \delta \le 0.8$ [15] и $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$, где $0.37 \le \delta \le 0.65$ (рис. 1) похожи, T_C и T_N в зависимости от δ также уменьшаются примерно на 100 K, и наиболее резко при $\delta > 0.6$ [15]. Магнитное поведение в $\rm GdBaCo_2O_{5+\delta}$ также заметно изменяется, когда содержание кислорода $\delta > 0.55$. Предполагается, что такое изменение свидетельствует об изменении расположений спинов ионов $\rm Co^{3+}$ и $\rm Co^{4+}$ [3]. Можно предположить, что особенность свойств при $\delta \sim 0.6$ присуща и другим слоистым кобальтитам; она связана с изменением характера обменных взаимодействий от AFM + FM к FM поведению при увеличении содержания кислорода.

Величины $T_C(\delta)$ и $T_N(\delta)$ $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$ различаются примерно на 20 K и имеют схожие зависимости от δ (вставка рис. 1). Результат кажется естественным, так как в небольшом интервале температур одно магнитное FM состояние плавно переходит в другое AFM состояние. Слабое изменение $T_C(\delta)$ и $T_N(\delta)$ $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$ до $\delta = 0.53$ и сильное его уменьшение выше $\delta = 0.6$, как и немонотонное поведение намагниченности $M_{\max}(\delta)$ (рис. 1), полагаем, качественно можно объяснить изменением характера обменных взаимодействий. При $\delta < 0.53$ присутствуют AFM + FM взаимодействия, соответственно значения $M_{\max}$ и T_N уменьшаются, но слабо. Преобладание FM взаимодействий при $\delta > 0.6$ приводит к увеличению намагниченности $M_{\max}(\delta)$, уменьшениям $T_C(\delta)$ и $T_N(\delta)$ $\sim$ на 100–150 K при усилении FM обмена $\rm Co^{3+}$-0-$\rm Co^{4+}$, и соответственно ослаблении AFM обмена $\rm Co^{3+}$-0-$\rm Co^{3+}$ при увеличении доли намагниченности иона $\rm Co^{4+}$.

Однако известно и альтернативное объяснение $T_C(\delta)$ [33]. Обычно полагают, что при $T = T_N$ происходит переход в AFM-состояние, хотя поведение намагниченности $M(T)$ не характерно для антиферромагнетика: намагниченность сохраняется значительно ниже T_N. Поведение намагниченности $M(T, H = 1\,\text{кЭ})$ $\rm NdBaCo_2O_{5.48}$ вблизи T_C (рис. 1) и спонтанной намагниченности Ms также не характерны и для чистого ферромагнетика. Спонтанный момент $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta \approx 0.5$ возникает при $T \sim 300$ K, на 15–20 K выше величины T_C, определенной из dM/dT (вставка рис. 3 [14]). По нашим предварительным данным похожие поведения T_C и M_S характерны соединениям с другими δ (рис. 1). На основе численных расчетов высказано предположение [33], что при T_N возникает неколлинеарное AFM состояние, перехода в FM состояние при $T = T_C$ нет, есть плавный переход от PM к скошенному, неколлинеарному AFM состоянию, ниже T_N происходит переход в другое коллинеарное AFM состояние. По данным мюонной спектроскопии, в $\rm NdBaCo_2O_{5.50}$ примерно на 100 K ниже $T_N = 265(5)$ K возникает другая AFM структура [13].

Заключение. Методом твердофазного синтеза приготовлены поликристаллы слоистых кобальтитов $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$. с разным содержанием кислорода $0.37 \le \delta \le 0.65$. Переход металл-изолятор в $\rm NdBaCo_2O_{5+\delta}$ происходит при изменении спинового состояния ионов $\rm Co^{3+}$ из HS/LS в металлической фазе в IS/LS состояние в полупроводниковой фазе, как в родственных соединениях $\rm RBaCo_2O_{5.5}$, где R = Gd, Tb [9, 28]. В полупроводниковой фазе с увеличением δ спиновые состояния иона $\rm Co^{3+}$ $\rm NdBaCo_2O^{5+\delta}$ приближаются к HS/LS состоянию. Наблюдаемые отклонения спиновых состояний от HS/LS состояния находятся в разумном согласии с возможным влиянием вкладов ионов Co^{2+} и/или Co^{4+}.

Ферромагнитное поведение $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ ниже T_N, в "AFM" фазе, объясняется большим размером иона Nd^{3+}.

Предполагается, что уменьшение T_N, T_C, $T_{\rm MI}$ и $T_{\rm ST}$ на ~ 100–150 K, немонотонное поведение намагниченности $M_{\max}(T = T_N)$ и увеличение ее при $\delta > 0.53-0.6$ вызваны изменением обменных взаимодействий Co^{3+} и Co^{4+} от AFM + FM к FM обмену при увеличении δ.

Авторы благодарны А. В. Телегину за полезные обсуждения, 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. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
3. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
4. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, C. Ritter, D. M. y Marero, and A. Caneiro, Phys. Rev. B **65**, 180405(R) (2002).
5. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **61**, 13325 (R) (2000).
6. Z. X. Zhou and P. Schlottmann, Phys. Rev. B **71**, 174401 (2005).
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. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, УФН **179**, 837 (2009).
9. Н. И. Солин, С. В. Наумов, ЖЭТФ **157**, 824 (2020).
10. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. E. Carillo, M. A. G. Aranda, I. Margiolaki, and A. Caneiro, Phys. Rev. B **74**, 054406 (2006).
11. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
12. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, and I. Mirebeau, Phys. Rev. B **66**, 184421 (2002).
13. A. Jarry, H. Luetkens, Y. G. Pashkevich, P. Lemmens, H.-H. Klaus, M. Stingaciu, E. Pomjakushina, and K. Conder, Physica B **404**, 765 (2009).
14. Н. И. Солин, С. В. Наумов, Письма в ЖЭТФ **114**, 179 (2021).
15. S. Ganorkar, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, and A. Banerjee, J. Appl. Phys. **110**, 053923 (2011).
16. L. Landau, Phys. Zs. Sowjet. **4**, 675 (1933).
17. D. D. Khalyavin, O. Prokhnenko, N. Stüßer, V. Sikolenko, V. Efimov, A. N. Salak, A. A. Yaremchenko, and V. V. Kharton, Phys. Rev. B **77**, 174417 (2008).
18. D. Chernyshov, V. Dmitriev, E. Pomjakushina, K. Conder, M. Stingaciu, V. Pomjakushin, and A. Podlesnyak, Phys. Rev. B **78**, 024105 (2008).
19. 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).
20. Л. С. Лобановский, И. О. Троянчук, Г. Шимчак, О. Прохненко, ЖЭТФ **130**, 854 (2006).
21. S. Vlakhov, N. Kozlova, L. S. Lobanovskii, R. Wawryk, and K. A. Nenkov, Phys. Rev. B **84**, 184440 (2011).
22. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. E. Carrillo, C. Ritter, D. M. y Marero, and A. Caneiro, Phys. Rev. B **70**, 184428 (2004).
23. J. C. Burley, J. F. Mitchell, S. Short, D. Miller, and Y. Tang, J. Solid State Chem. **170** 339 (2003).
24. E.-L. Rautama, V. Caignaert, Ph. Boullay, A. K. Kundu, V. Pralong, M. Karppinen, C. Ritter, and B. Raveau, Chem. Mater. **21**, 102 (2009).
25. Md. M. Seikh, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, and B. Raveau, J. Appl. Phys. **114**, 013902 (2013).
26. E.-L. Rautama, V. Caignaert, P. Boullay, A. K. Kundu, V. Pralong, M. Karppinen, and B. Raveau, Chem. Mater. **21**, 102 (2009).
27. S. Kolesnik, B. Dabrowski, O. Chmaissem, S. Avci, J. P. Hodges, M. Avdeev, and K. Swierczek, Phys. Rev. B **86**, 064434 (2012).
28. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, Письма в ЖЭТФ **107**, 206 (2018).
29. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, М. (1971), гл. 9.
30. C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
31. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, М. (1966).
32. P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
33. H. Wu, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 503 (2003).