

# Влияние содержания кислорода на переход металл-изолятор и спиновое состояние ионов $\text{Co}^{3+}$ слоистого кобальтита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ( $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ )

Н. И. Солин<sup>1)</sup>, 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  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ , исследовано влияние содержания кислорода  $\delta$  на переход металл-изолятор, магнитное и спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Увеличение  $\delta$  уменьшает температуру перехода металл-изолятор  $T_M$ , температуры антиферромагнитного упорядочения  $T_N$  и Кюри  $T_C$  на  $\sim 100$ – $150$  К. Для всех значений  $\delta$  переход металл-изолятор происходит при изменении спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  из HS/LS состояния в металлической фазе к IS/LS состоянию в полупроводниковой фазе, при этом с увеличением  $\delta$  спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{Co}^{3+}$ . Ферромагнитное поведение  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ниже  $T_N$ , в “AFM” фазе, объясняется в метамагнитной модели влиянием размера редкоземельного иона  $\text{Nd}^{3+}$  на антиферромагнитное состояние слоистых кобальтитов.

DOI: 10.31857/S1234567822090063, EDN: dxfohy

Широкий интерес к упорядоченным слоистым оксидам кобальта  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $\text{R}^{3+}$  – редкоземельный ион,  $\delta$  – содержание кислорода, вызван их необычными магнитными и транспортными свойствами [1, 2]. Они имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль с-оси, в которой слои  $\text{RO}_\delta$  и  $\text{BaO}$  перемежаются слоями  $\text{CoO}_2$ . Наиболее подробно изучены соединения  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$   $\delta \approx 0.5$ , где  $\text{R}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$  и др. из середины ряда редкоземельных ионов [1–7]. В  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  присутствуют только ионы  $\text{Co}^{3+}$ , которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров  $\text{CoO}_6$  и квадратных пирамид  $\text{CoO}_5$  [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  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , как и  $\text{LaCoO}_3$ , 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  $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  переход из непроводящей фазы к металлической обусловлен возбуждением электронов LS-состояния в eg полосу HS-состояния  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах без изменений IS состояния  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидах. Хотя эта модель противоречит структурным данным, она нашла широкое признание. Многие исследователи придерживаются этой модели перехода металл-изолятор и в других кобальтитах  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$ . Уточнение парамагнитного вклада ионов  $\text{R}^{3+}$  показывает [9], что переход может происходить при изменении спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [10]. Наибольшими размерами из редкоземельных ионов обладают ионы  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  [11]. Результаты нейтронной и синхротронной порошковой дифракции [12] и мюонной спектроскопии [13] показывают, что, хотя температуры фазовых переходов  $\text{Nd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  аналогичны температурам переходов известных кобальтитов,

<sup>1)</sup>e-mail: solin@imp.uran.ru

микроскопическая магнитная природа их сильно отличается. В частности, это проявляется в том, что в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$   $\delta \approx 0.5$  [14] и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  [15] ниже  $T_N \sim 230\text{--}250$  К сохраняется FM состояние, в то время как другие кобальтиты остаются в AFM состоянии [1–7]. Метамгнитное состояние и ферромагнитное поведение  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$   $\delta \approx 0.5$  при низких температурах объяснено [14] большим размером редкоземельных ионов на основе метамгнитной модели Л. Ландау [16] и упорядочением спиновых состояний (SSO – spin-state ordering) ионов  $\text{Co}^{3+}$  ниже  $T \sim T_{\text{SSO}}$  [12, 17–19].

В  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  существенную роль играет содержание кислорода  $\delta$ , 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  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с более высоким содержанием кислорода  $\delta > 0.5$  известно немного. В монокристаллах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  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  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$  при  $\delta \sim 0.7$  [20–22]. Вблизи перехода металл–изолятор электросопротивление  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при  $\delta \approx 0.7$  имеет активационный характер [20]. Магнитные свойства и фазовая диаграмма парамагнетик–ферромагнетик  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $0.35 \leq \delta \leq 0.8$ , необычны и отличаются от свойств известных слоистых кобальтитов [15]. Переход металл–изолятор  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $0.5 \leq \delta \leq 0.7$ , объясняется изменением спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  [19]. Представляет интерес сравнивать свойства  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [15, 19] и родственного соединения  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  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  $\text{Co}^{3+}$  в поликристаллах  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ .

В данной работе учитывался парамагнитный вклад редкоземельного иона  $\text{Nd}^{3+}$ , в отличие от других известных работ [15, 19, 21, 22]. Установлено, что в металлической фазе кобальтита  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  в зависимости от  $\delta$  не меняется, ниже температуры перехода MI эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}$  в зависимости от  $\delta$  увеличивается, приближаясь к спиновому состоянию металлической фазы  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

**Результаты.** Поликристаллы  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  были синтезированы твердофазным методом из исходных компонентов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ступенчатым отжигом на воздухе при  $T = 900\text{--}1125^\circ\text{C}$  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  $\delta$  достигалось дополнительными отжигами исходного образца при  $T = 350 \div 800^\circ\text{C}$  с последующей закалкой и определялось по изменению веса [3], предполагая  $\delta = 0.65$ . Вес образцов выбран так, чтобы точность определения  $\delta$  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  $\delta$ . 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  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с величинами  $\delta$  от 0.37 до 0.65. При  $\delta \neq 0.5$  возникают, кроме ионов  $\text{Co}^{3+}$ , ионы  $\text{Co}^{+2}$  или  $\text{Co}^{4+}$  с содержанием  $|\delta - 0.5|$ . Образцы были охлаждены в магнитном поле  $H = 0$  от 300 до 10 К и измерены в поле  $H = 1$  кЭ до 400 К. Вид намагниченности  $M(T)$  известных слоистых кобальтитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  на основе ионов  $\text{R}^{3+}$  из середины ряда редкоземельных элементов примерно одинаков. Намагниченность резко возрастает ниже  $T_C \sim 280$  К, в небольшом интервале температур образец находится в FM состоянии, достигает максимума при  $T_{\text{max}} = T_N \sim 250$  К, ниже

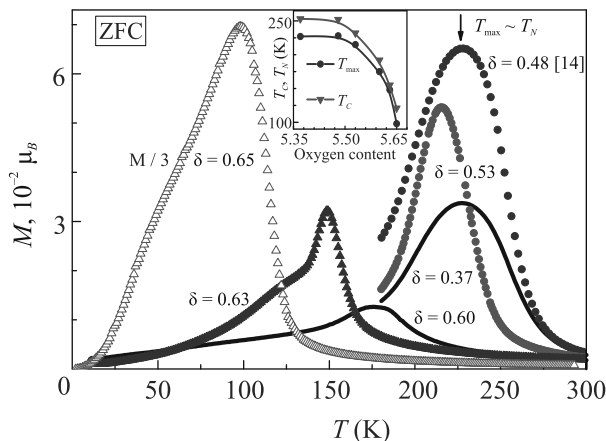


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности  $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ ,  $0.37 \leq \delta \leq 0.65$  при  $H = 1$  кЭ. Для ясности изображений значения  $M(T)$  для  $\delta = 0.37-0.53$  ниже 175 К не показаны. Их намагниченность монотонно уменьшается с температурой. На вставке показана зависимость температуры Кюри  $T_C$ , AFM упорядочения  $T_N$  от содержания кислорода. РМ 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 содержания 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  $M_s$ , определенный из  $M(H)$  до 50 кЭ при  $T = const$ , 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  $M_s$  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  $\delta$  (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 маг-

нитном поле остается конечной. Данные  $M(T, H = 1$  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 отсутствие 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  $\sim 1$  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  $T_N \sim 275$  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 спине 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  $NdO_\delta$ , 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  $\delta$  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 ( $\sim 100$  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 происхо-

дит резкий переход из FM в AFM состояние [3], в отличие от  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [15]. В  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , где La – самый крупный немагнитный редкоземельный ион [11], FM поведение ниже  $T_N$  также объясняется влиянием размера иона  $\text{La}^{3+}$  [24]. Соединения  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при  $\delta = 1$  и  $\text{R} = \text{Pr}$ , La являются ферромагнетиками с  $T_C = 210$  и  $179$  K [25, 26]. Возникновение ферромагнитного состояния ниже  $T_N$  в  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с высоким ионным радиусом  $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$  [24–26] и Nd, и отсутствие его в соединении  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [3] с меньшим ионным радиусом позволяет заключить, что ферромагнитное состояние  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , ниже  $T_N$  определяются большим размером ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

Обнаруженное нами обменное смещение в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при  $\delta = 0.37–0.53$  и  $T = 77$  K указывает о фазовом разделении  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  на обменно-связанные FM и AFM фазы, характерного для метамгнитного состояния, и подтверждает это предположение.

Соединения  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  с наибольшими размерами ионов  $\text{R}^{3+} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  проявляют FM поведение при всех температурах ниже  $T_C$ , даже в AFM фазе [24–26], а соединения с меньшим размером ионов  $\text{R}^{3+}$  показывают AFM поведение [1–7]. Эти результаты доказывают влияние размера ионов R на FM состояние слоистых кобальтитов.

На рисунке 2 показана температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$   $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$   $0.37 \geq \delta \geq 0.65$  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  $T_{\text{MI}}$ , 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  $T_{\text{MI}}$ , свидетельствуя о полупроводниковом характере  $\rho(T)$ , возможно, связанный с поликристаллическостью образца.

В небольшом интервале температур ( $\sim 100–150$  K ниже  $T_{\text{MI}}$ ) электросопротивление  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ,  $0.48 \geq \delta \geq 0.65$  может быть описано активационным выражением [20]:

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

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

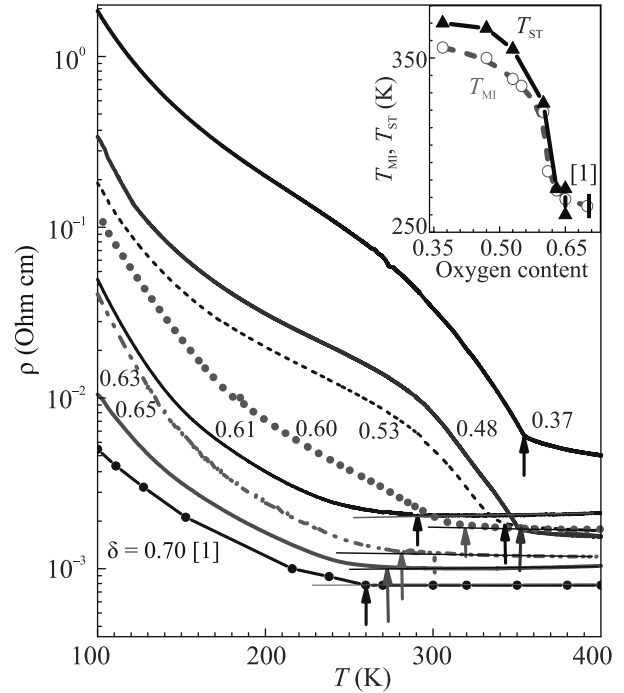


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости электросопротивления  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ,  $0.37 \geq \delta \geq 0.65$ . Вставка: температуры перехода металл-изолятор  $T_{\text{MI}}$  и спинового состояния  $T_{\text{ST}}$  в зависимости от содержания кислорода  $\delta$

$\Delta E \approx 30$  мэВ для  $\delta = 0.65$  (0.70). Предэкспоненциальный член также уменьшается от величины  $\rho_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$  Ом см, характерной для неупорядоченной среды до значения  $\rho_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$  Ом см, больше присущего полупроводникам. В  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$  в области температур  $T_C < T < T_{\text{MI}} \sim 250$  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  $T_{\text{MI}}(\delta)$ ,  $T_N(\delta)$ ,  $T_C(\delta)$  (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  $\delta$ . Электросопротивление от 100 K до  $T_{\text{MI}}$  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  $\mu_{\text{eff}}(\delta, T)$  (см. ниже).

Магнитные методы являются одним из основных методов определения спиновых состояний  $\text{Co}^{3+}$  в

кобальтитах. Спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  определяется из измерений парамагнитной восприимчивости, описываемой законом Кюри–Вейса  $\chi(T) \sim \mu_{\text{eff}}^2/(T - \theta_{\text{PM}})$  выше и ниже  $T_{\text{MI}}$  [1–7]. Сложностью магнитных методов в  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  для этих целей является трудности разделения вклада ионов  $\text{Co}^{3+}$  от РМ вклада редкоземельных ионов  $\text{R}^{3+}$ . Расхождения в спиновых состояниях ионов  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{R}^{3+}$  и определяется из выражения для парамагнитной восприимчивости  $\chi = \mu_{\text{eff}}^2/3k(T - \theta_{\text{PM}})$ , где  $\mu_{\text{eff}}$  – эффективный магнитный момент иона  $\text{R}^{3+}$ , парамагнитная температура Вейса  $\theta_{\text{PM}} = 0$  [3, 6, 7, 27]. Значения  $\mu_{\text{eff}}$  и  $\theta_{\text{PM}}$  определяются из насыщения намагниченности в большом магнитном поле при низких температурах [9, 28], которая для редкоземельных ионов  $\text{R}^{3+}$  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,  $x = g \mu_B J H / k (T - \theta_{\text{PM}})$ ,  $g$  – фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $J$  – суммарный магнитный момент  $\text{R}^{3+}$ ,  $H$  – магнитное поле,  $k$  – постоянная Больцмана. В работе предполагается, что в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  РМ вклад ионов  $\text{Nd}^{3+}$  не зависит от  $\delta$  и описывается выражением (2) при  $\theta_{\text{PM}} = -18$  К, как и в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  [14].

На рисунке 3а и б символами показаны температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$   $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta = 0.37$ – $0.65$ ,  $H = 10$  кЭ), определенные с вычетом РМ вклада иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Точками показаны экспериментальные значения  $\chi_{\text{exp}}^{-1}(T)$  для двух значений  $\delta = 0.48$  и  $\delta = 0.63$ . Все образцы были охлаждены при  $H = 0$  от 300 до 10 К и намагниченность измерена до 400 К 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  $\delta$ . Эти результаты доказывают достоверность выражения (2) для определения РМ вклада ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

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  $\mu_{\text{eff}}(T)$  и переход сопровождается изменениями  $\mu_{\text{eff}}(T)$  с температурой. С другой стороны, для  $\delta = 0.63$  и  $0.65$  выше и ниже  $T_{\text{MI}}$  видно линейное поведение  $\chi^{-1}(T)$ . Для определения особенностей перехода металл-изолятор определены дифференциальные значения  $\mu_{\text{eff}}^{\text{dif}}/\text{Co}(T)$ . Были измерены значения  $\chi^{-1}(T)$  с интервалом  $\Delta T = 5$  К и для каждого участка определены дифференциальные значения  $\mu_{\text{eff}}^{\text{dif}}/\text{Co}^{3+}(T)$  с учетом вклада конкретного содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$  и/или  $\text{Co}^{4+}$  для всех значений  $\delta$  (рис. 3с и d).

Ниже 400 К в некотором интервале температур величины  $\mu_{\text{eff}}^{\text{dif}}/\text{Co}$  при  $\delta = 0.37$ – $0.60$  остаются постоянными (рис. 3с и d). Температура, при которой происходит резкое изменение наклона  $\chi^{-1}(T)$  (чему соответствует резкое уменьшение  $\mu_{\text{eff}}^{\text{dif}}/\text{Co}$ ) считается температурой перехода металл-изолятор  $T_{\text{ST}}$  по спиновому переходу. Величина этой температуры  $T_{\text{ST}}$  примерно на 10–15 К превышает температуру  $T_{\text{MI}}$  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  $T_{\text{ST}}$  и  $T_{\text{MI}}$  совпадают. Ниже 400 К наблюдается пропорциональное температуре уменьшение  $\chi^{-1}(T)$  при  $\delta = 0.63(0.65)$  выше и ниже  $T_{\text{MI}}$ . Наклоны  $\chi^{-1}(T)$  выше и ниже  $T_{\text{MI}}$  чуть различаются (см. сплошные линии на кривых  $\delta = 0.63$  и  $0.65$  рис. 3d). По их поведению определено, что вблизи  $T_{\text{MI}}$  происходит небольшое изменение спинового состояния  $\text{Co}^{3+}$ .

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

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

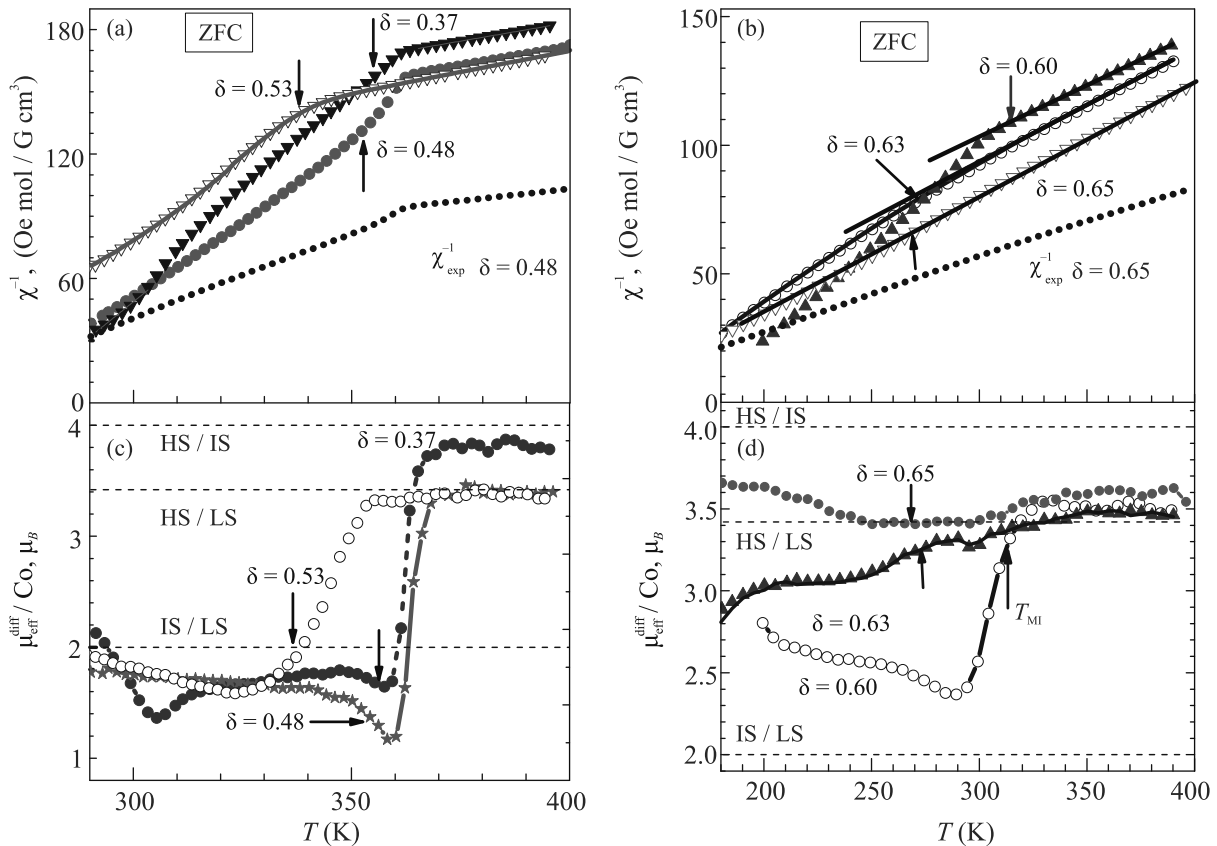


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  и дифференциального магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}^{\text{diff}}/\text{Co}$   $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ,  $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ . Символы –  $H = 10$  кЭ, линии –  $H = 1$  или  $50$  кЭ (см. текст). Парамагнитный вклад ионов  $\text{Nd}^{3+}$  вычтен. Стрелками указаны температуры перехода металл-изолятор

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

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

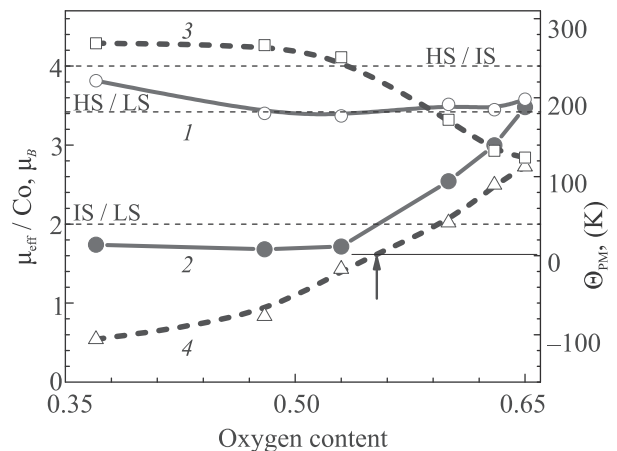


Рис. 4. (Цветной онлайн) Влияние содержания кислорода  $\delta$  на эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}$  (кривые 1 и 2) и парамагнитную температуру  $\theta_{\text{PM}}$  кобальтита  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (кривые 3 и 4) в металлической (кривые 1 и 4) и полупроводниковой (кривые 2 и 3)

личении соотношения  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  до 15/85 ( $\delta = 0.65$ ) переход полупроводник-плохой металл (рис. 2) про-

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

Поскольку парамагнитная температура Вейса  $\theta_{\text{PM}}$  связана с характеристиками обменного взаимодействия [29], определяя  $\theta_{\text{PM}}$  ниже и выше  $T_{\text{MI}}$ , можно получить информацию об обменном взаимодействии в зависимости от содержания кислорода. В полупроводниковой фазе при  $T_C < T < T_{\text{MI}}$  с увеличением  $\delta$  значения  $\theta_{\text{PM}}$  уменьшаются от  $\approx 260$  до 100 К при  $\delta = 0.65$  (кривая 4 рис. 4). В металлической фазе  $\theta_{\text{PM}}$  увеличивается от отрицательных значений  $\theta_{\text{PM}} \approx -100$  К к положительным значениям (кривые 3 рис. 4). При  $\delta = 0.65$   $\theta_{\text{PM}}$  принимает значения  $\theta_{\text{PM}} \approx 110$  К, совпадающие со значениями  $\theta_{\text{PM}}$  при  $T < T_{\text{MI}}$ . Изменение знака  $\theta_{\text{PM}}$  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  $\delta$ .

С увеличением содержания кислорода как намагниченность  $M_{\text{max}}(\delta)$  при  $T_N$  (рис. 1), так и спонтанный момент  $M_s$  (по нашим предварительным данным) увеличиваются немонотонно с минимумом при  $\delta = 0.60$ . Спонтанный момент  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  увеличивается от  $M_s \approx 0.40$  ( $\delta = 0.48$ ) до  $0.85$  ( $\delta = 0.65$ )  $\mu_B$  с минимумом  $M_s \approx 0.2$   $\mu_B$  при  $\delta = 0.60$ . Немонотонное поведение  $M_{\text{max}}(\delta)$  и  $M_s(\delta)$  является свидетельством присутствия конкурирующих FM и AFM взаимодействий в этих соединениях. FM обмен может быть вызван механизмом двойного обмен  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{4+}$  [30], либо по эмпирическому правилу Гуденаф-Канамори наличием FM сверхобменных взаимодействий  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{4+}$  [31], AFM обмен – сверхобменными взаимодействиями  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{3+}$  [32].

Температурные и полевые зависимости намагниченности  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $0.35 \leq \delta \leq 0.8$  [15] и  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $0.37 \leq \delta \leq 0.65$  (рис. 1) похожи,  $T_C$  и  $T_N$  в зависимости от  $\delta$  также уменьшаются примерно на 100 К, и наиболее резко при  $\delta > 0.6$  [15]. Магнитное поведение в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  также заметно изменяется, когда содержание кислорода  $\delta > 0.55$ . Предполагается, что такое изменение свидетельствует об изменении расположений спинов ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  [3]. Можно предположить, что особенность свойств при  $\delta \sim 0.6$  присуща и другим слоистым кобальтатам; она связана с изменением характера обменных взаимодействий от AFM + FM к FM поведению при увеличении содержания кислорода.

Величины  $T_C(\delta)$  и  $T_N(\delta)$   $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  различаются примерно на 20 К и имеют схожие зависимости от  $\delta$  (вставка рис. 1). Результат кажется есте-

ственным, так как в небольшом интервале температур одно магнитное FM состояние плавно переходит в другое AFM состояние. Слабое изменение  $T_C(\delta)$  и  $T_N(\delta)$   $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  до  $\delta = 0.53$  и сильное его уменьшение выше  $\delta = 0.6$ , как и немонотонное поведение намагниченности  $M_{\text{max}}(\delta)$  (рис. 1), полагаем, качественно можно объяснить изменением характера обменных взаимодействий. При  $\delta < 0.53$  присутствуют AFM + FM взаимодействия, соответственно значения  $M_{\text{max}}$  и  $T_N$  уменьшаются, но слабо. Преобладание FM взаимодействий при  $\delta > 0.6$  приводит к увеличению намагниченности  $M_{\text{max}}(\delta)$ , уменьшениям  $T_C(\delta)$  и  $T_N(\delta) \sim$  на 100–150 К при усилении FM обмена  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{4+}$ , и соответственно ослаблении AFM обмена  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{3+}$  при увеличении доли намагниченности иона  $\text{Co}^{4+}$ .

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  $M(T, H = 1$  кЭ)  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  вблизи  $T_C$  (рис. 1) и спонтанной намагниченности  $M_s$  также не характерны и для чистого ферромагнетика. Спонтанный момент  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при  $\delta \approx 0.5$  возникает при  $T \sim 300$  К, на 15–20 К 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  $\delta$  (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  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  примерно на 100 К ниже  $T_N = 265(5)$  К возникает другая AFM структура [13].

**Заключение.** Методом твердофазного синтеза приготовлены поликристаллы слоистых кобальтитов  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с разным содержанием кислорода  $0.37 \leq \delta \leq 0.65$ . Переход металл-изолятор в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  происходит при изменении спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  из HS/LS в металлической фазе в IS/LS состояние в полупроводниковой фазе, как в родственных соединениях  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , где  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$  [9, 28]. В полупроводниковой фазе с увеличением  $\delta$  спиновые состояния иона  $\text{Co}^{3+}$   $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  приближаются к HS/LS состоянию. Наблюдаемые отклонения спиновых состояний от HS/LS состояния находятся в разумном согласии

с возможным влиянием вкладов ионов  $\text{Co}^{2+}$  и/или  $\text{Co}^{4+}$ .

Ферромагнитное поведение  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ниже  $T_N$ , в “AFM” фазе, объясняется большим размером иона  $\text{Nd}^{3+}$ .

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

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. Gatal'skaya, R. Szymczak, S. V. Shiryayev, 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. Vlahov, 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).