

PACS: 71.30.+h, 75.30.Kz, 75.60.Ej, 75.50.Dd

В.Д. Дорошев, В.А. Бородин, Ю.Г. Пашкевич, В.И. Каменев,  
А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко

### ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

*Проведено экспериментальное изучение поведения проводимости и магнитной восприимчивости поликристаллических образцов упорядоченного кобальтита  $GdBaCo_2O_{5.53}$  в окрестности фазовых переходов металл–изолятор ( $T_{MI} \approx 355$  K) и парамагнетик–ферромагнетик ( $T_C = 275$  K) при нормальном и высоком (до 1.6 GPa) давлениях. Показано, что переход I рода при  $T_{MI}$  происходит с широким температурным гистерезисом, обусловленным сверхмедленной термической релаксацией проводимости со значением характеристической постоянной времени  $\tau > 10^4$  s. Фазовый переход при  $T_C$  характеризуется узким пиком начальной магнитной восприимчивости, что косвенно указывает на возможность реализации скошенной магнитной структуры, а также обнаруживает медленнорелаксирующую аномалию ( $\tau \approx 10^3$  s), которая возникает только при понижении температуры. Исследования при высоких гидростатических давлениях показали, что температура  $T_{MI}$  растет с повышением давления с небольшим барическим коэффициентом  $dT_{MI}/dP \approx 10$  K/GPa, чем исследованный упорядоченный кобальтит сильно отличается от неупорядоченных допированных кобальтитов  $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$  со значениями  $dT_{MI}/dP \approx 70$  K/GPa. Температура  $T_C$  характеризуется еще более слабой зависимостью от давления:  $dT_C/dP = 2.1$  K/GPa.*

Интерес к изучению недавно синтезированных кислородно-дефицитных редкоземельных кобальтитов  $RBaCo_2O_{5+\delta}$  (здесь R – лантаноид или иттрий,  $0 \leq \delta \leq 1$ ) возник ввиду того, что в них реализуется ряд весьма существенных особенностей, таких как зарядовое и орбитальное упорядочение, спонтанные фазовые превращения металл–изолятор, парамагнетик–ферромагнетик, ферромагнетик–антиферромагнетик, структурные фазовые переходы, изменения спинового состояния ионов кобальта, а также магнитные переходы, индуцируемые внешним магнитным полем. С точки зрения изучения фазовых переходов наиболее интересны соединения с  $\delta = 0.5$ , в которых все ионы кобальта одной валентности  $Co^{3+}$ , т.е. отсутствуют зарядовое разупорядочение и фазовая сепарация. При этом с уменьшением температуры реализуется

следующая хорошо установленная последовательность фазовых превращений: переход металл–изолятор (полупроводник) при  $T_{MI} \approx 340\text{--}360$  К, магнитное упорядочение ионов кобальта со спонтанным моментом при  $T_C \approx 280\text{--}300$  К и последующий переход в антиферромагнитное состояние при  $T_{AF} \approx 220\text{--}260$  К, а также происходят переходы, обусловленные изменениями спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению некоторых особенностей фазовых превращений при  $T_{MI}$  и  $T_C$  в поликристаллических образцах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  при нормальном и высоком гидростатических давлениях. Это соединение было выбрано по той причине, что при синтезе на воздухе согласно [1–4] реализуется кислородный индекс, близкий к стехиометрическому значению 0.5, а именно  $\delta = 0.53\text{--}0.54$ . Кроме того, существует значительное число подробных исследований структурных, магнитных и транспортных свойств [2–9].

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  кристаллизуется в перовскитоподобной  $Pm\bar{m}m$  орторомбической пространственной группе с удвоением перовскитной ячейки вдоль  $b$ - и  $c$ -осей (см., напр., [2]). В такой структуре вдоль  $c$ -оси чередуются слои  $[\text{BaO}]$ ,  $[\text{CoO}_2]$ ,  $[\text{GdO}_{0.5}]$ ,  $[\text{CoO}_2]$  и т.д., причем упорядочение кислородных вакансий вдоль  $a$ -осей внутри  $\text{GdO}_{0.5}$ -слоев приводит к чередующимся цепочкам  $\text{Co}\text{--}\text{O}_6$ -октаэдров и  $\text{Co}\text{--}\text{O}_5$ -пирамид вдоль  $a$ -направлений в  $\text{CoO}_2$ -слоях.

Поликристаллические образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии смешением порошкообразных окислов  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и карбоната  $\text{BaCO}_3$  высокой степени чистоты в стехиометрическом соотношении. Шихта была подвергнута предварительному обжигу при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 8 h с целью декарбонизации. После первого обжига образцы подвергались окончательному обжигу при  $1150^\circ\text{C}$  в течение 30 h на воздухе. Для получения упорядоченной структуры охлаждение образцов производилось программно со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ .

Рентгеноструктурный анализ был выполнен с использованием дифрактометра ДРОН-3. Посторонние фазы не были обнаружены. Содержание кислорода не определялось, но, основываясь на хорошей повторяемости значений  $\delta$  в работах [1–4], мы считаем, что полученные образцы имели формулу  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ .

### Исследование фазового перехода металл–диэлектрик

К настоящему моменту причина фазового перехода металл–изолятор в соединениях  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  установлена достаточно надежно [3]. Многочисленные согласующиеся магнитные измерения восприимчивости в парамагнитной области свидетельствуют о переходе ионов  $\text{Co}^{3+}$  из высокоспинового состояния при  $T > T_{MI}$  к низкоспиновому при  $T < T_{MI}$  в одной из двух координат. Хорошо установлено, что энергетические уровни  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом основном состоянии ( $t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$ ), состоянии с промежуточным спи-

ном ( $t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$ ) и высокоспиновом состоянии ( $t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$ ) в оксидах почти вырождены. Следовательно, конкуренция между энергией взаимодействия с кристаллическим полем и энергией внутриатомного обмена может приводить к переходам между этими состояниями в результате термического расширения (сжатия) решетки. Авторы [3] предложили следующий сценарий фазового превращения металл–изолятор:

1. При  $T > T_{MI}$  октаэдрические ионы  $Co^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии, но с понижением температуры происходит переход в низкоспиновое состояние. Поскольку ионный радиус  $Co^{3+}$  в низкоспиновом состоянии (0.545 Å в системе Шеннона) гораздо меньше ионного радиуса в высокоспиновом состоянии (0.610 Å), то происходит «самостабилизация» перехода, вследствие чего он протекает лавинообразно (switch по терминологии авторов [3]). При этом скачком уменьшаются как средние расстояния Co–O, так и объем октаэдров и элементарной ячейки кристалла.

2. Ионы  $Co^{3+}$  в пирамидах остаются в состоянии с промежуточным спином как до, так и после перехода.

3. Проводимость в металлической фазе увеличивается вследствие эффекта «самодопирования», заключающегося в переносе электронов из O  $2p$ -зоны в Co  $3d$ -зону.

В этой модели температурный гистерезис перехода может быть оценен как

$$\Delta T = T_{lab}^I - T_{lab}^M = \frac{1}{\alpha^V} \frac{\Delta V_{MI}}{V_{MI}}, \quad (1)$$

где  $T_{lab}^M$  и  $T_{lab}^I$  – температуры потери устойчивости соответственно металлической и диэлектрической фаз;  $\Delta V_{MI}/V_{MI}$  – относительное изменение объема элементарной ячейки;  $\alpha^V$  – коэффициент объемного расширения.

Структурные данные работ [3,10] позволяют произвести оценки ожидаемых значений гистерезиса  $\Delta T \approx 50$ –65 К. Естественно, в реальном кристалле гистерезис сгладится, но температурное размытие перехода должно даже превышать оцененное значение  $\Delta T$ .

В большинстве исследований [7,8] удельное сопротивление изменяется на порядок величины от  $\rho \approx 10^{-5} \Omega \cdot m$  в металлической фазе до  $\rho \approx 10^{-4} \Omega \cdot m$  в диэлектрической (полупроводниковой) фазе в интервале 10–20 К, а температурный гистерезис не превышает значения 10 К. Такое существенное отличие литературных данных от оцененного значения  $\Delta T \approx 50$ –65 К послужило стимулом проведения тщательных измерений проводимости синтезированных образцов вблизи  $T_{MI}$  четырехзондовым методом, которые привели к неожиданным результатам.

Измерения  $\rho(T)$  в замкнутом цикле в интервале температур 290–420 К показали, что при скорости изменения температуры 2 К/min наблюдаемое размытие перехода совпадает с известными данными работ [7,8], а гистерезис не превышает 3 К. Однако при уменьшении скорости изменения температуры

происходит значительное изменение формы петли. При скорости 0.5 K/min гистерезисные явления наблюдаются в широком интервале температур 320–390 К, причем ширина петли значительно увеличивается до  $\sim 10$  К. Этот интервал достаточно хорошо согласуется с вышеприведенной оценкой, полученной на основании данных структурных исследований. Кроме того, было обнаружено, что на необратимость зависимости  $\rho(T)$  влияет также термическая предыстория образца.

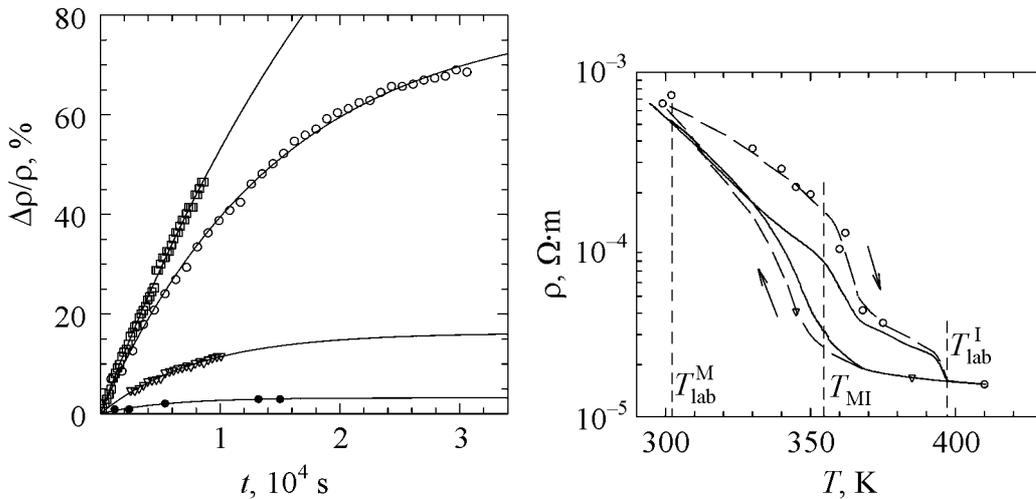
Эти опыты показывают, что в поликристаллических образцах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  мы столкнулись со сложной кинетикой фазового перехода первого рода металл–изолятор, характеризующейся как быстрой, так и сверхмедленной термической релаксацией проводимости. Для прямой регистрации медленной термической релаксации проводимости были проведены такие исследования. Образец быстро (в течение нескольких минут) нагревался от комнатной до заданной фиксированной температуры в диапазоне 310–420 К, затем температура стабилизировалась, и после достижения термического равновесия и завершения соответствующего быстрого процесса изменения проводимости регистрировалось медленное изменение электросопротивления образца в функции времени.

Оказалось, что при выборе фиксированной температуры в низкотемпературном участке петли гистерезиса (диапазон 310–340 К) изменения удельного сопротивления  $\Delta\rho/\rho$  за время измерений  $\sim 5$  h малы и не превышают 1–2%. Также малы эти изменения и в металлической фазе, например не более 3% при  $T = 410$  К. Но в промежуточной области температур (350–370 К), как это видно из данных рис. 1, происходит существенный рост сопротивления во времени, который удовлетворительно описывается экспоненциальными зависимостями вида

$$\Delta\rho(t)/\rho = [\Delta\rho(\infty)/\rho][1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2)$$

с характеристическими временами релаксации  $\tau \sim 10^4$  s.

Эти данные свидетельствуют, что даже при минимальной скорости изменения температуры 0.5 K/min петля гистерезиса не может считаться статической. На рис. 2 сплошными линиями изображена петля гистерезиса, отвечающая скорости изменения температуры 0.5 K/min, а кружками – значения  $\rho(\infty)$ , полученные экстраполяцией зависимости (2) к  $t \rightarrow \infty$ . Полученная «статическая» петля (штриховая линия) имеет более резко выраженные особенности при  $T \approx 305$  и 395 К, которые могут приблизительно считаться температурами потери устойчивости  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  и  $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$  металлической и диэлектрической фаз. Гистерезисные явления в статическом пределе наблюдаются в широком интервале температур  $\Delta T = T_{\text{lab}}^{\text{I}} - T_{\text{lab}}^{\text{M}} \approx 90$  К, подтверждающем вышеприведенную оценку  $\Delta T$  на основании измерений скачка объема. Середине петли гистерезиса отвечает температура перехода металл–изолятор  $T_{\text{MI}} \approx 355$  К.



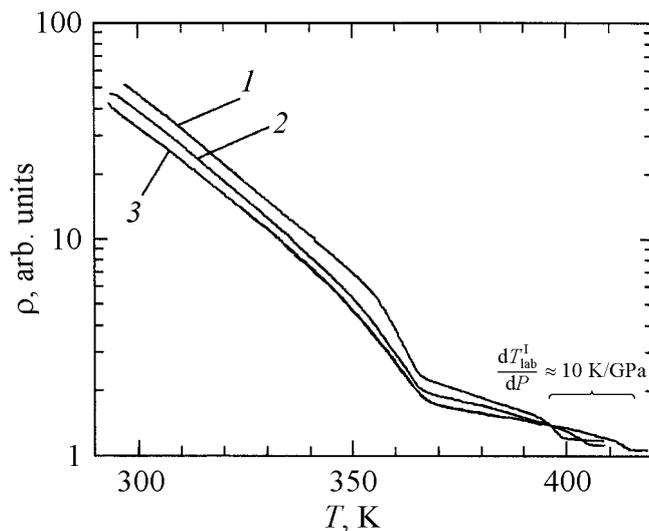
**Рис. 1.** Относительные изменения удельного сопротивления  $\Delta\rho/\rho$  образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  в функции времени в изотермических условиях: линии – аппроксимация экспоненциальными зависимостями  $\Delta\rho(T)/\rho \sim [1 - \exp(-t/\tau)]$ ; точки – экспериментальные данные для ветви нагрева:  $\square$  –  $T = 360$  К,  $\tau = 2.6 \cdot 10^4$  с;  $\circ$  –  $T = 350$  К,  $\tau = 1.5 \cdot 10^4$  с;  $\nabla$  –  $T = 368$  К,  $\tau = 0.83 \cdot 10^4$  с;  $\bullet$  –  $T = 410$  К,  $\tau = 0.68 \cdot 10^4$  с

**Рис. 2.** Форма петли гистерезиса  $\rho(T)$  при фазовом переходе металл–изолятор в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ : сплошная линия – динамическая петля при скорости изменения температуры 0.5 К/мин, точки – экстраполированные значения удельного сопротивления  $\rho(\infty)$  по экспоненциальной зависимости (1), принятые в качестве статических данных.  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  и  $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$  – температуры потери устойчивости металлической и диэлектрической фаз соответственно,  $T_{\text{MI}}$  – температура фазового перехода

Возможные причины существования сверхмедленной релаксации проводимости в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  подробно обсуждены нами в работе [11]. Рассматривался ряд возможных диффузионных процессов, явление твердотельной электромиграции кислорода и др., но был сделан вывод, что наиболее вероятными являются два процесса – упорядочение/разупорядочение ионов кислорода в слоях  $\text{GdO}_{0.5}$  и процессы зародышеобразования, приводящие к распаду на сосуществующие фазы при переходе I рода металл–изолятор.

Влияние высокого давления до 1.6 GPa на переход металл–изолятор исследовали в гидростатических условиях. Использовали контейнер типа цилиндр–поршень, величину давления измеряли манганиновым манометром. Измерения  $\rho$  проводили в процессе повышения температуры в интервале 300–420 К с малой скоростью 0.5 К/мин и выдержкой между циклами 24 h. Ветвь охлаждения не регистрировалась ввиду того, что особенность при температуре  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  размыта и изменения температуры  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  при сжатии не могут быть измерены надежно. Поскольку в присутствии большого гистерезиса зависимости  $\rho(T)$  температура перехода  $T_{\text{MI}}$  носит условный характер, изменения ее под давлением также не могут быть определены достоверно. Только хорошо выраженный излом зависимости  $\rho(T)$  при  $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$  позволяет провес-

ти достаточно надежные измерения барического коэффициента  $dT_{\text{lab}}^I/dP$ . Видно (рис. 3), что сжатие вызывает уменьшение сопротивления в полупроводниковой и металлической фазах. К сожалению, мы не можем достоверно определить, вызвано ли это уменьшение главным образом объемными эффектами или контактными явлениями на границах кристаллитов. С ростом давления температура  $T_{\text{lab}}^I$  изменяется с барическим коэффициентом  $dT_{\text{lab}}^I/dP = 10 \pm 1$  K/GPa. Рост этой температуры при сжатии качественно соответствует обсуждаемой простой объемной схеме перехода металл–изолятор, индуцируемого переходом высокий спин–низкий спин.



**Рис. 3.** Влияние высокого гидростатического давления на поведение удельного сопротивления образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  вблизи  $T_M$ : 1 –  $P = 0$ ; 2 – 0.73 GPa; 3 – 1.55 GPa. Приведенные температурные зависимости отвечают ветви нагрева. Скорость повышения температуры 0.5 K/min

Можно оценить ожидаемые барические коэффициенты в этой модели как  $dT_{\text{lab}}^M/dP \approx dT_{\text{lab}}^I/dP \approx \beta_T/\alpha^V$ , где  $\beta_T$  – коэффициент объемной сжимаемости. Нам не известна величина  $\beta_T$  исследуемого соединения, но для оценки можно использовать значение  $\beta_T \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  для родственного кобальтита  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  [12]. Оцененное значение  $dT_{\text{lab}}^I/dP$  составляет 100–150 K/GPa, что на порядок величины выше наблюдаемого значения. Из этого несоответствия следует вывод, что объемная схема, удовлетворительно предсказывающая температурный гистерезис перехода металл–изолятор, неадекватно оценивает влияние гидростатического сжатия на саму температуру перехода. По-видимому, в данном случае из-за анизотропии сжимаемости происходит дополнительная анизотропная деформация сильно искаженного октаэдра в  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

Следовательно, переход металл–изолятор обусловлен не только объемными эффектами – скачком объема октаэдра и элементарной ячейки, но и изменением деталей геометрии связей Co–O в октаэдре. Например, различие температурной трансформации длин связей в октаэдре при  $T_M$  наглядно демонстрирует структурные исследования [10]: скачки длин связей отличаются не только по величине, но и по знаку, приводя в результате к аномально-

му по знаку скачку объема элементарной ячейки, например в сравнении с соединениями на основе  $\text{LaCoO}_3$ .

В то же время авторы работы [12], исследуя допированные соединения  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , нашли высокие значения  $dT_{\text{MI}}/dP \approx 70 \text{ K/GPa}$  и обнаружили существенную зависимость  $T_{\text{MI}}$  в основном от объема элементарной ячейки (объема октаэдра). Сильное влияние высокого давления на температуру фазового перехода при  $T \approx 100 \text{ K}$  в  $\text{LaCoO}_3$  было найдено также авторами работы [13]. Мы считаем, что большое различие поведения  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  и соединений на основе  $\text{RCoO}_3$  обусловлено разными переходами между спиновыми состояниями ионов кобальта: низкий спин–высокий спин в первом случае и низкий спин–промежуточный спин во втором случае. Это сравнение подтверждает очень сильную зависимость от объема при сжатии энергии состояния с промежуточным спином [13].

### Исследование фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик

Фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик изучался без наложения постоянного магнитного поля путем регистрации начальной магнитной восприимчивости  $\chi'$  в слабом переменном поле с амплитудой  $h_{ac} \approx 8 \text{ A/m}$  и частотой  $f = 1 \text{ MHz}$  по влиянию образца на частоту измерительного генератора. При надлежащем выборе рабочей частоты  $f \approx 10^5\text{--}10^6 \text{ Hz}$  удается подавить вклады в восприимчивость при  $T < T_C$  от смещения доменных границ [14], в результате регистрируется пик  $\chi'$  при  $T_C$  в чистом виде. Это позволяет определять значение  $T_C$  с точностью, необходимой для изучения влияния давления на этот переход.

На рис. 4 представлены результаты измерения  $\chi'$  в диапазоне температур 180–320 К, охватывающем переходы парамагнетик–ферромагнетик ( $T_C = 275 \text{ K}$ ) и ферромагнетик–антиферромагнетик ( $T_{\text{AF}} \approx 240 \text{ K}$ ) при двух значениях скорости изменения температуры. Видно, что переход при  $T_{\text{AF}}$  регистрируется в виде небольшого излома, в то время как в точке  $T_C$  наблюдается острый пик шириной  $\Delta T_C \approx 6\text{--}7 \text{ K}$ . Практически полное совпадение положения этого пика при малой скорости развертки температуры  $0.48 \text{ K/min}$  на ветви нагревания и охлаждения свидетельствуют о фазовом переходе II рода.

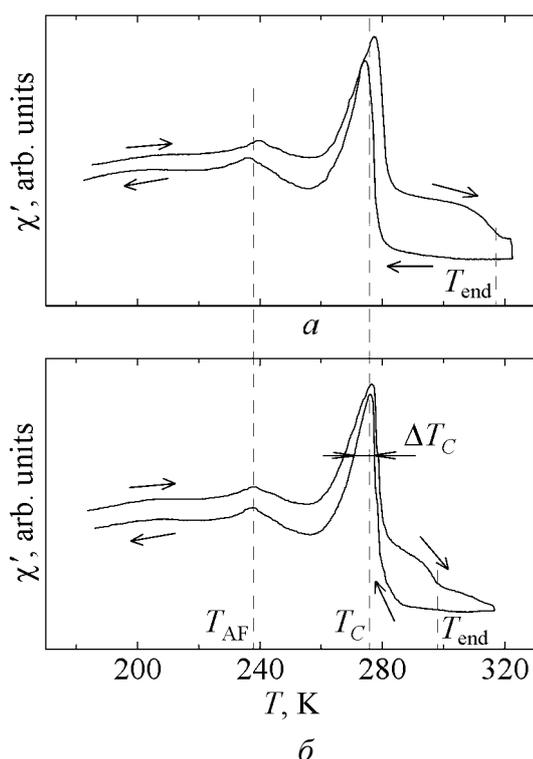
Наблюдаемая малая ширина пика  $\chi'$  характерна скорее для скошенных антиферромагнетиков, чем для обменных ферромагнетиков. Представляет интерес оценить по ширине пика угол скоса подрешеток, поскольку в магнитоупорядоченной области при  $T_{\text{AF}} < T < T_C$  для объяснения малых значений намагниченности  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  предлагалось много моделей магнитного упорядочения – коллинеарных ферро- и ферримагнитных, а также скошенных антиферромагнитных (см., напр., [2,8,9,15–17]). Согласно [18] относительная ширина пика восприимчивости квадратично зависит от отношения констант антисимметричного и симметричного обменов:

$$\Delta T_C/T_C \approx (1/2)(D/J)^2, \quad (3)$$

а угол скоса подрешетки также определяется этим отношением:

$$\varphi = \arctg(D/J). \quad (4)$$

Принимая  $\Delta T_C \approx 7$  К и  $T_C = 275$  К, можно найти  $D/J \approx 0.23$  и  $\varphi = 13^\circ$ . Магнитное упорядочение приписывается ионам  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидах с промежуточным спином  $S = 1$ ,  $\mu = 2\mu_B$ . Тогда спонтанный момент может быть оценен как  $m = 0.22\mu_B/\text{Co}$ . Найденное значение  $m$  близко к некоторым экспериментальным данным, полученным для поликристаллов, но оно существенно ниже значения  $m \approx 0.6\mu_B$ , определенного в работе [9] при использовании монокристалла без двойникования. Следует отметить, что соотношение (3) справедливо при  $D \ll J$ , поэтому точность оценки больших углов скоса низка. Модель скошенного (неколлинеарного) антиферромагнетика объясняет переход ферромагнетик–антиферромагнетик при  $T_{AF}$  совершенно естественным образом как переход типа Морина в результате изменения знака константы магнитной кристаллографической анизотропии [15]. Мы считаем, что критическое поведение восприимчивости при  $T_C$  в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  не противоречит этой модели, хотя и не подтверждает ее однозначно.



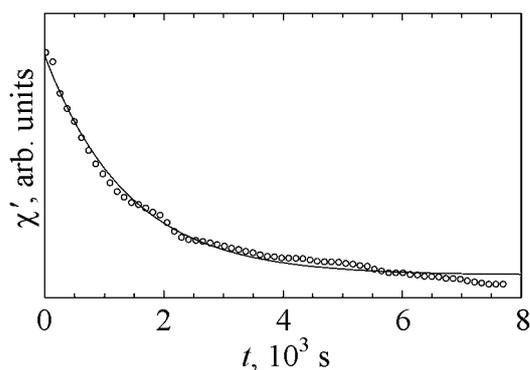
**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi'$  образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  при различных скоростях изменения температуры: *a* – 3.4 К/мин, *б* – 0.48 К/мин.  $T_{\text{end}}$  – температура верхней границы аномалии на ветви нагрева

Следует отметить, что симметричный анализ магнитных степеней свободы, проведенный на основе пространственной группы  $Pnmm$  как группы симметрии парамагнитной фазы, не допускает присутствия слабого ферромагнетизма. Однако ЯМР-исследования [19]  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  на микроскопическом уровне показали существование четырех типов позиций ионов  $\text{Co}^{3+}$ , отличающихся локальным окружением (вместо ожидаемых двух), что свидетельствует о понижении симметрии. Одной из причин этого явления может быть упорядочение орбитальных степеней свободы. Возможно, такое понижение симметрии наблюдается и в случае  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

Неожиданным оказалось то, что форма пика  $\chi'$  при  $T_C$  зависит от направления изменения температуры. При движении из парамагнитной области в магнитоупорядоченную пик имеет обычную форму, но

при движении из магнитоупорядоченной области в парамагнитную на высокотемпературном крыле появляется хорошо выраженный пьедестал, протяженность которого ( $T_{\text{end}} - T_C$ ) сокращается с уменьшением скорости изменения температуры (рис. 4).

Сужение аномалии при понижении скорости изменения температуры может иметь место только в том случае, если в процессе увеличения температуры выше  $T_C$  разрушение ближнего магнитного порядка происходит очень медленно. Чтобы проверить это предположение, мы изучили кинетику изменения  $\chi'$  при  $T > T_C = 275$  К. Образец быстро нагревался от температуры

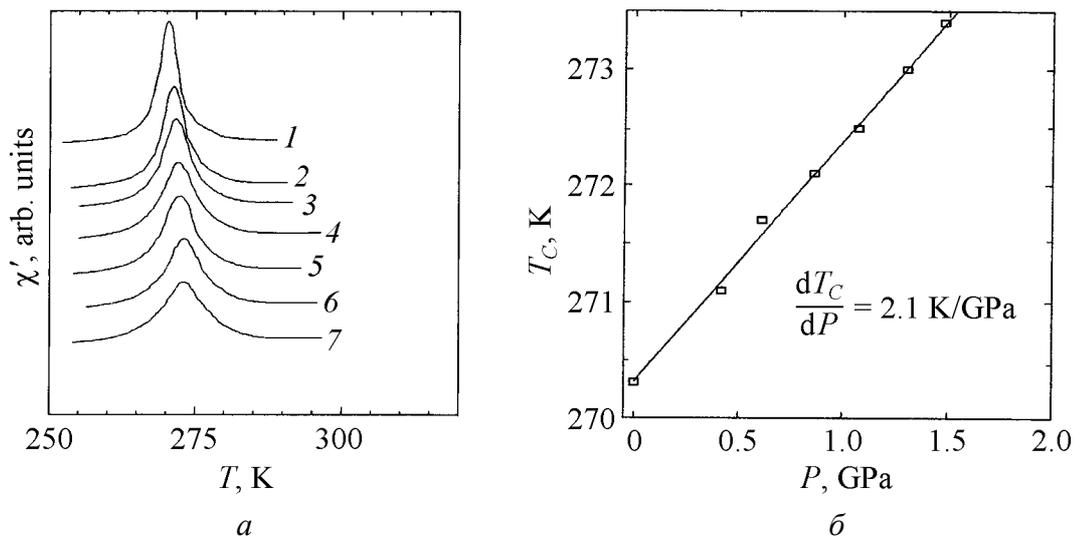


**Рис. 5.** Затухание аномальной восприимчивости на ветви нагрева образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  при  $T = 297$  К (пояснения в тексте)

190 до 297 К, затем температура стабилизировалась и регистрировалось изменение  $\chi'$  во времени. На рис. 5 показана эта временная зависимость, которая хорошо аппроксимируется экспонентой с постоянной времени  $\tau \approx 1.5 \cdot 10^3$  с. Обнаруженный эффект сохранения магнитного порядка выше  $T_C$  согласуется с выводами авторов работ [15,20], что малый магниторезистивный эффект и слабая аномалия теплоемкости вблизи  $T_C$  обусловлены сохранением ближнего магнитного порядка.

Малая ширина пика  $\chi'(T)$  позволила провести точные измерения влияния всестороннего сжатия на температуру магнитного упорядочения  $T_C$ . Чтобы избежать влияния обнаруженных релаксационных явлений, измерения проводились в процессе охлаждения контейнера высокого давления с образцом. На рис. 6,а представлено семейство зависимостей  $\chi'(T)$  при нескольких давлениях до 1.48 ГПа, а на рис. 6,б – зависимость  $T_C(P)$ , которая является линейной. Полученное значение барического коэффициента  $dT_C/dP = 2.1$  К/ГПа близко к единственному известному результату измерения  $T_C$  под давлением 0.8 ГПа для  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [15]:  $dT_C/dP = 3.7$  К/ГПа. Таким образом, эти данные свидетельствуют о слабом влиянии всестороннего сжатия  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  на температуру магнитного упорядочения; обычно в окислах переходных металлов с косвенным обменом барический коэффициент в несколько раз больше.

Ввиду сложности кристаллической структуры и полного отсутствия кристаллографических данных для кобальтитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при всестороннем сжатии, можно лишь сугубо качественно предположить причину низких значений  $dT_C/dP$ . Если магнитное упорядочение приписать ионам  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидах, то температура  $T_C$  пропорциональна обменному интегралу в це-



**Рис. 6.** Влияние высокого гидростатического давления на критическое поведение магнитной восприимчивости  $\chi'$  в окрестности  $T_C$ : *a* – семейство зависимостей  $\chi'(T)$  при разных давлениях  $P$ , GPa: 1 – 0, 2 – 0.42, 3 – 0.61, 4 – 0.84, 5 – 1.07, 6 – 1.30, 7 – 1.48; *б* – барическая зависимость критической температуры  $T_C$  перехода парамагнетик–ферромагнетик

почках косвенного обмена  $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$  для этих ионов, который в общем случае зависит как от радиальных, так и угловых вкладов (см., напр., [21]). Можно предположить, что при сжатии ионы  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидальной координации изменяют свое положение относительно плоскости основания, в результате чего будет происходить существенное изменение углов связи  $\theta$ . Если при этом вклады в обменный интеграл от изменения степени перекрывания оболочек и изменения углов связей имеют разные знаки, произойдет частичное их погашение, которое и приведет к низкому значению  $dT_C/dP$ .

Авторы признательны С.Ф. Иванову и А.С. Карначеву за помощь в проведении исследований.

Работа поддержана грантом INTAS № 01-0278.

1. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
2. M. Respaud, C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, M.A.G. Aranda, B. Raquet, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, J. Rodriguez-Carvajal, Phys. Rev. **B64**, 214401 (2001).
3. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, Phys. Rev. **B65**, 180405(R) (2002).
4. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, J. Rodriguez-Carvajal, M. Respaud, J.M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, M. Goiran, J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 751 (2002).

5. *W.S. Kim, E.O. Chi, H.S. Choi, N.H. Hur, S.-J. Oh, H.-C. Ri*, Solid State Commun. **116**, 609 (2000).
6. *C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, J. Rodriguez-Carvajal, M. Respaud, J.M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, M. Goiran, J.* Alloys Comp. **323–324**, 468 (2001).
7. *S. Roy, M. Khan, Y.G. Guo, J. Craig, N. Ali*, Phys. Rev. **B65**, 064437 (2002).
8. *D.D. Khalyavin, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, I.O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak, R. Szymczak*, Phys. Rev. **B67**, 214421 (2003).
9. *A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando*, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2003).
10. *H. Kusuya, A. Mashida, Y. Morimoto, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Nakamura*, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3577 (2001).
11. *В.Д. Дорошев, В.А. Бородин, Ю.Г. Паишевич, В.И. Каменев, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур*, ЖЭТФ (в печати).
12. *T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasni, Y. Kobayashi, M. Sano, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimojo, N. Igawa, Y. Ishii, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi, M. Takata*, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 517 (2004).
13. *K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mori, K. Kohn*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 967 (1997).
14. *T. Morishita, K. Tsushima*, Phys. Rev. **B24**, 341 (1981).
15. *И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, Д.Д. Халывин, Р. Шимчак, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **122**, 863 (2002).
16. *D.D. Khalyavin, I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, Q. Huang, J.W. Lynn, H. Szymczak*, J. Mater. Res. **17**, 838 (2002).
17. *M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita, T. Miyashita, M. Sato, K. Kakurai*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1729 (2003).
18. *T. Moriya*, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
19. *M. Itoh, Y. Nawata, T. Kiyama, D. Akahoshi, N. Fujiwara, Y. Ueda*, Physica **B32–333**, 751 (2003).
20. *N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, N. Hamad, L. Haupt, P. Fröbel, K. Bärner, E. Gmelin, Q. Huang, J.W. Lynn*, Phys. Status Solidi **B215**, 697 (1999).
21. *C. Boekema, F. Van der Woude, G.A. Sawatzky*, Int. J. Magnetism **3**, 341 (1972).

*V.D. Doroshev, V.A. Borodin, Yu.G. Pashkevich, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko*

## FEATURES OF THE PHASE TRANSITIONS IN $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ UNDER HIGH PRESSURE

The behaviour of conductivity and magnetic susceptibility of polycrystalline samples of ordered cobaltite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$  in the vicinity of the metal–insulator ( $T_{\text{MI}} \approx 355$  K) and paramagnetic–ferromagnetic ( $T_C = 275$  K) phase transitions under normal and high (up to 1.6 GPa) pressure have been experimentally studied. It is shown that the first order phase transition at  $T_{\text{MI}} \sim 360$  K occurs with the wide temperature hysteresis caused by superslow thermal relaxation of conductivity with the characteristic time constant value  $\tau \sim 10^4$  s. Phase transition at  $T_C$  is characterized by narrow peak of initial magnetic susceptibility that indirectly points to possibility of the realization of the canted magnetic

structure. This transition also shows a slow relaxing anomaly of susceptibility ( $\tau \approx 10^3$  s), which appears only under decreasing temperature. The studies under high hydrostatic pressures have shown that temperature  $T_{MI}$  increases with pressure with small baric coefficient  $dT_{MI}/dP \approx 10$  K/GPa. That is the main difference between the studied ordered cobaltite and disordered doped cobaltites  $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$  with the value  $dT_{MI}/dP \approx 70$  K/GPa. The temperature  $T_C$  is characterized by even more weak dependence on pressure,  $dT_C/dP = 2.1$  K/GPa.

**Fig. 1.** Relative change of resistivity  $\Delta\rho/\rho$  of  $GdBaCo_2O_{5.53}$  sample as a function of time at the isothermal conditions: lines – an approximation by the exponential dependences  $\Delta\rho(T)/\rho \sim [1 - \exp(-t/\tau)]$ ; points – experimental data for branch of the heating:  $\square$  –  $T = 360$  K,  $\tau = 2.6 \cdot 10^4$  s;  $\circ$  –  $T = 350$  K,  $\tau = 1.5 \cdot 10^4$  s;  $\nabla$  –  $T = 368$  K,  $\tau = 0.83 \cdot 10^4$  s;  $\bullet$  –  $T = 410$  K,  $\tau = 0.68 \cdot 10^4$  s

**Fig. 2.** The  $\rho(T)$  hysteresis loop form at the metal–insulator phase transition in  $GdBaCo_2O_{5.53}$ : a solid line – dynamic loop at the rate of temperature change 0.5 K/min, points – extrapolated values of resistivity  $\rho(\infty)$  on the exponential dependence (1) assumed as a static data.  $T_{lab}^M$  and  $T_{lab}^I$  – temperatures of metallic and insulator phases stability loss, respectively,  $T_{MI}$  – temperature of phase transition

**Fig. 3.** Influence of high hydrostatic pressure on the behaviour of resistivity in  $GdBaCo_2O_{5.53}$  close to  $T_{MI}$ : 1 –  $P = 0$ ; 2 – 0.73 GPa; 3 –  $P = 1.55$  GPa. The temperature dependences correspond to branch of the heating. Rate of temperature increase 0.5 K/min

**Fig. 4.** The temperature dependences of magnetic susceptibility  $\chi'$  of  $GdBaCo_2O_{5.53}$  for different rates of temperature change:  $a$  – 3.4 K/min,  $b$  – 0.48 K/min.  $T_{end}$  – temperature of the upper boundary of anomaly on branch of the heating

**Fig. 5.** Decay of anomalous susceptibility on branch of heating  $GdBaCo_2O_{5.53}$  sample at  $T = 297$  K (explanations are in the text)

**Fig. 6.** Influence of high hydrostatic pressure on the critical behaviour of magnetic susceptibility  $\chi'$  in the vicinity of  $T_C$ :  $a$  – family of the dependences  $\chi'(T)$  at different pressures  $P$ , GPa: 1 – 0, 2 – 0.42, 3 – 0.61, 4 – 0.84, 5 – 1.07, 6 – 1.30, 7 – 1.48;  $b$  – baric dependence of critical temperature  $T_C$  of paramagnetic–ferromagnetic phase transition