

# Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтате $GdBaCo_2O_{5.5}$

© К.Р. Жданов<sup>1,2</sup>, М.Ю. Каменева<sup>1</sup>, Л.П. Козеева<sup>1</sup>, А.Н. Лавров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: kam@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2009 г.)

Для выяснения механизма перехода металл–изолятор в катион-упорядоченных кобальтатах  $RBaCo_2O_{5.5}$  ( $R$  — редкоземельный элемент) и его связи с изменением спинового состояния ионов кобальта проведены измерения электропроводности и коэффициента теплового расширения образцов  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . Были обнаружены значительное увеличение объема элементарной ячейки при переходе в металлическое состояние при  $T_M \approx 360–365$  К и на два порядка более слабые аномалии теплового расширения при ферромагнитном и антиферромагнитном упорядочениях. Полученные данные подтверждают, что спиновый переход у ионов  $Co^{3+}$  действительно происходит одновременно с переходом металл–изолятор, и исключают возможность скачкообразных спиновых переходов при более низких температурах.

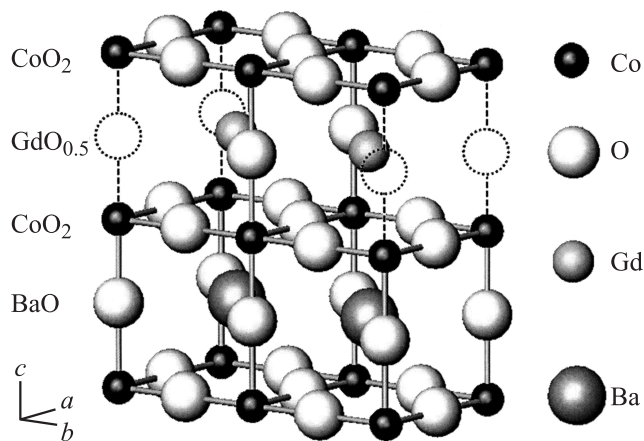
Работа частично поддержана грантами РФФИ № 05-02-16973, Министерства образования и науки РНП.2.1.1/410 и программой „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. П339, П898.

## 1. Введение

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах и вскоре после этого колоссального магнетосопротивления в манганитах вызвало необычайный интерес к слоистым оксидам переходных металлов. Среди слоистых оксидов кобальтаты выделяются особым разнообразием свойств и сложностью фазовых диаграмм, включающих области с различными структурным, зарядовым, орбитальным и спиновым порядками. Это связано, во-первых, с их структурным многообразием — слоистые кобальтаты могут формироваться не только на основе  $CoO_2$ -плоскостей с квадратной решеткой (например,  $La_{2-x}Sr_xCoO_4$  [1]), но и включать  $CoO_2$ -плоскости с треугольной решеткой (например,  $Na_xCoO_2$  [2,3]) или решеткой кагоме (например,  $YBaCo_4O_{7+x}$  [4]). Во-вторых, особенностью ионов кобальта является дополнительная степень свободы при фиксированном зарядовом состоянии, связанная с возможностью перераспределения электронов по орбиталам и соответственно с изменением спинового состояния ионов [5]. Ионы  $Co^{3+}$ , например, могут находиться в трех различных спиновых состояниях с близкими энергиями: низкоспиновом  $S = 0$ , промежуточном  $S = 1$  и высокоспиновом  $S = 2$ . Термическое возбуждение или изменение локального кристаллического окружения ионов кобальта может переводить их из одного спинового состояния в другое, вызывая появление как необычных спиновых сверхструктур, так и дополнительных фазовых переходов [5].

В течение последних нескольких лет большое внимание привлекают катион-упорядоченные фазы слоистых оксидов кобальта  $RBaCo_2O_{5+x}$  ( $R$  — редкоземельный элемент) [6–16]. В отличие от наполовину замещенных

кубических перовскитов состава  $A_{0.5}A'_{0.5}BO_{3-y}$ , в которых ионы  $A$  и  $A'$  распределены по позициям хаотично, в катион-упорядоченных фазах, структура которых показана на рис. 1, катионы  $A$  и  $A'$  группируются в слои, чередующиеся вдоль оси  $c$ , вызывая удвоение элементарной ячейки. Движущей силой катионного упорядочения является различие ионных радиусов, в



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $GdBaCo_2O_{5.5}$  из работы [12]. Катионное упорядочение ионов Gd и Ba приводит к образованию чередующихся слоев BaO и  $GdO_x$  и удвоению элементарной ячейки вдоль оси  $c$ . При содержании кислорода вблизи  $x = 0.5$  ионы кислорода в слоях  $GdO_x$  в свою очередь выстраиваются в заполненные и пустые цепочки вдоль оси  $a$ , что приводит к формированию чередующихся  $ac$ -плоскостей из ионов кобальта с октаэдрическим кислородным окружением и с пирамидальным окружением (где половина апикальных ионов кислорода отсутствует).

частности ионов  $Ba^{2+}$  и  $R^{3+}$ . „Родительские“ соединения  $RBaCo_2O_{5.5}$  при низких температурах являются зонными изоляторами со всеми ионами кобальта в одном зарядовом состоянии  $3+$ . Широкий интервал возможных содержаний кислорода  $x$  позволяет осуществлять как электронное ( $x < 0.5$ ), так и дырочное ( $x > 0.5$ ) допирование „родительских“ изоляторов  $RBaCo_2O_{5.5}$ , модифицируя их физические свойства [12]. Оказывается, однако, что даже без изменения стехиометрии диэлектрическое состояние в  $RBaCo_2O_{5.5}$  становится неустойчивым при повышении температуры, и соединения переходят в металлическое состояние при температуре  $T_{MI} \sim 270\text{--}370\text{ К}$  в зависимости от редкоземельного элемента  $R$  и от точности задания кислородной стехиометрии  $x = 0.50$  [6–14]. Так, например, в  $GdBaCo_2O_{5.5}$  переход обнаруживается при  $T_{MI} \approx 360\text{--}365\text{ К}$  [7,9–13].

Несмотря на проведенные тщательные исследования, механизм перехода металл–изолятор в  $RBaCo_2O_{5.5}$  до сих пор остается неясным. Изначально этот переход был интерпретирован как результат упорядочения кислорода в цепочки вдоль оси  $a$  (рис. 1) и связанного с ним искажения кристаллической структуры [7]. Дальнейшие структурные и магнитные исследования показали, что переход в металлическое состояние может быть связан со спиновым переходом ионов  $Co^{3+}$ , расположенных в октаэдрических позициях, из низкоспинового (при  $T < T_{MI}$ ) в высокоспиновое (при  $T > T_{MI}$ ) состояние [10–12]. Однако предложенная в [11,12] феноменологическая модель магнитных переходов была также оспорена на основании данных нейтронного и мюонного рассеяния [15,16]. Например, по данным работы [16] высокоспиновое состояние ионов  $Co^{3+}$  сохраняется и при  $T < T_{MI}$ , а спиновые переходы происходят ступенчато при существенно более низкой температуре. В связи с разногласиями в описании спиновых переходов предлагаются и взаимно противоречивые объяснения транспортных и магнетотранспортных свойств кобальтатов  $RBaCo_2O_{5+x}$ .

Одним из возможных подходов в определении положения спинового перехода является исследование коэффициента термического расширения, поскольку спиновый переход — перераспределение электронов по орбитали — изменяет ионный радиус кобальта и, следовательно, должен приводить к изменению объема элементарной ячейки [17,18]. К настоящему моменту данные о температурной зависимости объема элементарной ячейки соединений  $RBaCo_2O_{5.5}$  с разрешением, требуемым для детектирования спиновых переходов, весьма скудны и иногда противоречивы. Например, в прямых экспериментах по тепловому расширению  $GdBaCo_2O_{5+x}$  [9] наблюдали уменьшение объема при нагреве выше температуры перехода  $T_{MI} \approx 359\text{ К}$  и сравнимые изменения объема также при  $T_k \approx 163\text{ К}$ . Однако по данным рентгеновской дифракции переход в металлическое состояние в  $GdBaCo_2O_{5+x}$  сопровождается увеличением объема [7,8,10]. Для соединений с другими редкоземельными элементами наблюдалось как

скачкообразное увеличение, так и уменьшение объема ячейки при  $T_{MI}$  [13,14].

Прецизионное измерение температурной зависимости объема элементарной ячейки образцов  $RBaCo_2O_{5+x}$  с точно заданной стехиометрией  $x = 0.50$  позволило бы определить температуру или интервал температур, где происходит спиновый переход, и прояснить характер магнитных переходов и магнетотранспортных явлений. Следует отметить, что для решения данной задачи использование керамических образцов более предпочтительно. При измерении монокристаллов  $RBaCo_2O_{5+x}$  сложно исключить проблемы, связанные как с орторомбическим двойникованием кристаллов [11,12], так и с необходимостью их трехкратного термоциклирования (для измерения всех компонент анизотропного расширения) в области температур, где сохраняется высокая подвижность ионов кислорода [12,19].

## 2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы  $GdBaCo_2O_{5+x}$  были получены твердофазным синтезом. Исходные реактивы  $Gd_2O_3$  (ИТО-МГр),  $BaCO_3$  (ОСЧ),  $Co_3O_4$  (ЧДА), предварительно отожженные при  $800^\circ\text{C}$  ( $Gd_2O_3$ ),  $700^\circ\text{C}$  ( $Co_3O_4$ ) и  $500^\circ\text{C}$  ( $BaCO_3$ ), смешивались в стехиометрической пропорции и спекались последовательно при  $900$ ,  $950$  и  $1000^\circ\text{C}$  по  $20\text{ h}$  при каждой температуре. После каждого отжига смесь тщательно перетирала, используя ацетон. В завершение полученный порошок был спрессован в таблетки и отожжен в течение  $35\text{ h}$  при  $1045^\circ\text{C}$ . Дифрактограмма полученного однофазного образца  $GdBaCo_2O_{5.5}$  соответствует известным дифрактограммам для представителей этого семейства ( $GdBaCoCuO_5$ ,  $GdBaCuFeO_5$  и  $LnBaCo_2O_{5+x}$ ). Требуемое содержание кислорода  $x = 0.50$  в образцах  $GdBaCo_2O_{5+x}$  получалось при помощи последующего отжига и закалки с использованием методики, подробно описанной в [12]. Чрезвычайно высокая подвижность кислорода в  $GdBaCo_2O_{5+x}$  [12,19] позволяла достигать однородного распределения кислорода в плотных образцах с размерами  $\sim 1\text{ cm}^3$ .

Измерения электросопротивления проводились стандартным четырехконтактным способом на прямоугольных брусочках, выпиленных из таблетки  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . Дилатометрические исследования были выполнены емкостным методом [20] на таблетке диаметром  $10\text{ mm}$  и высотой  $12\text{ mm}$ , торцевые поверхности которой были сделаны параллельными и отшлифованы. Измерительная ячейка представляла собой плоский конденсатор, одна пластина которого неподвижно закреплялась в ячейке, а вторая (подвижная) пластина крепилась к образцу таким образом, что при изменении температуры за счет разности теплового расширения материалов ячейки (меди) и образца изменялся зазор конденсатора и, как следствие, его емкость. Для прецизионного измерения емкости конденсатора использовался трансформаторный

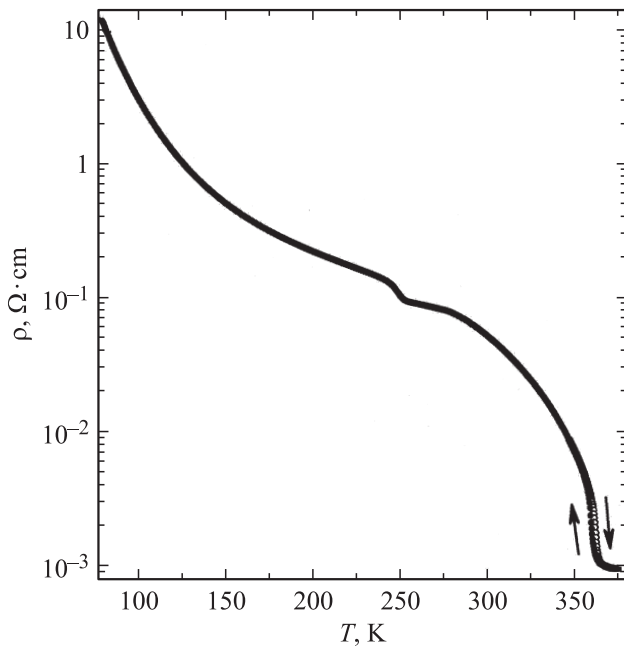
мост. Перед измерениями dilatометрическая установка калибровалась по алюминию высокой чистоты А99 (содержание алюминия не менее 99.99%) с использованием усредненных литературных данных [21].

Измерения коэффициента теплового расширения проводились со скоростью, не превышающей  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  как при нагреве, так и при охлаждении. Такая скорость обеспечивала равновесное изменение температуры и допустимые градиенты температуры по образцу.

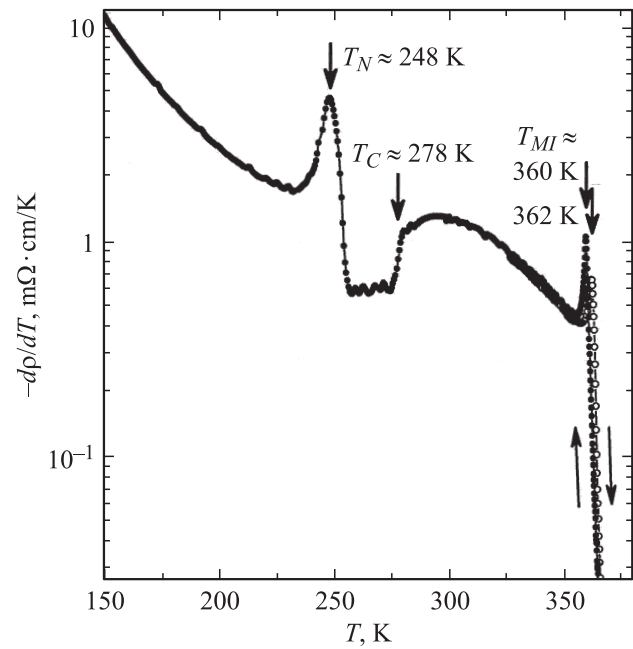
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  и производной ( $d\rho/dT$ ) для керамического образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . На кривых наблюдается несколько аномалий, связанных с переходом металл–изолятор при  $T_{MI} \approx 360$  К (с небольшим гистерезисом, характерным для фазовых переходов первого рода), ферромагнитным упорядочением при  $T_C \approx 278$  К и антиферромагнитным переходом при  $T_N \approx 248$  К [12].

Сравнение температур переходов и поведения сопротивления данного керамического образца (рис. 2 и 3) с подробной фазовой диаграммой, полученной для монокристаллов  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  [12], показывает, что содержание кислорода в исследуемом образце близко к требуемому значению  $x = 0.50$ . Действительно, максимальные значения  $T_{MI}$  и  $T_C$ , достигавшиеся в монокристаллах с  $x = 0.500$ , составляли  $\approx 364$  и  $\approx 278$  К соответственно [12], что практически совпадает с данными на рис. 3. Измеренное значение температуры антиферромагнитно-



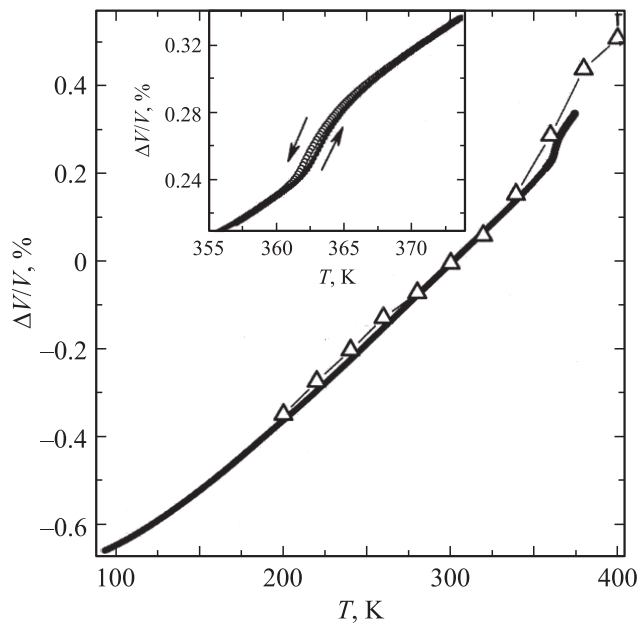
**Рис. 2.** Температурная зависимость электросопротивления  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  в полулогарифмических координатах. В окрестности перехода металл–изолятор ( $T_{MI} \approx 360$ – $362$  К) наблюдается небольшой гистерезис.



**Рис. 3.** Температурная зависимость производной электросопротивления  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . Отмечены температуры перехода металл–изолятор  $T_{MI} \approx 360$ – $362$  К, температура ферромагнитного  $T_C \approx 278$  К и антиферромагнитного  $T_N \approx 248$  К упорядочения.

го упорядочения  $T_N \approx 248$  К, наиболее чувствительной к кислородной стехиометрии, несколько меньше максимальных значений  $T_N \approx 260$  К [12], наблюдавшихся в монокристаллах, но возможное отличие  $x$  в большую сторону от  $x = 0.50$ , требуемое для объяснения различий в  $T_N$ , составляет всего  $\sim 0.005$ . Кроме того, снижение  $T_N$  в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  может вызываться примесями или дефектностью кристаллической структуры и соответственно должно быть ожидаемо для керамического образца в сравнении с монокристаллом даже при идеальной стехиометрии по кислороду. Таким образом, исследуемые керамические образцы по свойствам очень близки к монокристаллическим и их кислородный состав находится в интервале  $x = 0.500$ – $0.505$ .

Для определения температурного интервала, в котором происходит спиновый переход, были проведены dilatометрические измерения, результаты которых представлены на рис. 4 и 5. Поскольку керамический образец размером  $\sim 1 \text{ cm}^3$  можно считать практически изотропным (отношение объема текстурированных приповерхностных слоев к полному объему образца  $\ll 1$ ), по данным линейного расширения  $\Delta L/L$  можно рассчитать изменение объема образца как  $\Delta V/V \approx [(1 + \Delta L/L)^3 - 1]$ . На рис. 4 показана температурная зависимость объемного расширения, на которой обращает на себя внимание скачкообразное изменение объема образца вблизи точки фазового перехода металл–изолятор  $T_{MI} \approx 362$ – $363$  К. Кривые теплового расширения, полученные при нагреве и охлаждении, демонстрируют небольшой гистерезис



**Рис. 4.** Объемное тепловое расширение  $\Delta V/V \approx [(1 + \Delta L/L)^3 - 1]$  для керамического образца  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . При температуре  $T_{MI} \approx 362-363$  К наблюдается скачкообразное увеличение линейного размера образца и соответственно объема элементарной ячейки. На зависимостях, полученных при нагреве и охлаждении в области перехода металл–изолятор, наблюдается небольшой гистерезис, аналогичный гистерезису в резистивных данных. Треугольниками представлены значения, рассчитанные по данным работы [10]. На вставке — область перехода в увеличенном масштабе.

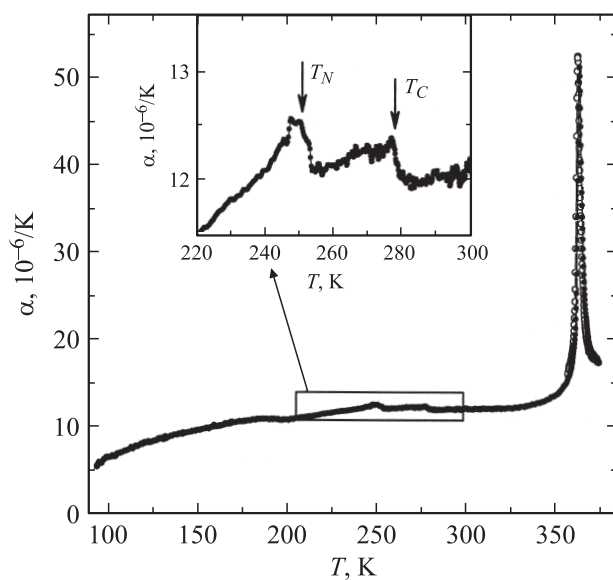
аналогично данным резистивных измерений, подтверждая, что превращение металл–изолятор является переходом первого рода.

Экстраполяция регулярного поведения теплового расширения из низкотемпературной и высокотемпературной областей в точку перехода дает значение скачка размера при переходе металл–изолятор  $\Delta L/L \approx 1.17 \cdot 10^{-4}$  и соответственно скачок объема элементарной ячейки  $\Delta V/V \approx 3.5 \cdot 10^{-4}$ . Для сравнения на рис. 4 мы привели также значения теплового расширения, рассчитанные по параметрам элементарной ячейки  $GdBaCo_2O_{5.5}$ , которые были определены в экспериментах по дифракции синхротронного излучения на порошках при различных температурах [10]. Как видно из рисунка, в области регулярного поведения вдали от перехода металл–изолятор наши дилатометрические результаты и данные работы [10] хорошо совпадают. Величина скачка объема при  $T_{MI}$ , как и его ширина, несколько различается, но остается в разумном согласии, если учесть возможные различия в содержании кислорода в образцах и разные методы измерения.

Более наглядно особенности теплового расширения видны из рис. 5, где показаны значения коэффициента линейного расширения  $\alpha(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$  в зависимости от температуры. Помимо ярко выраженного пика, дости-

гающего величины более  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , на кривой коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  наблюдаются две слабо выраженные, но надежно регистрируемые аномалии при  $T_C \approx 279$  К и  $T_N \approx 250$  К. На вставке к рис. 5 показана температурная зависимость коэффициента линейного расширения в увеличенном масштабе. Аномалии проявляются как скачки (или асимметричные пики) коэффициента теплового расширения, относительные величины которых составляют соответственно 4 и 3% от регулярных значений  $\alpha(T)$  и менее 1% от пиковых значений  $\alpha$  при переходе металл–изолятор.

Таким образом, тепловое расширение  $GdBaCo_2O_{5.5}$  демонстрирует три аномалии: значительный скачок объема при переходе металл–изолятор, и две приблизительно на два порядка более слабые особенности при ферромагнитном и антиферромагнитном упорядочениях. Прежде чем делать выводы о возможном местоположении спинового перехода, необходимо оценить, какого масштаба изменения объема ячейки следует ожидать при изменениях спинового состояния ионов. В работах [17,18] были проведены подробные исследования структурных параметров соединения  $LaCoO_3$ , которое не только является модельной системой для спиновых переходов, но и структурно очень близко к исследуемому нами  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . В соединении  $LaCoO_3$  при низких температурах ионы  $Co^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии и шесть  $d$ -электронов полностью заполняют  $t_{2g}$ -орбитали. По мере повышения температуры происходит постепенный переход электронов на  $e_g$ -орбитали с соответствующим изменением спинового состояния на промежуточное или высокоспиновое [17,18]. Изме-



**Рис. 5.** Коэффициент линейного расширения  $GdBaCo_2O_{5.5}$  в зависимости от температуры. Помимо резкого пика при  $T_{MI} \approx 362-363$  К наблюдаются слабые особенности при  $T_C \approx 279$  К и  $T_N \approx 250$  К (кривая в увеличенном масштабе показана на вставке).

нение спинового состояния происходит не ступенчато в виде термодинамического фазового перехода, а растянуто на большой интервал температур с наиболее быстрыми изменениями, происходящими в области 50–100 К. Одновременно со спиновым переходом наблюдается аномальное расширение решетки, которое в простейших терминах объясняется увеличением ионного радиуса  $\text{Co}^{3+}$  при переходе электронов с  $t_{2g}$ - на  $e_g$ -орбитали [17,18]. Действительно, в случае октаэдрического кислородного окружения ионов кобальта в  $\text{LaCoO}_3$  (и в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ) минимальную энергию имеют три  $t_{2g}$ -орбитали, ориентированные по диагоналям основных кристаллографических плоскостей, т. е. в направлениях между отрицательно заряженными ионами кислорода. В свою очередь орбитали  $e_g$  направлены непосредственно в направлении ионов  $\text{O}^{2-}$ , и при их заполнении кулоновское отталкивание должно увеличивать расстояния между ионами кобальта и кислорода. Экспериментально наблюдаемый аномальный вклад в тепловое расширение  $\text{LaCoO}_3$ , связанный со спиновым переходом, имеет вид пика, растянутого на 100–200 К, с максимумом, достигающим  $\Delta\alpha \sim (3.5-4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , в окрестности  $T \sim 50 \text{ K}$  [17,18]. Таким образом, полное изменение линейного размера ячейки в  $\text{LaCoO}_3$ , вызванное спиновым переходом, имеет масштаб десятых долей процента.

По аналогии с  $\text{LaCoO}_3$  значительных изменений размеров ячейки можно было бы ожидать и при спиновом переходе в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . Даже с учетом того, что ионы кобальта в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  имеют два типа окружения и в определенном температурном интервале спиновый переход может происходить лишь для половины ионов, ожидаемый масштаб расширения решетки должен составлять  $\sim 0.1\%$ . Это сразу исключает возможности спиновых переходов в окрестности ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочений с  $T_C \approx 279 \text{ K}$  и  $T_N \approx 250 \text{ K}$ , поскольку там расширение не превышает  $\sim 0.001\%$ . Для объяснения слабых аномалий при антиферромагнитном и ферромагнитном переходах достаточно вспомнить об обычных решеточных эффектах в магнитных материалах, связанных с зависимостью обменного взаимодействия локализованных моментов от размеров элементарной ячейки [22]. Следовательно, если в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  действительно имеет место фазовый переход с изменением спинового состояния, то он может происходить только при температуре  $T_{MI}$ , где наблюдаются скачкообразные изменения как проводимости (рис. 2) и объема элементарной ячейки (рис. 4), так и магнитной восприимчивости [6,8,9–12].

На первый взгляд, наблюдающееся расширение решетки при  $T_{MI}$  (рис. 4) все же значительно меньше  $\Delta L/L \sim 10^{-3}$ , ожидаемого нами по аналогии с  $\text{LaCoO}_3$ . Следует отметить, однако, что переход при  $T_{MI}$  в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  является переходом изолятор–металл, т. е. связан с делокализацией электронов, при которой, как отмечалось в [14], практически всегда происходит сжатие решетки. Уменьшение объема решетки

при делокализации электронов (например, при переходах Мотта) также обычно имеет масштаб порядка одной или нескольких десятых процента. Наблюдаемое в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  увеличение объема говорит о наложении двух физических воздействий: расширения решетки из-за спинового перехода и ее сжатия из-за электронной делокализации. В результате экспериментально наблюдается уменьшенный разностный эффект. Эта картина может объяснить также наблюдение как скачкообразного увеличения, так и уменьшения объема ячейки при переходе изолятор–металл в изоструктурных соединениях  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$  с другими редкоземельными элементами  $R$  [13,14].

Наиболее важный вывод, следующий из приведенных дилатометрических данных, состоит в том, что если скачкообразное изменение спинового состояния в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  имеет место, то происходит оно может лишь совместно с переходом изолятор–металл при  $T_{MI} \approx 360-365 \text{ K}$ , а не совместно с магнитными переходами при более низкой температуре. Таким образом, подтверждается представление о связи перехода металл–изолятор с изменением спинового состояния ионов кобальта [6,10–12]. В свою очередь модели магнитных структур и спиновых переходов, предложенные на основе данных нейтронного и мюонного рассеяния в работах [15,16] и предполагающие иные последовательности спиновых превращений, плохо согласуются не только с макроскопическими магнитными свойствами [12], но и с представленными данными по аномальному термическому расширению. Очевидно, для окончательных выводов об эволюции магнитных состояний в катионупорядоченных кобальтатах  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$  требуются дополнительные микроскопические исследования на образцах с прецизионно заданной кислородной стехиометрией.

## 4. Заключение

Проведенные исследования электропроводности и коэффициента температурного расширения керамического образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  подтвердили заметное увеличение объема элементарной ячейки при переходе из диэлектрического в металлическое состояние при  $T_{MI} \approx 360-365 \text{ K}$ . Аномалии теплового расширения, обнаруженные также в точках магнитных фазовых переходов  $T_N$  и  $T_C$ , имеют масштаб структурных изменений приблизительно на два порядка меньше, чем при  $T_{MI}$ . Поскольку переход иона  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового в промежуточное или высокоспиновое состояние предполагает значительное изменение расстояний до окружающих его ионов кислорода, полученные данные подтверждают связь перехода металл–изолятор со скачкообразным изменением спинового состояния ионов кобальта и исключают возможность таких переходов при более низких температурах. Наиболее вероятной причиной превращения изолятор–металл в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , таким образом,

являются перераспределение электронов по орбитальям на ионах  $Co^{3+}$ , находящихся в октаэдрических позициях, и их переход из низкоспинового в промежуточное или высокоспиновое состояние [10–12].

## Список литературы

- [1] K. Yamada, M. Matsuda, Y. Endoh, B. Keimer, R.J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **39**, 2336 (1989).
- [2] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki. *Nature* **422**, 53 (2003).
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B* **56**, R 12 685 (1997).
- [4] M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054 707 (2006).
- [5] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [6] C. Matrin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
- [7] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998); *Phys. Rev. B* **58**, 2418 (1998).
- [8] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **61**, R 13 325 (2000).
- [9] S. Roy, M. Khan, Y.Q. Guo, J. Craig, N. Ali. *Phys. Rev. B* **65**, 064 437 (2002).
- [10] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 180 405(R) (2002).
- [11] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 227 201 (2003).
- [12] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134 414 (2005).
- [13] C. Frontera, J.L. Garsía-Muñoz, A.E. Carrillo, M.A.G. Aranda, I. Margiolaki, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **74**, 054 406 (2006).
- [14] E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin. *Phys. Rev. B* **73**, 113 105 (2006).
- [15] V.P. Plakhty, Yu.P. Chermenkov, S.N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E.V. Moskvina, S.V. Gavrilov. *Phys. Rev. B* **71**, 214 407 (2005).
- [16] H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu.G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A.A. Gusev, K.V. Lamonova, P. Lemmens, H.-H. Klauss. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 017 601 (2008).
- [17] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **66**, 020 402 (2002).
- [18] J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **71**, 014 443 (2005).
- [19] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091 910 (2005).
- [20] К.Р. Жданов, Е.Б. Амитин, Р.К. Жданов. *Вестн. НГУ. Сер. Физика* **3**, 64 (2008).
- [21] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел. Наука, М.* (1974). 294 с.
- [22] E. Callen, H.B. Callen. *Phys. Rev.* **139**, A 455 (1965).