Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

На правах рукописи

# СИКОЛЕНКО ВАДИМ ВИТАЛЬЕВИЧ

# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ: КОМПЛЕМЕНТАРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОННОГО И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЙ И µSR

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> Ростов-на-Дону 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» (БФУ им. И.Канта).

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Чернышов Дмитрий Юрьевич (Европейский центр синхротронных исследований ESRF, Гренобль, Франция, ведущий научный сотрудник)

> доктор физико-математических наук Власенко Валерий Григорьевич (НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, главный научный сотрудник)

> доктор физико-математических наук Курбаков Иванович (Федеральное Александр государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики» научно-исследовательского центра «Курчатовский Институт», руководитель отделения нейтронных исследований)

Защита диссертации состоится **26 января 2022** года в **15**<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ЮФУ01.01 по физико-математическим наукам (*специальность* **01.04.15**) при Южном федеральном университете по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова,178/24, МИИ ИМ, конференц-зал на 5-ом этаже.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ им. Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <u>https://hub.sfedu.ru/diss/show/1295070/</u>

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2021 года

Отзыв на автореферат (в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: <u>344090, г.Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24, МИИ ИМ</u>, а также в формате .*pdf* – на e-mail: podkovyrina@sfedu.ru

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ 01.01, к.ф.-м.н.

Jogh

Ю.С. Подковырина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование взаимного влияния структуры и физических свойств материалов остаётся одной из основных задач и фундаментальных проблем физики. Это связано, прежде всего, с поиском новых функциональных материалов, обладающих заранее заданными свойствами в электронике, катализе, вычислительной технике, спинтронике. Создание таких материалов требует знания механизмов, формирующих структуру, влияния внешних воздействий на физические свойства. Важно, что при подходах к решению этой задачи, наблюдается очень тесная связь теории и эксперимента, поскольку предлагаемые модели, как правило, могут быть количественно проверены в экспериментах различных типов. Проведённые исследования показали, что если в случае правильных кристаллических структур согласие теории и эксперимента может быть достигнуто на удовлетворительном уровне, то при появлении в регулярной структуре каких-либо типов искажений (локальных неоднородностей, фазового расслоения, кластеров и т.д.) ситуация резко усложняется. Более того, сложность возникающих задач требует более комплексного подхода, чем ранее. А именно, актуальным становится анализ информации, получаемой с помощью набора экспериментальных методов, позволяющих взглянуть на проблему с разных сторон.

Традиционным прецизионным методом исследования кристаллической и магнитной структуры является дифракция тепловых нейтронов и рентгеновская дифракция на источниках синхротронного излучения. Совместное использование этих методов позволяет точно определить отклик системы на изменение внешних условий: температуры, магнитного поля, давления, допирования. Но для того, чтобы комплексно оценить воздействие внешних факторов на разных уровнях пространственного масштабирования вплоть до десятков и единиц нанометров и времени, необходимо дополнительно использовать комплементарные спектроскопические методы. В представленной работе показано, что применение методов EXAFS, XANES, XMCD, базирующихся на синхротронном излучении, а также µSR позволят дальше продвинуться в направлении понимания природы микроскопических механизмов, стабильности того или иного спинового состояния в системах с сильными электронными корреляциями f-d и d-р электронов, их изменения в зависимости от изменения внешних условий, оценки структурных эффектов вплоть до наноразмеров.

**Цель диссертационной работы.** Цель работы – разработка и применение комплексного подхода к исследованию систем с сильными корреляциями f-d и d-p электронов на основе использования комплементарных экспериментальных методов. Под этим подразумевается проведение экспериментов с использованием дифракции нейтронов и синхротронного излучения, спектроскопии положительных мюонов (µSR) и локальных методов анализа

(EXAFS, XMCD) с последующим совместным анализом полученной информации с точки зрения связи структуры кристаллов с магнитными свойствами вышеуказанных систем для установления механизмов обменного взаимодействия.

**Объекты исследований, научная и практическая значимость.** В качестве объектов для изучения структурных и магнитных эффектов в системах с сильной d-р корреляцией были выбраны сложные допированные оксиды кобальта. Данный класс соединений в настоящее время вызывает очень большой интерес со стороны исследователей разных стран. Этот интерес обусловлен необычным сочетанием магнитных и транспортных свойств этих соединений:

*– магнитосопротивление* (свойства кобальтитов во многом схожи с манганитами, в которых был открыт эффект "гигантского магнитосопротивления");

– высокая ионная проводимость, впервые открытая в соединениях  $Ln_{1-x}M_xCoO_3$ , где Ln - лантаноид, M = La, Ca, Sr;

*сверхпроводимость* (сверхпроводящие свойства были обнаружены в соединении Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> · 1.3H<sub>2</sub>O, при этом сверхпроводящие свойства весьма близки к таковым, наблюдавшимся в купратах).

Необычные физические свойства допированных кобальтитов делают их весьма перспективными для потенциального использования в качестве новых электродных материалов к топливным ячейкам, кислородным мембранам и катализаторам химических реакций для утилизации вредных отходов производства, слоистые кислород-дефицитные комплексные оксиды кобальта могут найти применение в устройствах магнитной записи. Необходимо знание закономерностей изменения свойств в зависимости от природы лантаноида при оптимальном содержании кислорода, разработка оптимальных режимов приготовления однофазных образцов высокого качества, методов управления кислородной стехиометрией образца, зависимости магнитной и кристаллической структур от степени нестехиометрии по кислороду, что позволит достичь прогресса в разработке материалов и технологий, практичных, недорогих и эффективных, для использования в современных топливных элементах на основе твердых оксидов.

В качестве объектов для изучения структурно-магнитных эффектов в системах с сильной f-d корреляцией были выбраны тройные урановые интерметаллиды. Такие соединения активно исследуются вследствие большого разнообразия электронного основного состояния. Этот большой класс соединений, как правило, кристаллизуются в объёмно-центрированную тетрагональную структуру и является идеальным объектом для исследования различных аспектов f-магнетизма. Практически такие соединения являются перспективными материалами для разработок в области технической сверхпроводимости.

4

Научная новизна. Все представленные в диссертации данные получены впервые:

– Впервые обнаружена аномальная температурная зависимость тепловых параметров атомов в соединении LaCoO<sub>3</sub>, сформулирована модель, проясняющая природу этого явления;

 Впервые обнаружено, что при допировании LaCoO<sub>3</sub> двухвалентными ионами стронция и бария происходит магнитное разделение фаз путём локальной кластеризации на ферромагнитные кластеры наноразмеров в основной парамагнитной матрице;

– Впервые обнаружен эффект макроскопического фазового расслоения в кубическом кобальтите La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub> при понижении температуры ниже 150 К;

– Впервые обнаружен эффект индуцирования ферромагнетизма и подавление антиферромагнитного упорядочения при воздействии высокого внешнего давления на кубический кислород-дефицитный кобальтит La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub>;

 Впервые обнаружен эффект полного подавления магнетизма приложенным внешним давлением в орторомбических слоистых кобальтитах Sr<sub>2</sub>CaYCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub>;

 Впервые экспериментально обнаружена корреляция магнитных свойств тройных урановых интерметаллических соединений от структурных искажений, вызванных малой степенью допирования железом;

– Впервые представлена модель магнитного взаимодействия в тройных урановых интерметаллидах модифицированного непрямого обменного взаимодействия РККИ типа;

– Впервые экспериментально найдена зависимость упорядочения ближнего и дальнего порядков тройных урановых интерметаллидов от температуры и давления.

#### Научные положения, выносимые на защиту:

1. Комплексное применение нейтронной дифракции на монокристаллах и порошках с синхротронными методами XMCD, EXAFS и дифракции для исследования сложного оксида LaCoO<sub>3</sub> позволило показать, что:

— спиновый переход в ионах Co<sup>3+</sup> и переход металл-диэлектрик в кобальтите LaCoO<sub>3</sub> объясняется моделью кроссовера поверхностного высокоспинового состояния в сильно гибридизированное промежуточноспиновое состояние при низких температурах, при этом кобальт, локализованный во внутренней части кристаллитов, остаётся в низкоспиновом состоянии, при высоких температурах моделью частичного спинового перехода из конфигурации с преимущественным промежуточноспиновым состоянием в конфигурацию с преобладающим высокоспиновым состоянием;

— В LaCoO<sub>3</sub> присутствует поверхностный антиферромагнетизм из-за присутствия ионов кобальта в высокоспиновом состоянии в приповерхностном слое. Процесс стабилизации или дестабилизации промежуточноспинового ионного состояния имеет коллективный

многоатомный характер, прямое возбуждение из низкоспинового состояния в промежуточноспиновое не реализуется. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к росту вклада спинового перехода ионов кобальта из высокоспинового состояния в сильно гибридизированное промежуточноспиновое состояние и является причиной аномальной температурной зависимости расстояния Со-О в экспериментах EXAFS и дифракции.

2. Совместное использование нейтронного рассеяния и µSR метода показало:

— При допировании LaCoO<sub>3</sub> ионами стронция и бария образуются кластеры размером от десятков нанометров с пониженным содержанием допируемого элемента, в которых  $Co^{3+}$  находится преимущественно с низкоспиновом состоянии, и кластерами с повышенным содержанием допируемого элемента, в которых  $Co^{3+}$  находятся в LS/IS состоянии и окружены ионами  $Co^{4+}$ ;

— внешние факторы, увеличивающие в кобальтитах длину связи Со-О приводят к стабилизации Со<sup>3+</sup> в промежуточноспиновом IS спиновом состоянии, а факторы, уменьшающие длину связи Со-О, приводят к стабилизации Со<sup>3+</sup> в низкоспиновом LS состоянии;

 в допированных кобальтитах увеличение радиуса допирующего катиона приводит к увеличению температуры магнитного фазового перехода;

— в допированных кобальтитах увеличение угла связи Co-O-Co также приводит к увеличению температуры магнитного фазового перехода.

3. Комплементарными методами нейтронной и синхротронной дифакции показано, что:

— в кислород-дефицитном кубическом La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub> при понижении температуры происходит макроскопическое фазовое расслоение на ферромагнитную кислород-обогащённую фазу и антиферромагнитную кислород-обеднённую фазы с объёмным соотношением 2:1;

— в кислород-дефицитных допированных кобальтитах больший объём элементарной ячейки стабилизирует высокоспиновое состояние ионов Co<sup>3+</sup> и способствует антиферромагнитному упорядочению;

— приложенное внешнее давление индуцирует в La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub> переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению, связанный с кроссовером спинового состояния кобальта из смешанного HS/IS в IS/LS спиновые состояния.

4. На основе совместного использования методов нейтронного рассеяния и синхротронных методов показано, что отрицательный и положительный типы магнитных взаимодействий связаны с суперобменом неспаренных d-электронов кобальта через ионы

кислорода. Роль двойных обменных взаимодействий не является критической для ферромагнетизма в кобальтитах.

5. В результате комплексных исследований урансодержащих тройных интерметаллических соединений комплементарными ядерными методами µSR и нейтронного рассеяния установлено, что слабое допирование 1% ионами железа вызывает структурные изменения, радикально меняющие магнитную структуру UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, объяснены противоречия в определении магнитного упорядочения другими методами, исследована эволюция магнитного упорядочения другими методами, исследована эволюция магнитного упорядочения дальнего порядков в зависимости от температуры, допирования и внешнего давления. На основе полученных экспериментальных данных представлена модель магнитного взаимодействия в исследуемых соединениях модифицированного непрямого обменного взаимодействия РККИ типа.

Личный вклад автора. Определение цели, формулировка научных задач, измерения, обработка и анализ экспериментальных данных осуществлялись лично автором. Результаты, изложенные в диссертации, получены автором в кооперации с учёными БФУ, ОИЯИ, МГУ, Научно-практического центра по материаловедению Белорусской академии наук, Института Пауля Шеррера (Швейцария), Института Лауэ Ланжевена (Франция), Европейского центра синхротронных исследований (Франция), Берлинского Гельмгольц Центра (Германия), DESY (Германия), Лаборатории Леона Бриллюэна (Франция). На разных этапах работы в неё были тесно вовлечены А.М.Балагуров, Д.П.Козленко, В.В.Ефимов (ОИЯИ), В.Помякушин, Е.Помякушина, А.Schenk (PSI), В.Грибанов (МГУ), И.О.Троянчук, Д.В.Карпинский (НПЦ материаловедения), Д.Ю.Новосёлов (ИФМ УрО РАН), А.П.Сазонов (ESS Lund), М.Фейгенсон (Forschungszentrum Jülich). Исследования по теме диссертации были поддержаны грантами РФФИ 06-02-81038, 08-02-90053, 11-02-01274, 13-02-90503, 14-32-50010, 15-32-50378, 16-32-50025, а также грантами ОИЯИ-БРФФИ Ф16Д-008 и Ф14Д-001. Руководителем всех грантов был автор диссертации.

**Апробация работы.** Результаты представленной работы были представлены на международных и российских конференциях:

— Европейский кристаллографический конгресс (ЕСМ) (1997 г. и 2009 г.);

— Международная конференция по сильнокоррелированным электронным системам (SCES) в (2011 г. и 2017 г.);

— Российская конференция по нейтронным и синхротронным методам исследований (РСНЭ) в (2005 г. и 2011 г.);

— Европейская конференция по рассеянию нейтронов (ECNS) (1996 г., 1998 г., 2003 г., 2007 г., 2015 г. и 2019 г.);

7

- Международная конференция по рассеянию нейтронов (ICNS) (2001 г.);
- Европейская конференция по порошковой дифракции (EPDIC) (2012 г., 2014 г., 2016 г.);
- Международный кристаллографический конгресс (ICM) (2006 г.);
- Международная конференция по µSR (MUSR) (2005 г.);
- Международная конференция по методу EXAFS (XAFS)(2015 г.);

Также результаты многократно докладывались на рабочих семинарах в БФУ (Калининград), ЛНФ ОИЯИ (Дубна), ДЕЗИ (Гамбург), ГЦБ (Берлин), ПШИ (Виллиген)

Публикации по теме диссертации. Результаты работ изложены в 25 отечественных и международных реферируемых изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science, список которых приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 242 страницах, включая 110 рисунков, 16 таблиц и 175 наименований литературы.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** даётся краткий обзор проблематики, связанной с комплементарными структурными методами исследования сильно-коррелированных электронных систем, обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются её цели и задачи, новизна, практическая значимость, научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Микроскопические методы структурных исследований сильнокоррелированных систем посвящена обзору комплементарных ядерных методов исследования структуры и магнитного упорядочения.

В исследованиях атомной структуры классическими методами являются дифракция нейтронов и дифракция рентгеновского излучения. Базируясь на общих принципах, каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки:

 нелинейная зависимость амплитуды рассеяния нейтронов от атомного элемента и изотопа позволяет хорошо отделить вклады от тяжёлых и лёгких элементов;

– высокая проникающая способность нейтронов по сравнению с рентгеновским излучением позволяет лучше исследовать объёмные эффекты, а также намного шире использовать разнообразное оборудование окружения образца, такое как криостаты, магниты, печки, камеры давления и т.д. Это имеет особое значение для исследований в областях фазовых переходов, где поверхностные эффекты сильно отличаются от объёмных. Сильные нейтронные абсорберы (бор, гадолиний, кадмий) могут быть при этом очень эффективно использованы в качестве защиты и экранирования оборудования.

 – большой размер нейтронных пучков позволяет полностью собрать данные со всего объёмы исследуемого объекта.

 – систематические эффекты, такие как поглощение или преимущественная ориентация играют в нейтронном рассеянии намного меньшую роль, чем в рентгеновском.

– в нейтронном рассеянии можно реализовать времяпролётную дифрактометрию (TOF), что даёт нам ещё ряд дополнительных преимуществ: весь дифракционный спектр снимается при фиксированном угле рассеяния, что даёт нам очень высокую точность, а также позволяет использовать специфичное оборудование с фиксированными окнами. В TOF дифрактометрах реализуется намного более "плоская" зависимость ширин дифракционных пиков от вектора рассеяния, что позволяет проводит анализ зависимости ширин пиков от внутренних напряжений, деформаций и доменной структуры. Использование наборов детекторов позволяет покрыть в одном эксперименте широкий d-диапазон, что позволяет точнее рассчитать фазовый состав в ритвельдовском анализе.

Источники рентгеновского излучения, базирующиеся на синхротронном излучении, имеют свои преимущества. Прежде всего, это высокая интенсивность пучков. Это позволяет использовать образцы наноразмеров, что особенно важно при исследовании монокристаллов, где зачастую практически невозможно вырастить кристалл размеров, достаточных для нейтронографических исследований. Малые размеры образца позволяют также получать спектры с намного большим пространственным разрешением по сравнению с нейтронной дифракцией. Высокая интенсивность также позволяет резко сократить время измерений нейтроннограмм, а также использовать окружение образца меньших размеров и больших диапазонов приложенных величин. Это особенно актуально для камер высокого давления. Дифракция рентгеновских лучей также может эффективно использоваться для соединений, содержащих атомы, сильно поглощающих нейтроны: кадмий, гадолиний. европий, самарий, бор, где применение нейтронного рассеяния затруднено или вовсе невозможно.

Ещё один мощный метод структурных исследований, позволяющих определить локальную атомную структуру поглощающих центров, базирующийся на источниках СИ - метод рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS/ XANES, который позволяет получать информацию, дополняющую результаты дифракционных методов. Основными особенностями EXAFS являются:

 избирательность по типу химического элемента, позволяющая получать информацию о парных и многоатомных функциях распределения для локального окружения каждого из элементов исследуемого образца;

9

 – чувствительность к парциальным плотностям свободных состояний вблизи уровня Ферми;

высокая концентрационная чувствительность (до 10 ppm) и малый требуемый объём образца (до миллиграмм);

- малое время записи спектра (от миллисекунд до получаса).

При проникновении нейтрона в среду магнитное дипольное взаимодействие возникает между магнитным моментом нейтрона и магнитным моментом атома, складывающимся из спиновых и орбитальных моментов электронов атомных оболочек. Таким образом, нейтронная дифракция является мощным средством исследования магнитной структуры, что недоступно методом дифракции рентгеновского излучения. Амплитуда магнитного рассеяния близка к амплитуде ядерного рассеяния, что даёт нам возможность одновременно изучать как атомную, так и магнитную структуру исследуемого объекта. Для неполяризованного пучка нейтронов интенсивность пика пропорциональна сумме магнитного и ядерного вклада.

При расчётах магнитной структуры из данных нейтронной дифракции обычно пренебрегают орбитальной компонентой магнитного момента и учитывают только спиновую. Комплементарный нейтронной дифракции синхротронный метод XMCD позволяет разделить орбитальный и спиновый вклад в магнитный момент атома. Если в исследуемом объекте магнитные моменты атомов ориентированы (например, в ферромагнетиках или парамагнетиках, помещённых во внешнее магнитное поле), то в XANES спектрах появляется зависимость коэффициента поглощения от взаимной ориентации направления поляризации синхротронного излучения и направления магнитного поля образца. Это позволяет экспериментально находить магнитные моменты и выделять в них спиновую и орбитальную составляющие. Данный метод обладает значительными ограничениями. в частности, он применим только для ряда элементов: 3d металлов (железо, кобальт, никель, марганец), лантаноидов и актиноидов. В диссертационной работе приводятся результаты XMCD исследованиях на K и  $L_{2,3}$  краях кобальта.

Ещё один мощный метод исследования магнитного упорядочения в кристаллах - метод спиновой релаксации μSR – (muon spin rotation/relaxation/resonance). μSR техника является локальным методом и может предоставить комплементарную информацию, поскольку позволяет нам определить локальное магнитное полк в кристаллической решётке, которое напрямую зависит от реальных магнитных моментов атомов. Кроме того, в μSR эксперименте атомные магнитные моменты измеряются с очень высокой точностью по сравнению с магнитной нейтронной дифракцией, потому что μSR метод очень чувствителен с малым изменениям локальной магнитной конфигурации, в пределах 0.01 μ<sub>B</sub> на атом, что значительно превышает точной дифракции нейтронов. Необходимо также заметить, что магнитная

10

нейтронная дифракция даёт нам информацию сразу о объёмной доле магнитного упорядочения и величине магнитного момента, а метод µSR может определять эти два параметра независимо, что позволяет нам зафиксировать с большой точностью потенциальное присутствие дополнительных фаз, например, спинового стекла.

Глава 2. Экспериментальные исследования допированных тройных урановых интерметаллидов методом нейтронной дифракции и µSR. В Главе 2 описаны результатов экспериментов по исследованию структуры и магнитного упорядочения тройных урановых интерметаллидов U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> c x = 0; 0.01, 0.02, а также изоструктурных соединений  $U(Ni_xCu_{1-x})_2Si_2$ . Тройные интерметаллические соединения типа  $MT_2X_2$  (где M = U или Ce, T интерметаллид, X - Ge или Si ) активно исследуются из-за большого разнообразия электронного основного состояния. В этих соединениях магнитный момент - если он присутствует - обнаруживается только на f-атомах, но не на переходных металлах. Поскольку все соединения кристаллизуются в изоструктурную объемно-центрированную тетрагональную структуру типа ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> с пространственной группой I4/mmm, то они являются идеальным объектом для исследования различных аспектов f- магнетизма. Для допированного образца U(Pd<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> было обнаружено, что основные свойства кристаллической и магнитной структуры остаются такими же, как и для UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Дифракционные спектры обоих соединений содержат интенсивные магнитные пики, окружённые магнитными сателлитами высокого порядка, чьё количество и позиция определяются модуляционной функцией Фурье преобразования и периодом модуляции. При низких температурах были обнаружены магнитные сателлиты только первого и третьего порядков. Это означает, что магнитная структура может быть описана как продольная волна спиновой плотности (LSDW) с квадратной модуляцией, определяемой вектором распространения  $k = (0; 0; k_z)$ , где  $k_z = 0.75$ 

В температурном диапазоне от 1.4 до 65К для образца  $U(Pd_{0.99}Fe_{0.01})_2Ge_2$  вектор распространения остаётся соразмерным и неизменным равным 0.75, а интенсивности гармоник высокого порядка остаются постоянными. При температуре от 65 К до 90 К магнитная структура плавно меняется от квадратно модулированной до синусоидально модулированной, при этом интенсивность гармоник третьего порядка быстро уменьшается, но вектор распространения остаётся неизменным  $k_z = 0.75$  (см Рис. 4). При температуре, превышающей 90 К величина  $k_z$  начинается уменьшаться до 0.72 при температуре 130 К, в то время как модуляция остаётся чисто синусоидальной при температуре выше 95 К. Основные магнитные сателлиты 1 0 1<sup>-</sup> и 1 0 1<sup>+</sup> исчезают при температуре от 130 К до 140 К.

Сравнение нейтронных данных для недопированного UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> и допированного 1% железа образца показывает, что область квадратно-модулированной LSDW структуры при низких температурах расширяется от 50 до 65 K, а температурная область соразмерной LSDW

также расширяется от 80 К для UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> до 90К для U(Pd<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Переходная область, в которой квадратная модуляция трансформируется в синусоидальную для недопированного образца 50 - 90 К сужается до 65 - 90 К в случае образца, содержащего железо. Таким образом, в целом магнитная структура этих двух соединений совпадает с точность. до интервалов существования различных фаз.

В общем виде, магнитный момент модулированной магнитной структуры может быть описан как

$$m(x) = \sum_{n} M_{n} \sin(nkx + n\varphi)$$
(1)

где M<sub>n</sub> - соответствующая Фурье-компонента.

Принимая во внимание тот факт, что квадратная модуляция трансформируется впоследствии в синусоидальную, то в соразмерном диапазоне мы можем описать структуру как сосуществование двух магнитных моментов m<sub>1</sub> и m<sub>2</sub>, чередующихся как + m<sub>1</sub>, - m<sub>2</sub>, - m<sub>2</sub>

Принимая во внимание граничные условия, магнитный момент системы может быть описан как:

$\mathbf{m}_1 = \mathbf{M}_1 \sin \Phi - \mathbf{M}_3 \cos \Phi$	(2)
$m_2 = M_1 \cos \Phi + M_3 \sin \Phi$	(3)

где  $M_1$  и  $M_3$  - соответствующие Фурье компоненты, напрямую связанные с интенсивностями сателлитов первого и третьего порядка, а  $\Phi = 2\pi kc$ , (k - магнитный волновой вектор).

Для образца U(Pd<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> для температуры T = 1.4 К расчётные величины  $M_1 = 3.19(6) \mu_B$  и  $M_3 = 1.60(8) \mu_B$ . [A1, A2]

Таким образом, для допированного образца величины моментов  $M_1$  и  $M_2$  немного выше, чем соответствующие величины чистого UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, в котором  $M_1 = 3.04(6)$  µ<sub>B</sub> и  $M_3 = 1.15(8)$  µ<sub>B</sub>. Сложное поведение магнитных моментов урана наблюдается в температурном диапазоне от 65 до 90 К, где происходит трансформация квадратной модуляции LSDW в синусоидальную. В соответствии с нашими нейтронографическими данными, магнитная структура соединения U(Pd<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> при температуре T < 65 К представляет собой простой антиферромагнетик (AF) с вектором распространения  $\kappa = c^*$ . Магнитные моменты ионов урана параллельны оси с и магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллической. Единственная разница заключается в том, что объемно-центрированная симметрия не реализуется для магнитной ячейки, магнитные моменты в позициях (0, 0, 0) и (1/2, 1/2, 1/2) направлены противоположно друг другу, и поэтому в дифрактограмме при низкой температуре появляются магнитные пики h + k + 1  $\neq$  2n. Итак, суммируем данные, полученные нейтронной дифракцией. Структура UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> изменяется резко даже при очень малом допировании железом. При допировании 1% железа магнитная структура остаётся в целом такой же, но температуры следующий переходов изменяются:

- температура, при которой квадратно-модулированная структура искажается;

– температура трансформации соразмерной LSDW в несоразмерную сдвигается в область более высоких температур с 50 К до 65 К.

При дальнейшем допировании ещё 1% железа квадратно-модулированная LSDW ( $k_z =$ 3/4) при низкой температуре трансформируется в простую антиферромагнитную структуру AF  $(k_z = 1)$ . При высоких температурах магнитный переход от соразмерной в несоразмерную фазу в чистом и допированном 1% железа образцах сопровождается резком изменением вектора распространения k<sub>z</sub>, в то время, как в образце с 2% железа kz плавно меняется в температурной области 65 - 135 К. Температурная зависимость вектора распространения для  $U(Pd_{0.98}Fe_{0.02})_2Ge_2$  не демонстрирует аномалий при переходе через соразмерную величину k<sub>z</sub> = 3/4 при температуре T = 93 К. Однако аномалии в поведении магнитного момента урана при T = 93 К и в магнитной восприимчивости являются признаками магнитного перехода в этой точке. Чтобы связать результаты нейтронной дифракции и магнитных измерений можно использовать предположение о мультифазном магнитном состоянии в  $U(Pd_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$  при температурах ниже температуры Нееля. Сосуществование и соревнование различных фаз может привести к фрустрациям магнитного упорядочения, что может привести к появлению спин-стекольной и ферромагнитной (FM) фаз, как это наблюдалось в магнитных измерениях. Примеси железа повышают фрустрации, изменяют магнитную анизотропию и сильно изменяют магнитные свойства UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Можно также предположить, что развитие магнитных фаз в U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> зависит от температурной зависимости энергии анизотропии. Но нейтронные данные не показали присутствия ни спинового стекла, ни ферромагнитной фазы, поэтому для прояснения ситуации необходимо было провести µSR эксперименты. [А3]

В общем случае для модулированной структуры с рациональным значением вектора распространения k магнитный момент конкретного атома не может быть определён из данных дифракции неполяризованных нейтронов. В нашем случае, для синусоидально модулированной LSDW величина магнитного момента

$$m(z_i) = \mu_0 \cos(2\pi k z_i + \varphi) \tag{4}$$

где  $z_i$  - координата атома урана вдоль оси с. Из дифракционных данных мы можем определить амплитуду модуляции  $\mu_0$  и вектор распространения k, но величина начальной фазы модуляции  $\phi$  не оказывает влияния на интенсивность и положение брэгговских магнитных пиков и, следовательно, не может быть вычислена. Если же в структуре присутствует несколько различных векторов распространения k, то расчёт магнитных моментов и структуры

становится ещё более затруднённым. Очевидно, что реальные величины магнитных моментов атомов, локализованных в магнитной элементарной ячейке, зависят от начальной фазы о и обычно, при расчёте данных нейтронной дифракции её фиксируют некоторой приемлемой константой. μSR техника является локальным методом и может предоставить комплементарную информацию, поскольку позволяет нам определить локальное магнитное полк в кристаллической решётке, которое напрямую зависит от реальных магнитных моментов атомов. Кроме того, в µSR эксперименте атомные магнитные моменты измеряются с очень высокой точностью по сравнению с магнитной нейтронной дифракцией, потому что µSR метод очень чувствителен с малым изменениям локальной магнитной конфигурации, в пределах 0.01 на атом. Необходимо также заметить, что магнитная нейтронная дифракция даёт нам  $\mu_{\rm B}$ информацию сразу о объёмной доле магнитного упорядочения и величине магнитного момента, а метод µSR может определять эти два параметра независимо, что позволяет нам зафиксировать с большой точностью потенциальное присутствие дополнительных фаз, например, спинового стекла.

Одно-компонентная прецессия с частотой F = 35.07(4) МНz при температуре 15 К наблюдалась для ZF- $\mu$ SR ( $\mu$ SR в нулевом внешнем магнитном поле) эксперименте для образца U(Pd<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, в образце с x = 0.01 в температурном диапазоне 100 K < T < 140 K наблюдалась только одна осциллирующая компонента, а при температуре ниже 95 К мюон прецессировал с двухкомпонентной частотой F<sub>1</sub> и F<sub>2</sub>. (см. Puc.1 ) При этом F<sub>1</sub>(T) имеет монотонную зависимость от температуры, в то время как F<sub>2</sub>(T) имеет хорошо заметный максимум при T<sub>m1</sub> = 50 K (вставка на рис. 1). Обе частоты снижаются при повышении температуры до T<sub>m2</sub> = 100 K, где F<sub>2</sub> исчезает, а F<sub>1</sub> демонстрирует небольшую аномалию. при температуре выше T<sub>m2</sub> этот образец полностью идентичен образцу с x = 0.02: функция поляризации также хорошо описывается затухающей функцией Бесселя в температурном диапазоне несоразмерной фазы, а урановые магнитные моменты имеют такую же температурную зависимость при T > 80K.

Реальные физические величины - это магнитные моменты атомом урана. Однако, разбиение моментов на две компоненты - "квадратная" и "синусоидальная" модуляции - даёт нам возможность напрямую сравнить данные, полученные методом µSR и данные, полученные нейтронной дифракцией.





Рисунок 1 – Температурная зависимость частот прецессии мюона F<sub>1</sub> и F<sub>2</sub> в нулевом магнитном поле для U(Pd<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (закрытые символы). Для сравнения также приведена частота прецессии для U(Pd<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (открытые символы). На вставке линии - результат фитирования с m<sub>1</sub> = 2.45 µ<sub>B</sub> и µ<sub>0</sub> = 0.29 µ<sub>B</sub> Рисунок 2 – Модулированная магнитная структура U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (показаны только атомы урана). Показаны четыре кристаллические ячейки, содержащие три магнитных элементарных ячейки. Позиция мюона (0 1/2 1/8) маркирована как µ1, µ2, µ3, µ4. Показана также z- компонента уранового магнитного момента для синусоидальной и квадратной модуляций как функция z

Общий магнитный момент можно выразить как:

$m_1 = m_{\Box} + \mu_0 \cos \phi$	(5)
$m_3 = m_{\Box} - \mu_0 \sin \phi$	(6)

где  $\varphi = -\pi / 8$ ; m<sub>1</sub> и m<sub>3</sub> - абсолютные значения величины магнитного момента урана в позициях (0 0 0) и (0 0 1), которые напрямую измеряются в µSR эксперименте; µ<sub>0</sub> и m<sub> $\Box$ </sub> - амплитуды синусоидальной и квадратной модуляции.

Из уравнения (5) амплитуды модуляции можно представить как:

$$\mu_0 = (m_1 - m_3) / (\cos \pi/8 - \sin \pi/8) \tag{7}$$

 $m_{\Box} = (m_3 \cos \pi/8 - m_1 \sin \pi/8) / (\cos \pi/8 - \sin \pi/8)$ (8)

В нейтронном дифракционном эксперименте измеряемые величины - это амплитуды модуляции  $\mu_k$ , соответствующие гармоникам с векторами распространения k,  $3_k$ , ... . Фактические величины магнитных моментов атомов в решётке реконструируются из амплитуд  $\mu_k$ . Применяя Фурье - разложение квадратной модуляции получим:

$$m_{\Box}(z) = m_{\Box} 4/\pi \left(\cos 2\pi kz - 1/3 \cos 6\pi kz + ...\right)$$
(9)

отсюда мы можем найти величины амплитуды модуляции для двух фаз с векторами распространения k и 3k:

$$\mu_{k} = \mu_{0} + 4/\pi \ m_{\Box}$$
(10)  
$$\mu_{3k} = 4 / 3\pi \ m_{\Box}$$
(11)

Нейтронные и мюонные данные качественно совпадают, но моменты  $\mu_k$  и  $\mu_{3k}$ , измеренные нейтронной дифракцией, не имеют особенностей при температуре T = 50 K, в то время, как реальный магнитный момент m<sub>3</sub>(T) имеет ярко выраженный максимум. Это можно объяснить тем, что нейтроны не видят максимума, потому что изменение амплитуды  $\mu_{3k}$  имеет величину порядка 0.05  $\mu_B$ , что находится в пределах ошибки 0.1  $\mu_B$  дифракционного эксперимента. В терминах "квадратной" и "синусоидальной" модуляций, температура максимума m<sub>3</sub>(T) соответствует максимальному вкладу от "квадратной" модуляции.

Таким образом, метод  $\mu$ SR является комплементарным методу нейтронной дифракции. На приведённом выше примере наглядно видно, каким образом  $\mu$ SR данные объяснили аномалию в температурной зависимости магнитного момента при T = 50 K, на наблюдаемую нейтронографией. Это происходит из-за вариации начальной фазы модуляции  $\phi$ (T), которая "не видна" нейтронами, и которая, в соответствии с данными  $\mu$ SR изменяется от  $\phi$  = -0.2 при температуре T = 15 K и T = 60 K до  $\phi \sim 0$  при T = 50K. [A4]

В п.2.3 приводятся данные по нейтронографическому эксперименту под воздействием внешнего давления. Магнитная структура серии U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> претерпевает существенные изменения при вариации уровня допирования железом в узком диапазоне между x = 0.01 и x = 0.015. Существует несколько разных теоретических моделей для объяснения магнитной фазовой диаграммы соединений типа A(M<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Например, Гаджиев [1] разработал феноменологическую теорию магнитных фазовых переходов в соединениях такого рода, рассматривая гетерогенность структуры, появляющуюся из-за присутствия допирующего элемента, Эндстра [2] развил феноменологическую теорию "модель f-d гибридизации", в

которой упорядочение 5f спинов урановых ионов в соединениях типа U(M<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> рассматривается как результат непрямого f-d-f магнитного взаимодействия локальных магнитных моментов урана типа РККИ через проводящие электроны и спин-компенсационный механизм Кондо-типа, авторы [3] построили фазовую диаграмму соединений U(M<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> с использованием изотропной модели одномерного косвенного обмена РККИ типа. Было показано, что магнитное упорядочение в этих системах сильно зависит от количества проводящих электронов на атом урана. Применимость всех этих моделей может быть проверена на нейтронографических экспериментах с использованием внешнего высокого давления. Применение высокого давления модифицирует d-f гибридизацию путём изменения расстояния U-М при фиксированном количестве проводящих электронов на атом урана. С другой стороны, при варьировании содержания железа ("химическое давление") изменяются как межатомные расстояния, так и количество проводящих электронов на атом урана. Таким образом, сравнение внешнего давления и "химического давления" на структурные и магнитные свойства соединений U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> позволит нам прояснить роль структурных искажений и количества проводящих электронов на атом урана в магнитном упорядочении. Были проведены эксперименты по влиянию давления на структуру U(Pd<sub>0.985</sub>Fe<sub>0.015</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> и U(Pd<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> в температурном диапазоне от 1.5 до 300 К и давлениях до 4.1 ГПа. В спектрах, промеренных при высоком давлении и низких температурах, отсутствуют сателлиты третьего порядка, что означает, что давление не вызвало изменений типа магнитного упорядочения, изменение температуры Нееля не превысило 10 К. Сравнение величин параметров кристаллической решётки и межатомных расстояний показывает, что приложенное давление индуцирует значительно большие изменения по сравнению с «химическим» давлением — изменением железа. Таким образом, замещение железом очень слабо содержания влияет на кристаллическую структуру, но приводит к драматическому изменению магнитной структуры. Напротив, приложение внешнего высокого давления приводит к значительным изменениям в кристаллической структуре и о очень слабо влияет на магнитные свойства.

Наблюдаемые изменения в магнитной структуре U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, вызванные замещением железа атомов палладия, не могут быть объяснены в рамках простой модели f-d гибридизации модификацией элементов матрицы гибридизации, поскольку их величина  $V_{df} \sim 1/d^6_{U-M}$  и расстояние U - M очень слабо изменяются при допировании железом. Возможное объяснение эффектов сильного изменения магнитной структуры может быть дано в рамках модели модифицированного непрямого обменного взаимодействия PKKИ-типа из-за изменения количества электронов проводимости на атом урана. [A5,A6]

Глава 3 Магнитные и структурные свойства LaCoO<sub>3</sub>. Для прояснения природы спиновых переходов в недопированном сложном оксиде кобальта LaCoO<sub>3</sub> было проведено

17

исследование комплементарными нейтронной комплексное ядерными методами: монокристальной и порошковой дифракцией, EXAFS, порошковой и монокристальной рентгеновской дифракцией на источнике СИ, а также методом рентгеновского магнитного кругового дихроизма XMCD. В дополнение к LaCoO<sub>3</sub> был также исследован образец LaGaO<sub>3</sub> в качестве эталона, в котором Ga<sup>3+</sup> находится в низкоспиновом состоянии во всём температурном Уточнения порошковых дифрактограмм позволило вычислить следующие диапазоне. параметры: длины связей Co-O, изотропные параметры сдвига ADP для ионов Со<sup>3+</sup> и параметры деформации. Анизотропные ADP для кислорода были определены из нейтронной дифракции на монокристальном LaCoO<sub>3</sub>. Таким образом было рассчитаны смещения кислорода в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно Со-О связи при спиновом переходе и переходу металл – изолятор.



Рисунок 3 – а) Температурная зависимость длины связи Со-О для LaCoO<sub>3</sub>, определённая из данных EXAFS, рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции. Пунктирная линия соответствует наклону при низкой температуре;

б) температурная зависимость параллельной и перпендикулярной связи Со-О компонент параметра температурного смещения атома кислорода

На рисунке 3 представлена температурная зависимость длин Co-O связи, определённая из данных EXAFS спектроскопии и рентгеновской и нейтронной дифракции [A7]. Необходимо отметить, что межатомное расстояние  $<r_{Co-O}> = <|r_O - r_{Co}|>$ , определяемое из EXAFS, обычно больше, чем равновесное кристаллографические расстояние  $<R_{Co-O}> = |<r_O> - <r_{Co}>|$ , определяемое из дифракционных данных [4-6]. Это связано с тем, что термическое смещение атомов и направлении, перпендикулярном Co- O связи  $< \sigma_{\perp, Co-O}>$ :

$$\left\langle r_{Co-O} \right\rangle = R_{Co-O} + \frac{\sigma_{\perp,Co-O}}{2R_{Co-O}}$$

Обнаружен необычный факт, что длина связи Co-O, определённая из EXAFS анализа, значительно меньше, чем определённая из дифракционных данных, вплоть до максимума в районе температуры перехода металл-диэлектрик при 550 К (см. рисунок 3а).[A8]



Рисунок 4 – а) Температурная зависимость напряжений внутри кристаллитов, определённых ритвельдовским анализом из рентгенодифракционных данных; б)-изотропный ADP параметр для кобальта в LaCoO<sub>3</sub>

показана температурная зависимость параметра температурного На рисунке 3б смещения кислорода (oxygen displacement parameter), параллельной направление связи Co-O U и перпендикулярной U<sub>+</sub>, рассчитанной из данных монокристальной нейтронной дифракции. Обе компоненты увеличиваются с повышением температуры, при этом U повышается приблизительно на 50% по сравнению с минимальным значением, а U<sub>+</sub> повышается намного больше, практически в три раза по сравнению со своим минимальным значением. Внутренние напряжения (strain parameter), рассчитанные из рентгеновской дифракции, демонстрируют широкий пик в районе 50 К и отклонение от линейной зависимости при температуре выше 550 К, как показано на рисунке 4. Также было обнаружено изменения наклона изотропного ADP для кобальта при 50 и 550 К (см. рисунок 4б). Необходимо отметить, что на референсном образце LaGaO<sub>3</sub> подобных эффектов обнаружено не было. Проведём сравнение результатов рентгеновской и нейтронной дифракции для образцов LaCoO<sub>3</sub> и референсного образца LaGaO<sub>3</sub>. Значительное отличие заключается в температурном поведении MSD<sub>Co-O</sub> (mean square displacement), где только в образце LaCoO<sub>3</sub> наблюдалось аномальное увеличение этого параметра при температуре ниже 50 К. Такое поведение является признаком более высокого спинового состояния ионов  $Co^{3+}$ , которое отсутствует для ионов галлия в образце LaGaO<sub>3</sub>. Это также следует из изменения наклона на температурной зависимости изотропного ADF для кобальта (рисунок 4б). Спиновое состояние ниже 50 К лучше всего описывается смесью LS и HS состояний. Хорошо известно, ионный радиус высокоспинового HS состояния значительно больше такового для низкоспинового состояния LS, а также промежуточно-спинового IS. Следовательно, смесь состояний LS и HS приводит к значительной деформации, что мы наблюдали при анализе рентгеновских данных. Параметр деформации уменьшается с

температурой и достигает минимального значения в районе 150 К. Это может быть связано с переходом HS состояния на поверхности кристаллитов в IS состояние, в то время как ядра кристаллитов остаются преимущественно в LS состоянии. Дальнейшие расчёты DMFT подтверждают это предположение. Поскольку HS состояния замещаются IS состоянием с ионным радиусом, близким к ионному радиусу LS, то деформация внутри кристаллитов резко уменьшается при 150 К. Такой вывод также согласуется с результатами монокристального эксперимента. Больший ионный радиус HS состояния объясняет, почему разница между U-и U<sub>⊥</sub> при температуре выше 600 К больше, чем при температуре ниже 600 К. Следовательно, разница между <r<sub>C0-0</sub>> и R<sub>C0-0</sub> является результатом постепенного спинового перехода ионов Со<sup>3+</sup> из HS состояния в сильно гибридизированное металлическое IS состояние. Электронная структура LaCoO<sub>3</sub> не может быть должным образом описана чистым  $d^6$  спиновым состоянием при всех температурах [6-9]. Корректное описание механизма спинового перехода требует принятия во внимание зарядовые и спиновые флюктуации, возникающие из-за сильной *p-d* гибридизации и кулоновских корреляций, которые приводят к появлению мультиплетных состояний с переносом заряда в дополнение к состояниям с формальной валентностью кобальта [10, 11]. Мультиплетная конфигурация ионов кобальта очень чувствительна к наличию и свойствам поверхности. Поэтому возмущения локального окружения ионов кобальта постепенно уменьшаются при движении от поверхности внутрь кристаллитов. В частности, это влияет на относительные позиции О-р и Со-d уровней, которые в свою очередь могут повлиять на спиновую конфигурацию ионов кобальта. Были выполнены расчёты электронной структуры с использованием DFT+DMFT подхода с варьированием дистанции между центрами лиганд p и *d* связей ионов кобальта. Они показали, что для ионов кобальта на поверхности кристаллитов становится более энергетически выгодно перейти в мультиплетную конфигурацию, которая является суперпозицией состояний с доминантным вкладом высокоспинового HS состояния. И наоборот, для ионов кобальта находящихся на достаточном расстоянии от поверхности, вероятность перехода в низкоспиновое LS состояние будет выше. Этот вывод хорошо согласуется с приведёнными экспериментальными данными.

Были проведены эксперименты ХМСР на *К* и *L*<sub>2,3</sub> краях кобальта в магнитном поле до 17 Т и температурном диапазоне 5 — 300 К. [А9]



Рисунок 5 – Со *К*-край XANES и температурная зависимость XMCD спектров при внешнем магнитном поле 17 Т для монокристалла LaCoO<sub>3</sub>, ориентированного параллельно оси с. На вставке представлена температурная зависимость *3d*-XMCDинтегральной интенсивности и *4p* орбитальный момент на ион Со



Рисунок 6 – Экспериментальные данные XAS и XMCD спектров на L<sub>2,3</sub> краях кобальта для монокристалла LaCoO<sub>3</sub> при 40 и 120 К. На вставках приведены температурные зависимости пика XAS *на L*<sub>3</sub> крае

Из рисунке 5 виден рост орбитальной намагниченности приблизительно в 1.6 раза при увеличении температуры от 25 К до 120 К. В рамках ионной модели [12] такое поведение орбитальной намагниченности хорошо описывается спиновым переходом из высоко- в промежуточно-спиновое состояние на глубине проникновения пучка в кристалл ~ 5 мкм. Наблюдаемая малая величина орбитальной намагниченности при 25 К и её изменение в области спинового перехода вблизи ~120 К являются надёжным аргументом в пользу HS+LS->IS+LS сценария, теоретически доказанного в работе [13] и подтвержденного в рамках ионной модели [12]. С другой стороны, отметим, что рост кривой намагниченности в поле 14 Т увеличивается более чем в 10 раз при росте температуры в том же температурном диапазоне от 25 К до 120 К. Учитывая, что намагниченность измеряет суммарную (орбитальную И спиновую) намагниченность образца, то на основе совместного анализа XMCD на К-крае кобальта и SQUID данных можно сделать вывод о превалирующем вкладе изменения спинового магнитного момента в области температур от 25 К до 120 К.

На рисунке 6 представлены нормализованные поляризовано-зависимые Со 2*p* рентгеновские спектры коэффициентов поглощения фотона параллельно  $\mu^+$  и антипараллельно  $\mu^-$  направлению Со 3*d* спина (магнитного поля). Хорошо видны различия между двумя спектрами с различными направлениями (рисунок 6 вставки слева). Интересным фактом на спектрах XMCD является то, что они почти равны нулю на *L*<sub>2</sub>-крае кобальта, в то время *L*<sub>3</sub> -крае значительно отрицателен. Это напрямую указывает на довольно большой орбитальный вклад (*L*<sub>z</sub>, m<sub>orb</sub>) кобальта в магнитный момент. В соответствии с [14]:

$$\frac{m_{orb}}{m_{spin}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\int_{L_3} \Delta \mu(E) dE + \int_{L_2} \Delta \mu(E) dE}{\int_{L_3} \Delta \mu(E) dE - 2 \int_{L_2} \Delta \mu(E) dE},$$
(12)

Вычисленная величина отношения орбитального к спиновому моменту L<sub>z</sub>/S<sub>z</sub> при нагреве кристалла от 60 К до 120 К постепенно растет от ~0.48 до ~0.53, в то время как поведение кривой объёмно-чувствительной намагниченности в аналогичном температурном диапазоне и поле увеличились примерно в 2 раза. Столь существенная разница по-видимому обусловлена значительной анизотропии физических (магнитных) свойств на поверхности и в объеме кристалла. Существенная разница результатов, полученных с помощью XMCD на К-крае кобальта, а также на L<sub>2.3</sub>-краях и кривых намагниченностей надёжно подтверждает наличие разных спиновых состояний Co<sup>3+</sup> на поверхностных слоях и в объеме кристалла [A10]. В случае XMCD на К-крае кобальта и XMCD на L2.3-краях обусловлено постепенной активизацией промежуточно-спиновых состояний кобальта из высоко-спиновых с ростом температуры. На основе анализа полученных результатов можно сделать надёжный вывод о том, что ХМСО данные на К-крае кобальта четко показывают наличие стабилизированных промежуточноспиновых состояний ионов кобальта при спиновом переходе, что подтверждается данными XMCD на *L*<sub>2,3</sub>-крае кобальта. Следует отметить, что наши XMCD результаты на *L*<sub>2,3</sub>-краях хорошо согласуются и дополняют ранее полученные ХМСД данные в статье [15], а также данные в работе по неупругому нейтронному рассеянию [16], нейтронной дифракции и EXAFS [17]. Полученные методом ХМСД на L2.3-краях результаты отражают поверхностный вклад, поскольку Со<sup>3+</sup> ионы являются диамагнитными в объёме кристалла ниже температуры спинового перехода. Незамкнутые химические связи, продольные напряжения и кислородные вакансии в поверхностных и приповерхностных слоях приводят к увеличению объема элементарной ячейки и, как следствие, приводят к стабилизации высоко-спиновых состояний  $Co^{3+}$ ионов [18,19]. Возникновение же сильно-гибридизированного металлического промежуточно-спинового состояния ионов Co<sup>3+</sup> происходит в более глубоких слоях кристалла и стабилизируется посредством сильной гибридизации е<sub>g</sub> уровня кобальта с 2*p* состояниями кислорода.

Глава 4. Допированные стехиометрические сложные оксиды кобальта посвящена комплементарному применению нейтронного рассеяния, методов, базирующихся на синхротронном излучении и µSR для исследования структуры и магнитных эффектов в сложных оксидах кобальта, допированных стронцием и барием.

Нейтронографические эксперименты показывают, что структура всех образцов соединений La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x = 0.15, 0.2, 0.3) может быть описана в рамках ромбоэдрической пространственной группы  $R^{\overline{3}}c$ . В целом экспериментальные данные показывают наличие

ферромагнитного упорядочения только для образца x = 0.3 [A11]. Допирование ионами Sr<sup>2+</sup> с ионным радиусом большим по сравнению с таковым у ионов La<sup>3+</sup>, снижает ромбоэдрические искажения. Например, отклонение угла Co-O-Co от идеальной величины в октаэдрах CoO<sub>6</sub> для образца с x = 0.3 меньше, чем для образца с x = 0.15. Повышение температуры приводит к дальнейшему понижению искажений. У образца x = 0.3 длина связи Co-O меняется слабо с температурой, но в районе температуры Кюри резко повышается с повышением температуры. Для образца x = 0.15 изменения длины этой связи более плавное.

Был проведён µSR эксперимент в поперечном магнитном поле 100 Э [A12]. В образце La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> наблюдается резкое снижение асимметрии при переходе температуры Кюри до значения ~ 2/3 от величины в парамагнитной фазе. Этот акт подтверждает, что переход в ферромагнитную фазу происходит в большой доле объёма образца. В соединении  $La_{0.85}Sr_{0.15}CoO_3$  также наблюдается уменьшение асимметрии прецессии мюона с понижением температуры, но очень широкое. Когерентной прецессии мюонов в нулевом внешнем поле не наблюдалось для обоих образцов, что можно объяснить неоднородным распределением локальных магнитных моментов в объёме. Замещение лантана на стронций резко меняет магнитные свойства LaCoO<sub>3</sub>, который не содержит Co<sup>4+</sup> и является немагнитным. Нейтронная дифракция и кривые намагниченности показывают хорошо видимый дальний магнитный порядок в соединении  $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ . Для образца с x = 0.15 нейтронографические данные показывают отсутствие дальнего магнитного порядка, в то время как µSR данные показывают отсутствие дальнего, но присутствие ближнего порядка. Отсутствие прецессии мюона в нулевом поле является чётким указанием высокой неоднородности. В совокупности с данными по намагниченности можно сделать вывод о существовании ферромагнитных кластеров в парамагнитной основной фазе, причём размер этих кластеров в соединении La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CoO<sub>3</sub> имеет размеры меньшие, чем 500 Å, иначе мы бы видели из вклад на нейтронной дифракции. Широкое температурное изменение асимметрии также показывают, что даже ближний порядок наблюдается только в части объёма образца. Таким образом, в La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CoO<sub>3</sub> ферромагнитные кластеры существуют в парамагнитной матрице, а в La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> эти кластеры достигают порога перколяции и дальний ферромагнитный порядок сосуществует вместе с парамагнитной локальная кластеризация приводит к внутренней химической неоднородности, фазой. обеспечивающей магнитное разделение фаз. При допировании стронцием образуются области, обеднённые стронцием, в которых кобальт находится преимущественно в трёхвалентном низкоспиновом состоянии и не участвует в обменных взаимодействиях, и области, обогащённые стронцием, в котором ионы  $Co^{3+}$  в состоянии LS/IS окружены несколькими ионами  $Co^{4+}$  [A14]. Похожее фазовое расслоение должно наблюдаться также в соединениях La1-xBaxCoO3, но, поскольку барий имеет ионный радиус намного больший, чем стронций, то структура этих

соединений несколько отличается от таковой в образцах с замещением на стронций. Мы выполнили нейтронографические эксперименты для образцов  $La_{1-x}Ba_xCoO_3$  с x = 0.2 и x = 0.3 [А14, А15]. Для образца La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> дифракционные спектры могут описаны в рамках ромбоэдрической пространственной группы  $R^{\overline{3}}c$  во всём диапазоне температур. в то время как спектры от образца La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> могут быть описаны этой группой только при температуре выше 150 К. При температуре ниже 150 К наблюдается дополнительное расщепление в некоторых рефлексах и происходит сильное перераспределение интенсивностей. Была использована двухфазная модель, за исключением рефлексов на малых углах, связанных с После этого было проведено одновременное уточнение магнитным упорядочением. кристаллической и магнитной структур. Лучшая подгонка была достигнута при использовании ромбоэдрической фазы  $R^{\overline{3}}c$  и орторомбической *Pbnm* в отношении ~ 48/52 соответственно при температуре 4 К. Спиновое состояние кобальта может быть вывелено ИЗ экспериментальных значений магнитных моментов. Стехиометрическое соотношение Со<sup>3+</sup>/Со<sup>4+</sup> для образца x = 0.2 равно 4 и для образца x = 0.3 равно 2.5. Экспериментально определённые магнитные моменты равны 1.68 и 1.74 µ<sub>B</sub>/Со соответственно, если при фитировании использовать Co<sup>3+</sup> в промежуточно-спиновом состоянии, как следует из определённых длин связей и Со<sup>4+</sup> в низкоспиновом состоянии. При использовании других вариантов расчётные магнитные моменты получаются намного больше, чем экспериментальные. Таким образом, приведённые данные поддерживают модель, в соответствии с которой допирование барием приводит к появлению Co<sup>4+</sup> в LS низкоспиновом состоянии и стабилизирует IS промежуточноспиновый Со<sup>3+</sup>. Ферромагнитное упорядочение возникает в результате суперобмена в соответствии с правилами Гуденафа-Канамори. Подводя итог, необходимо отметить, что макроскопическое фазовое расслоение при некоторой температуре, наблюдённое в образце с x = 0.2, не является особенностью только данной системы. Такие же эффекты наблюдались В материалах [20-24]. Низкотемпературное фазовое И других расслоение/сосуществование обычно наблюдается в системах с доменами частиц со слабо отличающимися электронными состояниями. Такие домены имеют слабо отличающуюся термическую эволюцию. Возможный сценарий заключается в том, что во время структурного фазового перехода возникают внутренние напряжения, препятствующие переходу сразу во всём объёме вещества.

При замещении лантана на неодим (соединения  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_3$ ) наблюдается кристаллизация в другой тип кристаллической структуры [23,24]: орторомбическая *Pbnm* при х меньших 0.3 и тетрагональная *P4/mmm* при большем количестве бария, обусловленная пространственным упорядочением ионов  $Nd^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ , при некоторых промежуточных уровнях допирования наблюдается сосуществование двух фаз. В таких системах разрешены искажения

Яна-Теллера, и мы исследовали соединения  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_3$  с 0 < x < 0.22 с целью определить концентрацию бария, при которой наблюдается дальний магнитный порядок, определить, сопровождается ли магнитоупорядоченный переход переходом металл - диэлектрик и найти искажения структуры, которые можно ассоциировать с изменением спинового состояния Co<sup>3+</sup> [А16]. Из структурных данных, полученных из рентгеновской и нейтронной дифракции, видно, что все образцы имеют орторомбическую структуру, и параметры элементарной ячейки увеличиваются с увеличением содержания бария. Все спектры могут быть очень хорошо уточнены в пространственной группе *Pbnm* с двумя неэквивалентными позициями кислорода. Ферромагнитный вклад в брэгговские пики был обнаружен только для Nd<sub>0.78</sub>Ba<sub>0.22</sub>CoO<sub>3</sub>. По нашим данным, значительных аномалий в температурных зависимостях расстояний Со – О до температуры 540 К нет. Длины связей Со – О в NdCoO<sub>3</sub> довольно близки друг к другу, что несовместимо с кооперативным орбитальным упорядочением ионов Со<sup>3+</sup> в промежуточноспиновом состоянии IS, и при этом возможно только локальное искажение Яна-Теллера JT. Достаточно заметные искажения кислородных октаэдров CoO<sub>6</sub> наблюдались только вблизи T<sub>MI</sub> ~ 600 К, что говорит об увеличении концентрации ионов Co<sup>3+</sup> в состоянии IS. Средняя длина связи Со-О в NdCoO<sub>3</sub> меньше, чем в LaCoO<sub>3</sub>. Это согласуется с тем фактом, что низкопспиновый LS ион  $Co^{3+}$  в NdCoO<sub>3</sub> более стабилен, чем в LaCoO<sub>3</sub>, потому что ионный радиус LS  $Co^{3+}$  меньше, чем IS ионный радиус. С другой стороны, замещение  $Nd^{3+}$  на  $Ba^{2+}$ приводит к появлению тетравалентного кобальта и стабилизации трёхвалентно кобальта в промежуточно-спиновом состоянии. Для Nd<sub>0.78</sub>Ba<sub>0.22</sub>CoO<sub>3</sub> октаэдры CoO<sub>6</sub> искажены уже при температуре 4 К. Однако часть ионов Co<sup>3+</sup> возможно остаётся в LS состоянии даже при гелиевых температурах, что согласуется с экспериментальными данными по величине магнитного момента. Известно, что в кобальтитах энергия кристаллического поля близка к энергии обмена Хунда; поэтому в таких материалах возможен переход в разные спиновые состояния ионов Со. Основное состояние ионов кобальта может изменяться в зависимости от температуры, допирования, внешнего давления и т. д. Факторы, увеличивающие длину связи Со-О, приводят к стабилизации промежуточно-спинового состояния IS Co<sup>3+</sup>, и, наоборот, факторы, способствующие уменьшение этих длин связей, стабилизируют Со<sup>3+</sup> в низкоспиновом LS состоянии. Экспериментальные данные указывают на то, что как в LaCoO<sub>3</sub>, так и в RECoO<sub>3</sub> (RE - редкоземельный элемент, отличный от La) происходит не фазовый переход, а постепенное тепловое возбуждение ионов Со<sup>3+</sup> из состояния низкого спина в состояние промежуточного спина вплоть до температурѕ перехода металл-диэлектрик МІ. То есть, чем выше температура, тем больше ионы Со<sup>3+</sup> меняют свое спиновое состояние. [А17, А18]

Диаграмма, характеризующая изменение спинового состояния в кобальтитах в зависимости от среднего ионного радиуса  $\langle r_{RE} \rangle$  редкоземельного элемента, приведена на

рисунке 7. Область, в которой происходит постепенный переход в металлическое состояние, заштрихована.







Рисунок 8 – Зависимость температуры Кюри Тс от <r<sub>A</sub>> среднего радиуса, рассчитанного по радиусам ионов А-сайта для RE<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>

Температуры около 50–120 К достаточно для теплового возбуждения ионов  $Co^{3+}$  в LaCoO<sub>3</sub> из LS в состояние IS/HS. Что касается RECoO<sub>3</sub> (RE - редкоземельный элемент, отличный от La), такое возбуждение достаточно эффективно только при температуре выше комнатной; и основное состояние ионов  $Co^{3+}$  в таких системах, вероятно, остается низкоспиновым LS до температуры перехода металл-изолятор.

На рисунке 8 значения температуры Кюри T<sub>C</sub> в зависимости от  $<r_A>$  (среднего радиуса, рассчитанного по радиусам ионов A-сайта) в RE<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> построены согласно нашим данным и данным из литературы [25-28]. Эти результаты показывают важную роль размера катиона для значения температуры Кюри T<sub>C</sub>, которая уменьшается со значением  $<r_A>$ . Уменьшение значения угла связи Co – O – Co также приводит к уменьшению T<sub>C</sub>. Следует отметить, что в модели суперобмена магнитные взаимодействия между ионами Co<sup>3+</sup> и Co<sup>4+</sup> изменяются при замене элемента, поскольку угол связи зависит от ионного радиуса элемента RE. Правило Гуденафа - Канамори предсказывает, что суперобменное взаимодействие между IS Co<sup>3+</sup> и LS Co<sup>4+</sup> будет положительным для 180° и отрицательным для 90°. В отличие от манганитов, ни один из рассмотренных кобальтитов не демонстрирует изменения характера проводимости вблизи температуры ферромагнитного упорядочения [A19].

Глава 5. Сложные редкоземельные оксиды кобальта с дефицитом кислорода посвящена исследованием кислород-дефицитных кобальтитов, допированных стронцием, барием и иттрием.

Кроме замещения редких земель существует ещё один путь для манипулирования физическими свойствами сложных оксидов кобальта: изменение содержания кислорода.

Варьируя содержание кислорода в перовскитоподобных соединениях LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>v</sub> (Ln лантаноид) в диапазоне от y = 4.5 до y = 6 можно изменить среднюю степень окисления ионов кобальта от 2<sup>+</sup> до 3.5<sup>+</sup> [30]. В первом пункте этой главы приведены данные нейтронографического исследования состава La0.5Ba0.5CoO2.87. [A20] При комнатной температуре уточнение по методу Ритвельда приводят к простой кубической ячейке a<sub>p</sub> x a<sub>p</sub> x a<sub>p</sub> c пространственной группой  $Pm \overline{3} m$ . Уточнённое значение содержания кислорода равно 2.87, что значительно ниже стехиометрического значения. В рамках пространственной группой  $Pm^{\overline{3}}m$ ионы лантана и бария, а также кислородные вакансии статистически распределены по решётке. При 150 К наблюдается ассиметричное уширение всех пиков, которое значительно увеличивается при охлаждении до 120 К (см. рисунок 9). На спектрах, померенных при 80 К и при 2К заметно появление сателлитных пиков, не описываемых в рамках пространственной гомпы  $Pm^{\overline{3}}m$ . Для того, чтобы однозначно разделить вклады в уширение брэгговских пиков, необходимо выполнить дифракционный эксперимент с очень высоким разрешением, до  $\Delta d/d \sim$ 10<sup>-4</sup>. Добиться такого в нейтронной дифракции затруднительно вследствие большого вклада геометрического фактора. Поэтому было решено провести дифракционный эксперимент ни источнике синхротронного излучения. Спектры высокого разрешения снимались каждые 5 К от температуры 4 К до комнатной температуры 300 К на том же самом образце, что был использован в нейтроннодифракционном эксперименте. На рисунке 10 представлена часть таких спектров. Из них чётко видно, что при низких температурах все пики расщеплены, и образец состоит из двух фаз одной симметрии, но с разными параметрами элементарной ячейки. Объёмное отношение из при 2 К приблизительно равно 1:2, где основная фаза очень близка к высокотемпературной фазе. Содержание меньшей фазы с большим размером ячейки уменьшается равномерно при нагреве и исчезает полностью при температуре 200 К, выше которой остаётся только одна фаза с меньшим параметром решётки. Также не было найдено никаких дополнительных пиков, которые наблюдались в нейтронной дифракции, что рефлексы, соответствующие однозначно можно интерпретировать как магнитному упорядочению.



Рисунок 9 – Спектры нейтронной дифракции для La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub> при 2 и 300 К. Приведены экспериментальные данные, расчётные и разностная кривые. Палочки указывают на положение брэгговских пиков для ядерной и магнитных (AFM и FM) фаз.

Стрелочки указывают на пики, соответствующие антиферромагнитному упорядочению G-типа. Данные приведены в рамках пространственной группы *Pm*  $\overline{3}$  *m* 



Рисунок 10 – Дифракционный спектр La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub>, полученный на источнике СИ. Показаны экспериментальные точки и расчётный спектр для двух кубических фаз в рамках пространственной группы *Pm*  $\overline{3}$  *m* (два ряда вертикальных штрихов). На вставке показаны фрагменты спектров при разных температурах



Рисунок 11 – Параметр элементарной ячейки для двух кубических фаз в образце La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub>, полученные из данных рентгеновской дифракции

Обе фазы могут быть описаны в кубической симметрии в рамках пространственной группы Pm $\overline{3}m$ . Температурные зависимости параметра элементарной ячейки для обоих фаз приведены на рисунке 11. В температурном диапазоне, где обе фазы сосуществуют, параметр элементарной ячейки слабо увеличивается с температурой для обеих фаз. Таким образом, ритвельдовское уточнение позволяет описать структуру как смесь двух кубических фаз. Эту модель мы можем также использовать для описания нейтронной дифракции, что позволяет нам существенно улучшить качество фита. Дополнительные сателлиты, появляющиеся при низких температурах, могут быть индексированы в рамках суперструктуры 2a<sub>p</sub> x 2a<sub>p</sub> x 2a<sub>p</sub>, где a<sub>p</sub> - параметр элементарной ячейки для меньшей фазы с большим парметром решётки. Это означает, что меньшая фаза магнитоупорядочивается в антиферромагнитную структуру G-типа (все соседи взаимно противоположно направлены). Расчётный магнитный момент этой фазы 2.1 µ<sub>B</sub> на ион кобальта. Большая фаза с меньшим параметром решётки упорядочивается ферромагнитно с моментом порядка 1.6 цв на ион кобальта. Расчётное содержание кислорода в меньшей фазе можно оценить порядка 2.75, а в большей фазе как 2.92. Это означает, что диффузия кислорода вовлечена в фазовое расслоение. Перераспределение кислородных ионов приводит к появлению кислородно-обогащённой (oxigen-rich) ферромагнитной фазы и кислородно-обеднённой (oxygen-poor) антиферромагнитной фазы. Соревнование между позитивными и негативными взаимодействиями приводит к стабилизации неколлинеарной магнитной структуры и Соединения, La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.75</sub> появлению спонтанной намагниченности [31]. содержат половину ионов кобальта в пирамидах CoO<sub>5</sub> и вторую половину в октаэдрах CoO<sub>6</sub>. Электронная конфигурация ионов кобальта в пирамидах преимущественно высокоспиновая, в то время, как в октаэдрах доминируют низкоспиновая конфигурация [32], что подтверждается величиной магнитного момента. Для Co<sup>3+</sup> (HS) ожидаемый магнитный момент располагается между 3 и 4.5 µ<sub>B</sub>, в то время как померенный момент равен 2.1 µ<sub>B</sub>, что показывает, что в октаэдрах магнитный момент существенно ниже. В слоистых перовскитах каждый ион Co<sup>3+</sup> (HS) взаимодействует антиферромагнитно с тремя Co<sup>3+</sup> (HS) и ферромагнитно с одним Co<sup>3+</sup>(HS) в случае отсутствия кислородного моста. В то же время среди ближних соседей только два Co<sup>3+</sup>(LS). В случае же неупорядоченного соединения Co<sup>3+</sup> (HS) взаимодействует только с тремя Co<sup>3+</sup> (HS) в среднем, и вероятность позитивного и негативного взаимодействия равновероятна. В этом случае есть только в среднем три ближайших соседа Co<sup>3+</sup>(LS). Большая концентрация низкоспинового кобальта по сравнению со слоистым соединением приводит к уменьшению температуры Нееля.

Далее в Главе 5 приводятся данные по нейтронографическим и рентгеноструктурным экспериментам на серии образцов La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>. [A21, A22]. Кристаллическая структура этих соединений характеризуется ромбоэдрическим искажением элементарной ячейки и пространственная группой  $R^{\overline{3}}c$ . В отличие от соединений La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, сильное снижение содержания кислорода в La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> изменяет симметрию кристаллической структуры. По мере увеличения  $\delta$ , ромбоэдрические искажения элементарной ячейки уменьшаются, и симметрия сильно дефицитного La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.82</sub> уже может быть описана как кубическая в

рамках пространственной группы  $Pm \overline{3} m$ . Повышение дефицита по кислороду приводит к значительному повышению объёма элементарной ячейки. Расширение элементарной ячейки сопровождается формальным понижением степени окисления ионов кобальта, и возможно, переходом ионов Co<sup>3+</sup> в высокоспиновое состояние, которое имеет больший ионный радиус, чем промежуточно-спиновое состояние. Дальнейшее снижение содержания кислорода не приводит к структурным переходам, кристаллическая структура La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.72</sub> также успешно описывается той же пространственной группой  $Pm \overline{3} m$ . Несмотря на существенное количество кислородных вакансий в La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.72</sub> и La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.82</sub> нет прямых доказательств упорядочения кислородных вакансий.

Нейтронографические эксперименты были проведены на соединениях с  $\delta = 0.18$  и 0.28, поскольку именно эти составы показывают наиболее яркие отличия по сравнению с ферромагнитным стехиометрическим соединением. Спектры нейтронной дифракции указывают на структурную стабильность кубической симметрии данных соединений в температурном диапазоне от 2 до 300 К. При понижении температуры наблюдалось появление дополнительных пиков, которые могут быть индексированы магнитным нейтронным рассеянием с вектором распространения (1/2 1/2 1/2). Такая структура может быть описана как антиферромагнитная Gтипа (все магнитные моменты взаимно противоположно направлены) с критической температурой около 150 К в случае соединения La0.5Sr0.5CoO2.82. В случае соединения La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.72</sub> такое дальнее антиферромагнитное упорядочение было найдено уже при комнатной температуре. Тип антиферромагнитной структуры для обоих соединений остаётся неизменным при понижении температуры вплоть до самой низкой из померенных ( T = 2 K). Рассчитанные магнитные моменты при этой температуре составили 1.0 µв и 1.6 µв для образцов с  $\delta = 0.18$  и 0.28 соответственно. Наличие антиферромагнитной структуры и магнитные моменты, рассчитанные из данных нейтронографии указывают на различные электронные конфигурации ионов кобальта в соединениях с дефицитом кислорода по сравнению с ферромагнитным стехиометрическим.

Сравнивая серии кислородно-дефицитных соединений  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  и  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$   $\delta$  следует отметить, что в Ва-содержащих соединениях антиферромагнитная фаза стабилизируется при более низком значении дефицита кислорода. Это объясняется гораздо большим объемом элементарной ячейки серии на основе бария. Больший объем элементарной ячейки способствует стабилизации высокоспинового состояния ионов кобальта и одновременно антиферромагнитный порядок. Согласно [12] антиферромагнитная фаза является изолирующей, тогда как ферромагнитная - проводящая. Внешнее магнитное поле индуцирует переход антиферромагнетик-ферромагнетик в антиферромагнитных кластерах, который сопровождается большим падением удельного сопротивления в  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  [12].  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ ,

30

полученный на воздухе и имеющий малый дефицит по кислороду, показывает металлический ход проводимости как выше, так и ниже точки Кюри, и его магнитосопротивление при низких температурах очень мало из-за отсутствия антиферромагнитной фазы. Только с увеличением дефицита анионов антиферромагнитная фаза, имеющая ионы кобальта в высокоспиновом состоянии, постепенно стабилизируется в системе La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>.

В следующем разделе главы представлены результаты исследования эффектов внешнего давления на структуру и магнитные свойства кислород-дефицитных соединений.

Было проведено нейтронографическое исследование образца La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>.[A23]. Данные нейтронной дифракции, измеренной без приложения внешнего давления, могут быть описаны в рамках кубической симметрии, пространственная группа  $Pm^{\overline{3}}m$ , во всём диапазоне температур. Кислородная стехиометрия была рассчитана как 2.8 ± 0.03. Соединение обладает очень жёсткой кристаллической решёткой, при охлаждении от 300 К до 2 К параметр решётки меняется очень слабо: от 3.8988 Å до 3.8992 Å. Такое необычное поведение может быть связано изменениями в спиновом состоянии кобальта. Магнитное упорядочение наблюдалось в с нейтроннограммах при температуре ниже 200 К. Появившиеся дополнительные пики могут быть проиндексированы вектором распространения (1/2; 1/2; 1/2). и антиферромагнитным упорядочением G-типа. При самой низкой измеренной температуре T = 2 К расчётный магнитный момент на ион кобальта равен 1.64(5) µв. Точка Нееля T<sub>N</sub> ~ 250 К может быть оценена из температурной зависимости величины магнитного момента. Магнитный момент в 1.64 µв меньше момента, который должен быть при высокоспиновом или промежуточноспиновом состоянии ионов кобальта, что говорит о том, что часть ионов находится в низкоспиновом состоянии, и существует существенная ковалентная связь Со – О. Нейтронографические эксперименты с использованием внешнего давления были выполнены при температурах Т = 50 К, 100 К и 300 К. Никаких изменений в кристаллической симметрии не было обнаружено вплоть до максимально использованного давления Р = 6.5 ГПа. Однако при этом параметр элементарной ячейки изменился несущественно, с 3.90 Å до 3.83 Å при росте давления от нормального до 6.5 ГПа при температуре 50 К, что соответствует сжатию ячейки  $\Delta V / V = 5.29\%$ . Было обнаружено, что приложенное давление приводит к плавному снижению интенсивностей антиферромагнитных пиков, которые практически полностью исчезают при Р = 6.5 ГПа и T = 50 К (см. рисунки 12 и 13). Начиная с давления P = 4 ГПа интенсивности пиков (100) и (110) резко возрастают, что соответствует появлению ферромагнитной компоненты с вектором распространения k = 0. Это является признаком того, что при давлении около 4 ГПа сосуществуют два типа магнитного упорядочения. Однако мы не нашли признаков макроскопического структурного фазового расслоения, какой наблюдался в La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub> без приложения внешнего давления, о котором шла речь в предыдущем параграфе. По-видимому,

при приложении давления в данном образце существует фазовое расслоение только на микроскопическом уровне. Отметим, что ферромагнитный момент, рассчитанный из данных нейтронной дифракции при P = 6.5 ГПа и T = 50 K, равен 1.9  $\mu_B$  на ион кобальта. Это очень близко к величине ферромагнитного момента для почти стехиометрического La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, который, однако, имеет параметр элементарной ячейки ( a = 3.88 Å вблизи точки Кюри T<sub>c</sub> = 190 K) намного больше, чем La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub> при P = 6.5 ГПа и T = 50 K.



Рисунок 12 – Зависимость магнитного момента (AFM и FM) от давления при температуре 50К для La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub>



Рисунок 13 – Интенсивности антиферромагнитного (1/2 1/2 1/2) и ферромагнитного (1 0 0) дифракционных пиков от давления при температуре T = 50 К для La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub>

Мы предполагаем, что влияние давления на магнитное основное состояние в кобальтитах можно рассматривать с точки зрения кроссовера спинового состояния кобальта. В простейшей схеме основное магнитное состояние определяется спиновым состоянием ионов кобальта, которое сильно зависят от объема элементарной ячейки, уровня допирования и 3d(Co) - 2p(O)Внешнее давление меняет спиновое состояние к преимущественно гибридизации. низкоспиновой LS конфигурации, поскольку ионный радиус LS  $Co^{3+}$  меньше, чем IS  $Co^{3+}$ , и разница в ионных радиусах приводят к расширению объема решетки, наблюдаемому при переходе из LS в IS спиновое состояние [120]. Точно так же ионный радиус высокоспинового больше, чем у промежуточно-спинового IS Co<sup>3+</sup>. Состояние IS в кобальтитах HS  $Co^{3+}$ реализуется с помощью большой 3d(Co) - 2p(O) гибридизация [13], которая должна увеличиваться под давлением. Это означает, что при соответствующих условиях высокое давление должно индуцировать переход из HS в IS спиновое состояние ионов кобальта. Антиферромагнитное упорядочение исследуемого La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub> соединения не сопровождается очевидными макроскопическими изменениями кубической решетки. Это отличается от случая  $La_{1-x}Ba_xCoO_3$  (x  $\leq 0,22$ ), который имеет ромбоэдрическую симметрию. Это означает, что причины изолирующего характера антиферромагнитной фазы нельзя искать в орбитальном или зарядовом упорядочении, как было предложено для дырочно-допированных манганитов. В отличие от манганитов внешнее давление трансформирует антиферромагнитное состояние La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub> в ферромагнитное, несмотря на небольшой уровень допирования (только 10% Co<sup>4+</sup>) и большой дефицит кислорода, поэтому причину перехода следует искать в индуцированном давлением кроссовере спинового состояния. Появление конкуренции между различными спиновыми состояниями ионов кобальта может объяснить также аномальное тепловое поведение параметра решетки, который не уменьшается при охлаждении от температуры 300 K до 2 K, и намагниченности, которая сначала поднимается, а затем снова падает при охлаждении в отсутствии внешнего давления. Исходя из этого, можно предположить, что ферромагнитные и антиферромагнитные фазы относятся к IS и HS состояниями ионов кобальта соответственно, при этом IS состояние более стабильно при высокой температуре и HS состояние становится доминирующим при низких температурах.

В следующем разделе главы 5 приводятся результаты исследования влияния давления на магнитные свойства слоистого кобальтита Sr<sub>2</sub>CaYCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub>. [A24, A25] Это структуру и соединение кристаллизуются в тетрагональную структурную фазу І4/тт симметрии, с параметрами решётки  $a = 2a_p$  и  $c = 4a_p$ , где  $a_p$  - параметр решётки примитивного перовскита. Авторы [34] обнаружили, что магнитная структура Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> может быть формально описана как антиферромагнетик G-типа. Важной особенностью является то, что в данной структуре кобальт занимает две кристаллографически независимые позиции. Атом Co(1) расположен в кислородно-дефицитном слое и имеет магнитный момент больше, чем ион Со(2), расположенный в октаэдрическом слое. Этот класс соединений также очень чувствителен к внешнему давлению. Авторы [33] выполнили нейтронографическое исследование влияния высокого давления на Sr<sub>2.8</sub>Y<sub>1.2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub>. Они установили, что приложенное внешнее давление подавляет изначальное антиферромагнитное упорядочения G-типа и формирует новое антиферромагнитное состояние с вектором распространения (1/2 1/2 1). При этом высокоспиновое состояние и тетрагональных и пятикоординатных ионов Co<sup>3+</sup> в кислороднообеднённых слоях остаётся стабильным.

Замена ионов  $Sr^{2+}$  на значительно меньшие по размеру ионы  $Ca^{2+}$  должно стабилизировать низкоспиновое состояние ионов  $Co^{3+}$ , поэтому мы выполнили дифракционные исследования на источнике нейтронов и источнике СИ соединения  $Sr_2CaYCo_4O_{10.5}$ .







Рисунок 15 – Зависимость магнитных моментов ионов кобальта от приложенного внешнего давления для Sr<sub>2</sub>CaYCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> при разных температурах, полученная из данных нейтронной дифракции

Тетрагональная симметрия остаётся неизменной во всём диапазоне температур и давлений. Магнитная структура может быть описана как антиферромагнетик G-типа. В данной кристаллической структуре есть два тип ионов кобальта:

- Co(1), расположенный в кислород-дефицитных CoO<sub>4.5</sub> слоях;
- Co(2), расположенный в CoO<sub>6</sub> октаэдрических слоях.

Эти слои поочерёдно располагаются в направлении оси с. На рисунке 14 показана температурная зависимость магнитных моментов каждого из атомов кобальта без приложенного давления для Sr<sub>2</sub>CaYCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub>. Данные приведены для двух спектрометров, HRPT и DMC, на которых выполнялись нейтронографические эксперименты. Величина магнитного момента на позиции Co(1) близка к той, что наблюдалась для исходного соединения. Магнитный момент на позиции Co(2) немного меньше, чем для недопированного Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> [34]. Интенсивности магнитных брэгговских пиков (1 1 0) и (1 1 2) уменьшаются с увеличением давления (см. рисунки 108 и 109) и полностью исчезают при давлении Р = 3.5 ГПа. При этих высоких давлениях, никаких дополнительных дифракционных пиков не наблюдалось, таким образом, можно заключить, что приложенное давление полностью подавляет дальнее магнитное упорядочение (см. рисунок 15). Сильное подавление ферромагнитной компоненты в Sr<sub>2</sub>YCaCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> по сравнению с исходным недопированным соединением легко объяснить с точки зрения структурных изменений. Действительно, недопированные кальцием соединения характеризуются суперструктурой типа  $4\sqrt{2a_p} \times 2\sqrt{2a_p} \times 4a_p$ , которая возникает благодаря упорядочиванию кислородных вакансий внутри анион-дефицитных слоёв [35]. Замещение Sr<sup>2+</sup> на Ca<sup>2+</sup> приводит к разупорядочению вакансий в кислород-дефицитных слоях, и структура

становится близкой к псевдо-кубической. Мы не наблюдали каких-либо структурных переходов во всём температурном диапазоне от 2 К до 450 К при отсутствии внешнего давления, так же, как и структурных искажений в районе температуры Нееля. Это означает, что орбитальное упорядочение не реализуется, несмотря на то, что формальное валентное состояние ионов кобальта равно 3+ в обоих слоях, и что переход антиферромагнетик-ферромагнетик скорее всего несовместим с орбитальным упорядочением в октаэдрических слоях. Более вероятно, что орбитальное упорядочение происходит в анион-дефицитных слоях недопированного соединения.

Значение магнитного момента в подрешётке CoO<sub>4.5</sub> в Sr<sub>2</sub>YCaCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> равно 2.8 µв при температуре T = 2 К и в отсутствии внешнего давления. Эта величина существенно выше, чем 2 µв, ожидаемые для промежуточно-спинового состояния IS. В то же время магнитный момент, ожидаемый для высокоспинового состояния HS (S = 2) должнет быть равен 4  $\mu_B$ , что существенно больше, чем наблюдённая величина. Напротив, величина магнитного момента в октаэдрическом слое (1.2  $\mu_B$ ) намного ниже, чем ожидается для IS состояния (S = 1). Поэтому можно предположить, что экспериментальные данные не могут быть объяснены только чисто IS или HS состоянием ионов Co<sup>3+</sup>, и значительная часть этих ионов должна быть в низкоспиновом состоянии LS, поскольку ионный радиус в LS меньше, чем в IS и HS. Поэтому заселённость LS спинового состояния должна коррелировать с объёмом элементарной ячейки, которая для допированного кальцием соединения меньше по сравнению с недопированным Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub>. Следовательно, можно ожидать, что приложение внешнего высокого давления приводит к преимущественно заселению LS и IS состояний с меньшим радиусом, чем HS состояние, аналогично тому, что мы наблюдали в эксперименте, описанном в предыдущем параграфе. Можно заключить, что приложенное давление индуцирует в Sr<sub>2</sub>YCaCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> плавный кроссовер из HS в LS спиновое состояние. Наблюдаемое полное исчезновение магнитного вклада в нейтронной дифракции под воздействием внешнего давления означает стабилизацию низкоспинового состояния LS как в октаэдрических, так и в анион-дефицитном слоях.

В Заключении приводятся основные выводы и результаты работы:

– В представленной работе проведено исследование влияния структуры на механизмы фазовых магнитных переходов в сильно коррелированных f-d и d-р электронных системах на примере тройных урановых интерметаллидов (f-магнетизм) и допированных сложных оксидов кобальта (d- магнетизм) с использованием комплементарных ядернофизических методов исследования: нейтронной дифракции, рентгеновской дифракции на пучках синхротронного излучения, EXAFS/XANES, XMCD и µSR.

Обнаружена аномальная температурная зависимость тепловых параметров атомов
 в соединении LaCoO<sub>3</sub>, сформулирована модель, проясняющая природу этого явления.

35

Обнаружено, что при допировании LaCoO<sub>3</sub> двухвалентными ионами стронция и бария происходит магнитное разделение фаз путём локальной кластеризации на ферромагнитные кластеры наноразмеров в основной парамагнитной матрице. Найден эффект макроскопического фазового расслоения в кубическом кобальтите La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.87</sub> при понижении температуры ниже 150 К.

– Обнаружен эффект индуцирования ферромагнетизма и подавление антиферромагнитного упорядочения при воздействии высокого внешнего давления на кубический кислород-дефицитный кобальтит La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.8</sub>

Обнаружен эффект полного подавления магнетизма в ортогональных слоистых кобальтитах Sr<sub>2</sub>CaYCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> приложенным внешним давлением.

Экспериментально обнаружена корреляция магнитных свойств тройных урановых интерметаллических соединений от малой степени допирования железом, экспериментально найдена зависимость упорядочения ближнего и дальнего порядков тройных урановых интерметаллидов от температуры и давления, представлена модель магнитного взаимодействия в тройных урановых интерметаллидах модифицированного непрямого обменного взаимодействия РККИ типа.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Gadjiev Structure genesis and magnetic ordering in structure ThCr2Si2 / B. Gadjiev // Low Temperature Physics — 2000 - v.36 - p. 874

2. T. Endstra Hybridization model for the magnetic-ordering behavior of uranium- and ceriumbased 1:2:2 intermetallic compounds / T. Endstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh// Phys.Rev.B – 1993 – v.48 – p. 9595

3. E. Caspi Isotropic one-dimensional RKKY view of the magnetic phase diagram of U(M, M')2X2 compounds / E. Caspi, I. Yaar, M. Melamud, H. Shaked // Phys.Rev.B – 2000 – v.62 – p. 9418

4. G. Beni Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption finestructure spectra / G. Beni, P.M. Platzman // Phys.Rev.B -1976 - v.14 - p.1514

 P. Fornasini Extended x-ray-absorption fine-structure measurements of copper / P. Fornasini,
 S. Beccara, G. Dalba, R. Grisenti, A. Sanson, M. Vaccari, F. Rocca // Phys.Rev.B – 2004– v.70 – p. 174301

6. A. Sanson Negative thermal expansion and local dynamics in Cu<sub>2</sub>O and Ag<sub>2</sub>O / A. Sanson,
F. Rocca, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, M. Dapiaggi // Phys.Rev.B – 2006 – v.73 – p. 214305

7. K. Asai Two Spin-State Transitions in LaCoO<sub>3</sub> / K. Asai, A. Yoneda, O. Yokohura, J.M. Tranquada, G. Shirane // J.Phys.Soc.Jpn. – 1998 – v.67 – p. 290

8. P. Auguatinsky Doping Induced Spin State Transition in LaCoO3: Dynamical Mean-Filed Study / P. Auguatinsky, V. Krapek, J. Kunes // Phys.Rev.Lett – 2013 – v.110 – p. 267204

9. G. Zhang Importance of exchange anisotropy and superexchange for the spin-state transition in RCoO<sub>3</sub> / G. Zhang, E. Gorelov, E. Koch, E. Pavarini // Phys.Rev.B - 2012 - v.86 - p. 184413

10. A.A. Yaroslavtsev Insight into the spin state at the surface of LaCoO3 revealed by photoemission electron microscopy / A.A. Yaroslavtsev, M. Izquierdo, R. Carley, M.E. Davila, A.A. Ünal, F. Kronast, A. Lichtenstein, A. Scherz, S. Molodtsov // Phys.Rev.B – 2016 – v.93 – p. 155137

11. D.I. Khomskii Unusual valence, negative charge-transfer gaps and self-doping in transition-metal / D.I. Khomskii // arXiv:cond-mat/0101164 – 2001

12. I. Troyanchuk Possible surface antiferromagnetisn and no evidence for intergranular tunneling magnetoresistance in  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-d}$  cobaltites / I. Troyanchuk, M. Bushinky, L. Lobanovsky // J.Appl.Phys. -2013 - v.114 - p. 213910

M.A. Korotin Intermediate-spin state and properties of LaCoO<sub>3</sub> / M.A. Korotin, S.Y.
 Ezhov, I.V. Solovyov, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii // Phys.Rev.B – 1996 – v.54 – p. 5309

14. R. Caciuffo Structural details and magnetic order of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  / R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough // Phys.Rev.B – 1999 – v. 59 – p. 1068

15. S. Noguchi Evidence for the Excited Triplet of  $Co^{3+}$  in LaCoO<sub>3</sub> / S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda // Phys.Rev.B - 2002 - v.66 - p.094404

16. A. Podlesnyak Spin-State Transition in LaCoO3: Direct Neutron Spectroscopic Evidence of Excited Magnetic States / A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder // Phys.Rev.Lett. – 2006 – v.97 – p. 247208

17. J.Q. Yan Bond-lenght fluctuations and the spin-state transition in  $LCoO_3$  / J.Q. Yan, J.S. Zhou, J.B. Goodenough // Phys.Rev.B - 2004 - v. 69 - p. 134409

18. J.Q. Yan Ferromagnetism in  $LaCoO_3$  / J.Q. Yan, J.S. Zhou, J.B. Goodenough // Phys.Rev.B - 2004 - v.70 - p. 014402

19. T. Burnus La $Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$  studied by X-ray absorbtion and magnetic circular dichroism spectroscopy / T. Burnus, Z. Hu, H.H. Hsieh, V.L.J. Joly, P.A. Joy, M.W. Haverkort // Phys.Rev.B – 2008 - v.77 - p. 125124

20. C. Ritter A new Monoclinic Perovskite Allotype in Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.6</sub>MnO<sub>3</sub> / C. Ritter, P.G. Radaelli,
B. J, M.D.K. Paul, M.R. // J.Sol.Stat.Chem. – 1996 – v.127 – p. 276

21. F. Damay Structural transitions in the manganite  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  / F. Damay, C. Martin, H. M., M. Maignam, B. Raveau // J.Magn.Magn.Mater. -1998 - v.184 - p.71

22. A. Arulraj Reentrant transition from an incipient charge-ordered state to a ferromagnetic metallic state in a rare-earth manganate / A. Arulraj, A. Biswas, A.K. Raychaudhuri // Phys.Rev.B – 1998 – v.57 – p. R8115®

J.J. Rhyne Long wavelength spin dynamic in La<sub>0.53</sub>Ca<sub>0.47</sub>MnO<sub>3</sub> / ] J.J. Rhyne, K. H., H. Luo, G. Xiao // J.Appl.Phys. – 1998 – v.83 – p. 7339

24. C. Martin Two C-type antiferromagnets with different magnetoresistive properties: Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.85</sub>MnO<sub>3</sub> and Pr<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.85</sub>MnO<sub>3</sub> / C. Martin, M. Maignam, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, A. Kurbakov, V. Trounov // J.Magn.Magn.Mater. – 1999 – v.205 – p. 184

25. M. Kriener Structure, magnetization, and resistivity of  $La_{1-x}M_xCoO_3$  / M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwick, K. Berggold, H. Kiespel // Phys.Rev.B - 2004 - v.69 - p. 094417

26. J.C. Burley Competing electronic ground states in  $La_{1-x}Ca_xCoO_3$  / J.C. Burley, M. J.F., S. Short // Phys.Rev.B - 2004 - v.69 - p. 054401

27. K. Yoshii Magnetic properties of  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$  / K. Yoshii, A. Nakamura // Physica B - 2000 - v.281 - p. 514

28. S. Tsubouchi Electric, magnetic, and calorimetric properties and phase diagram of  $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$  / S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh // Phys.Rev.B, -2004 - v.69 - p.144406

29. A. Krimmel Ferrimagnetic behavior of  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}CoO_3$  / A. Krimmel, M. Reehuis, M. Paraskevopoulos, J. Hemberger // Phys.Rev.B -2001 - v.64 - p. 224404

30. A. Maignan Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient Perovskites  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ , closely related to the "112" structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguen, B. Raveau // J.Sol.Stat.Chem. – 1999 – v.142 – p. 247

31. M. Soda Magnetic Structures and Spin States of NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / M. Soda, Y. Yasui, M. Ito, S.
Iikubo, M. Sato // J.Phys.Soc.Jpn. - 2004 - v. 73 - p. 464

32. M. Soda Existence of  $Co^{3+}$  low-spin state in TbBaCo<sub>2</sub>O<sub>5. 5</sub> / M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi, T. Fujita // J.Phys.Soc.Jpn. -2006 - v.75 - p. 104708

33. N. Golosova Spin state and magnetic transformations in  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  at high pressures / N. Golosova, D. Kozlenko, L. Dubrovinsky, O. Drozhzhin, S. Istomin, B. Savenko // Phys.Rev. B - 2009 - v.79 - 104431

34. D. Sheptyakov Correlation of chemical coordination and magnetic ordering in  $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$  / D. Sheptyakov, V. Pomjakushin, O. Drozhzhin, S. Istomin, E.V. Antipov, I.A. Bobrikov, A. Balagurov // Phys.Rev.B – 2009 – v. 80 – p.024409

35. S. Istomin Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  / . Istomin, J. Grins, G. Swensson, O. Drozhzhin, V.L. Kozhevnikov, E.V. Antipov// Chem.Mater. – 2003 - v.15 - p.4012

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

### Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science

A1. Balagurov A.M. Magnetic structure of iron-doped UPd<sub>2</sub>Ge<sub>2.</sub> / A.M.Balagurov, **V.V.Sikolenko**, I.S.Lyubutin, G.André; F.Bourée, H.M.Duh // JETP Letters. – 1997. – V. 66. – P. 647.

A2. Balagurov A.M. Neutron diffraction study of the  $U(Pd_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$  magnetic structure / A.M.Balagurov, E.V.Raspopina, **V.V.Sikolenko**, I.S.Lyubutin, A.S.Stepin, A.V.Gribanov, G.André; F.Bourée, H.M.Duh // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – V. 210. – P. 225.

A3. Raspopina E.V. Magnetic structure of  $U(Pd_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$  studied by  $\mu$ SR: comparison with neutron diffraction data / E.V.Raspopina, A.M.Balagurov, V.Yu.Pomjakushin, **V.V.Sikolenko**, A.V.Gribanov, A.Amato, A.Schenk // Physica B. – 2000. – v.289 – P. 282.

A4. Pomjakushin V.Yu. Modulated magnetic structure of  $U(Pd_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$  studied by  $\mu$ SR / V.Yu.Pomjakushin, E.V.Raspopina, A.M.Balagurov, **V.V.Sikolenko**, A.V.Gribanov, A.Amato, A.Schenk, U.Zimmermann, I.S.Lyubutin // Journal of Physics: Condensed Mat. – 2000. – V. 12. – P. 7969.

A5. Sikolenko V.V. Structural study of  $U(Pd_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$  at high pressure / **V.V.Sikolenko**, E.V.Pomjakushina, D.P.Kozlenko, V.Yu.Pomjakushin, A.M.Balagurov, L.Keller, V.P.Glazkov, I.N.Goncharenko, A.V.Gribanov, B.N.Savenko // Journal of Physics: Condensed Mat. – 2003. – V. 15. – P. 2825.

A6. Sikolenko V.V.  $\mu$ SR and neutron diffraction studies of U(Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> magnetic structure / **V.Sikolenko**, E.Pomjakushina, U.Zimmermann, A.V.Gribanov // Physica B. – 2006. – V. 374-375. – P. 171.

A7. Sikolenko V.V. EXAFS and X-Ray diffraction study of LaCoO<sub>3</sub> across the spin-state transition / V.**Sikolenko**, I.Troyanchuk, V.Efimov, E.Efimova, D.Karpinsky, S.Pascarelli, O.Zakharko, A.Ignatov, D.Aquillanti, A.Selutin, A.Shmakov, D.Prabhakaran. // Journal of Physics: Conf.Ser. – 2016. – V. 712. – P. 012118.

A8. Efimov V. Anomalous behavior of displacement correlation function and strain in lanthanum cobalt oxide analyzed both from X-ray powder diffraction and EXAFS data. / V.Efimov, **V.Sikolenko**, E.Efimova, I.O.Troyanchuk, D.Karpinsky, ,S.I.Tiutiunnikov, B.N.Savenko, D.Novoselov, D.Prabhakaran. // Powder diffraction. – 2017. – V. 32. – P. S151.

A9. Sikolenko V. Investigation of a Spin Transition in a LaCoO<sub>3</sub> Single Crystal by the Method of X-Ray Magnetic Circular Dichroism at the Cobalt K- and L<sub>2,3</sub>-Edges / **V.Sikolenko**, I.O.Troyanchuk, D.V.Karpinsky, A.Rogalev, F.Wilhelm, R.Rosenberg, D.Pabhakaran, E.A.Efimova, V.V.Efimov, S.I.Tiutiunnikov, I.Bobrikov. // Physics of the Solid States. – 2018. – V. 60. – P. 288.

A10. Feygenson M. Manifold of spin states and dynamical temperature effects in LaCoO<sub>3</sub>: experimental and theoretical insights / M.Feygenson, D.Novoselov, S.Pascarelli, R.Chernikov, O.Zaharko, F.Porcher, D.Karpinsky, A.Nikitin, D.Prabhakaran, A.Sazonov and **V.Sikolenko** // Phys.Rev. B – 2019. – V. 100. – P. 054306.

A11. Sikolenko V.V. Neutron Diffraction Studies of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  M agnetic Structure at x = 0.15 and 0.3 / **V.VSikolenko**, E.V.Pomjakushina, S.Ya.Istomin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -2003. - V.258-259. - P.300.

A12. Sikolenko V.V. Magnetic properties of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  (x = 0.15 and 0.3). / **V.V.Sikolenko**, A.P.Sazonov, I.O.Troyanchuk, D.Többens, U.Zimmermann, E.V.Pomjakushina, H.Szymczak // Journal of Physics: Condensed Mat. – 2004. – V. 16. – P. 7313.

A13. Sikolenko V.V. Phase separation in  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  solid solutions with perovskite structure. / **V.V.Sikolenko**, A.P.Sazonov, V.V.Efimov, E.A.Efimova, V.V.Kriventsov, D. I. Kochubej, U.Zimmermann // Crystallography Reports. – 2006. – V. 51. – P. S67.

A14. Efimova E. Short- and long-range order in  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  and  $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ . / E. Efimova, V.Efimov, D.Karpinsky, A.Kuzmin, J.Purans, **V.Sikolenko**, S.Tiutiunnikov, I.Troyanchuk, E.Welter, D.Dajac, V.Simkin, A.Sazonov. // Journal of Phys. And Chem. of Solids – 2008. – V. 69. – P. 2187.

A15. Sazonov A.P. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $La_{1-x}Ba_xCoO_3$  (x = 0.2 and 0.3)./ A.P.Sazonov, I.O.Troyanchuk, H.Gamari-Seale, **V.V.Sikolenko**, K.L.Stefanopoulos, G.K.Nicolaides, Y.K.Atanassova. // Journal of Physics: Condensed Mat. – 2009. – V. 21. – P. 156004.

A16. Sazonov A.P. Crystal structure, magnetic and electrical properties of the  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_3$  system./ A. P.Sazonov, I.O.Troyanchuk, **V.V.Sikolenko**, G.M.Chobot and H.Szymczak // Journal of Physics: Condensed Mat. – 2005. – V. 17. – P. 4181.

A17. Sikolenko V.V. Neutron diffraction and synchrotron radiation studies of  $La_xSr_xCoO_3$  magnetic properties./ **V.Sikolenko**, A.Sazonov, V.Efimov, V.Krivencov, N.Darowski, D.Vyalikh // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 310. – P. e181.

A18. Sikolenko V.V. Neutron Diffraction Study of Magnetic and Structural Transitions in complex Nb-doped cobalt oxides./ **V.V.Sikolenko**, V.V.Efimov, D.V.Karpinsky, M.V.Bushinsky, S.I.Tiutiunnikov, S.Schorr. // Journal of Surface Investigation. – 2020. – V. 14. – P. S218.

A19. Sikolenko V.V. Positive magnetoresistive effect in rare-earth cobaltites./ I.O.Troyanchuk, M.V.Bushinsky, D.V.Karpinsky, V.M.Dvoryansky, V.V.Sikolenko, A.M.Balagurov // JETP Letters. – 2009. – V. 89. – P. 319.

A20. Troyanchuk I.O. The low-temperature macroscopic phase separation in La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-d</sub> cobaltite./ I.O.Troyanchuk, D.V.Karpinsky, M.V.Bushinsky, **V.Sikolenko**, V.Efimov, A.Cervellino // JETP Letters – 2011. – V. 93. – P. 139.

A21. Sikolenko V.V. Structural and magnetic properties of La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-d</sub> cobaltites./ **V.Sikolenko**, V.Efimov, I.O.Troyanchuk, D.V.Karpinsky, M.V.Bushinsky, D.Sheptyakov // Journal of Physics: Conf.Ser. – 2012. – V. 391. – P. 012106.

A22. Sikolenko V.V. The study of doped complex cobalt oxides by neutron diffraction and methods based on synchrotron radiation./ **V.V.Sikolenko**, V.V.Efimov, E.A.Levterova, S.I.Tiutiunnikov, I.O.Troyanchuk, D.V.Karpinsky, M.V.Bushinsky. // Journal of Surface Investigation. -2020. - V. 1. - P. 17.

A23. Sikolenko V. High pressure effects on the magnetic and crystal structure of La<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>CoO<sub>3</sub>./ **V.Sikolenko**, I.Troyanchuk, D.Karpinsky, S.Schorr, M.Silibin, C.Ritter, F.R.Schilling. // Mater.Chem.Phys – 2016. – V. 181. – P. 78.

A24. Sikolenko V. High pressure induced spins state crossover in  $Sr_2CaYCo_4O_{10.5.}$  / **V.Sikolenko**, I.Troyanchuk, M.Bushinsky, V.Efimov, L.Keller, J.S.White, F.R.Schilling, S.Schorr. // Journal of Physics: Condensed Mat. – 2015. – V. 27. – P. 046005.

A25. Troyanchuk I.O. Crystal Structure and Ferromagnetic Component in Layers Perovskite Sr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>CoO<sub>2.65</sub>. / I.O.Troyanchuk, M.V.Bushinsky, N.V.Tereshko, V.V.Sikolenko, C.Ritter // Crystallography Reports. – 2019. – V. 64. – P. 975.