

УДК 538.9  
На правах рукописи

ГОЛОСОВА Наталья Олеговна

**МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИЗМЕНЕНИЕ СПИНОВОГО  
СОСТОЯНИЯ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ КОБАЛЬТА ПРИ  
ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико - математических наук

Дубна – 2010

Работа выполнена в Научно-экспериментальном отделе нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
Савенко Борис Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Соменков Виктор Александрович  
  
кандидат физико-математических наук  
Садыков Равиль Асхатович

Ведущая организация: Институт сверхпроводимости и физики твердого тела, Российский научный центр “Курчатовский Институт”

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2010 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 720.001.06 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (141980 Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Объединенного института ядерных исследований.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук

А. Г. Попеко

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Сложные оксиды кобальта  $R_{1-x}A_xCoO_{3-d}$  и  $R_{2-x}A_xCoO_4$  (R-редкоземельный, A - щелочноземельный элементы) проявляют большое разнообразие физических явлений - переходы между различными спиновыми состояниями, переход диэлектрик-металл, гигантское магнетосопротивление, различные типы магнитного, орбитального и зарядового упорядочения, структурные фазовые переходы, изучение и объяснение которых является одним из наиболее приоритетных направлений современной физики конденсированных сред [1-4]. Благодаря особым свойствам, в настоящее время рассматривается возможность их широкого технологического применения в качестве газовых мембран, электродов в топливных элементах, катализаторов. Сложные оксиды кобальта проявляют тесную взаимосвязь между структурными, магнитными и транспортными свойствами, поэтому вариация межатомных расстояний и углов различными методами (например, "внутреннее" давление за счет химического замещения или внешнее высокое давление) часто приводит к существенному изменению магнитных и транспортных свойств [5].

Уникальные особенности сложных оксидов кобальта, содержащих ионы  $Co^{3+}$ , по сравнению с оксидами других переходных металлов, связаны с их необычной электронной конфигурацией, для которой энергия расщепления основного состояния в кристаллическом электрическом поле сравнима с энергией внутриатомного обменного взаимодействия, поэтому с ростом температуры возможно тепловое возбуждение электронов с  $t_{2g}$  на  $e_g$  – энергетический уровень. С повышением температуры в соединениях  $RCoO_3$  со структурой типа перовскита происходит переход из немагнитного в парамагнитное состояние, связанное с изменением электронной конфигурации ионов  $Co^{3+}$  с низкоспиновой (НС,  $t_{2g}^6e_g^0$ ,  $S = 0$ ) на промежуточно-спиновую (ПС,  $t_{2g}^5e_g^1$ ,  $S = 1$ ) при  $T_S \sim 100$  К ( $LaCoO_3$ ) – 800 К ( $YCoO_3$ ), а также переход диэлектрик-металл при  $T_{IM} \sim 500$  К ( $LaCoO_3$ ) – 800 К ( $YCoO_3$ ) [6-9]. Предполагается, что в  $LaCoO_3$  при  $T_{IM}$  происходит еще одно изменение спинового состояния, с промежуточно-спинового ПС на высокоспиновое (ВС,  $t_{2g}^4e_g^2$ ,  $S = 2$ ), поскольку в окрестности  $T_{IM}$  наблюдается дополнительная аномалия магнитной восприимчивости [10]. При замещении редкоземельного элемента щелочноземельным элементом в соединениях  $R_{1-x}A_xCoO_3$  (при  $x > 0.18$ ) и  $La_{2-x}Sr_xCoO_4$  (при  $x > 1.1$ ) наблюдается возникновение ферромагнитного (ФМ) металлического состояния [3].

Введение кислородных вакансий приводит к формированию новых структурных фаз и существенному изменению физических свойств соединений  $R_{1-x}A_xCoO_{3-d}$ . В отличие от стехиометрических соединений  $R_{1-x}A_xCoO_3$ , они имеют более сложную кристаллическую структуру типа браунмиллерита (фаза 314) и антиферромагнитное (АФМ) диэлектрическое состояние G-типа.

Недавно было обнаружено, что влияние высокого давления приводит к значительному изменению магнитных и транспортных свойств соединений  $R_{1-x}A_xCoO_3$  - существенному уменьшению температуры Кюри, уменьшению

намагниченности и сильному подавлению электропроводности [11-13]. В  $\text{LaCoO}_3$  обнаружено смещение области существования парамагнитного состояния в диапазон более высоких температур [14]. Данные явления указывают на сильную зависимость энергетического баланса различных спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  от изменения межатомных расстояний  $\text{Co-O}$  и углов  $\text{Co-O-Co}$  при высоких давлениях.

По сравнению с другими экспериментальными методами, воздействие высокого давления является прямым методом контролируемого изменения магнитных взаимодействий за счет вариации межатомных расстояний и углов. Структурные исследования при высоких давлениях дают уникальную возможность изучения взаимосвязи изменений структурных параметров кристалла, межатомных расстояний и углов с изменениями магнитной структуры и макроскопических свойств (магнитных и транспортных), что необходимо для понимания природы и механизмов физических явлений, наблюдаемых в сложных оксидах кобальта.

Наилучшим методом исследования кристаллической и магнитной структуры материалов, содержащих легкие элементы (O, H, D), а также элементы с близкими атомными номерами является нейтронная дифракция [15-18]. Нейтронная дифракция позволяет определить структурные параметры легких элементов с существенно более высокой точностью по сравнению с дифракцией рентгеновского и синхротронного излучения и является прямым методом определения параметров магнитной структуры.

**Целью** настоящей диссертационной работы являлось систематическое исследование изменений кристаллической и магнитной структуры, спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в сложных оксидах кобальта, выбранных в качестве модельных объектов этого класса соединений, и их роли в формировании магнитных и других физических свойств этих соединений.

Ставились следующие **задачи**:

1. исследовать кристаллическую структуру и изменения спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтите лантана  $\text{LaCoO}_3$  в широком диапазоне давлений и температур;
2. исследовать кристаллическую и магнитную структуры кобальтитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$  в широком диапазоне давлений и температур;
3. исследовать кристаллическую и магнитную структуру соединения  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  в широком диапазоне давлений и температур;
4. исследовать кристаллическую и магнитную структуры анион-дефицитного соединения  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  в широком диапазоне давлений и температур.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Подавление парамагнитного состояния в  $\text{LaCoO}_3$  при сжатии, связанное с увеличением энергетических расщеплений между спиновыми состояниями НС-ПС и НС-ВС.

2. Подавление ферромагнитного состояния в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  при воздействии высоких давлений, связанное со стабилизацией немагнитного низкоспинового состояния.
3. Стабильность ферримагнитного состояния в  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$  при высоких давлениях, обусловленная магнитным взаимодействием между подрешетками Nd и Co.
4. Стабильность ферромагнитного состояния в  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$ , связанная с квазидвумерным характером магнитных взаимодействий.
5. Подавление исходного антиферромагнитного состояния G-типа и обнаружение нового антиферромагнитного состояния в  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  при высоких давлениях.

### **Научная новизна**

Впервые были определены температурные зависимости заселенностей основного немагнитного НС и термически возбуждаемых парамагнитных ПС и ВС спиновых состояний при различных давлениях, барические зависимости энергетических расщеплений НС-ПС и НС-ВС в  $\text{LaCoO}_3$ . На основе полученных данных рассчитана парамагнитная восприимчивость.

В  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  впервые обнаружено уменьшение упорядоченного магнитного момента Co и температуры Кюри под давлением, свидетельствующее о подавлении ферромагнитного состояния, связанного со стабилизацией немагнитного НС состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ . В  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$ , напротив, величина магнитного момента Co и температуры Кюри для ферримагнитного состояния слабо зависят от давления, что говорит о важной роли обменных взаимодействий R-Co в формировании магнитных свойств. В  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  определенная величина упорядоченного магнитного момента существенно меньше по сравнению с  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$ , что указывает на наличие фазового расслоения и магнитно-неупорядоченных областей, сосуществующих с ферромагнитными областями. Такое поведение и слабая зависимость величины упорядоченного магнитного момента от давления могут быть обусловлены сосуществованием ионов  $\text{Co}^{3+}$  в НС и ПС состояниях, а также квазидвумерным характером магнитных взаимодействий в данном соединении.

В анион-дефицитном соединении  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  впервые обнаружено резкое уменьшение упорядоченного момента Co и температуры Нееля под давлением для АФМ состояния G-типа, что указывает на изменение спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  с промежуточно-спинового на низкоспиновое.

Для всех исследуемых соединений впервые получены барические зависимости структурных параметров.

### **Научная и практическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о механизмах изменения спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , магнитных фазовых переходов и их роли в

формировании физических свойств исследуемых и родственных кристаллических материалов.

Сложные магнитные оксиды кобальта имеют перспективные технологические применения в качестве электродов в топливных элементах, катализаторов, газовых мембран. Изменения спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  могут вызвать существенные изменения магнитных, транспортных и других физических свойств и параметров, в частности, коэффициента теплового расширения. Полученные экспериментальные результаты могут служить основой для теоретических расчетов физических свойств данных соединений в зависимости от структурных параметров, что имеет важное значение для структурного дизайна функциональных материалов с заданными свойствами. Экспериментально установленные закономерности в изменении спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  при вариации структурных параметров за счет воздействия высокого давления могут непосредственно использоваться для эмпирического прогнозирования физических свойств сложных оксидов кобальта и родственных соединений.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на Совещаниях по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (г. Обнинск, 2006 г.; г. Гатчина, 2008 г.), на Совещаниях по исследованиям на реакторе ИБР-2 (г. Дубна, 2005 г., 2006 г.), на Европейских конференциях по высоким давлениям (г. Карлсруэ, 2005 г.; г. Прага, 2006 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и библиографии. Работа содержит 98 страниц, 41 рисунок, 11 таблиц.

### **Содержание работы**

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность работы, дана информация по апробации работы и изложено краткое содержание диссертации по главам.

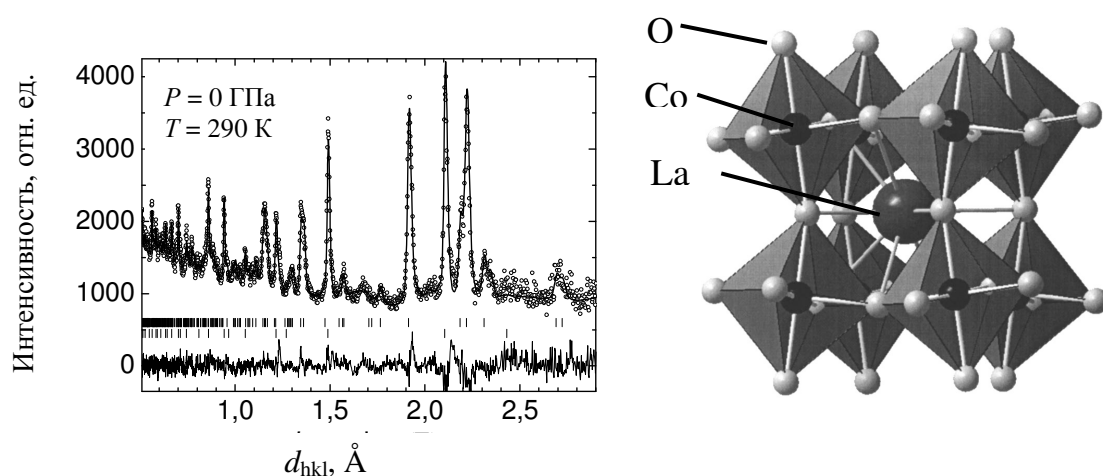
В **Первой главе** приводится обзор основных сведений об исследуемых соединениях, методики проведения экспериментов по рассеянию нейтронов при высоких давлениях.

Во **Второй главе** представлено описание приборной базы, используемой для проведения экспериментов. Основная часть исследований, составивших основу диссертационной работы, была проведена методом рассеяния нейтронов в интервале давлений 0 – 5 ГПа с помощью техники сапфировых наковален на специализированном спектрометре ДН-12 [19, 20] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна). Дополнительные

нейтронографические эксперименты проводились на дифрактометре Pearl/HiPr [21] (импульсный нейтронный источник ISIS, Лаборатория Резерфорда Апплетона, Великобритания) с использованием камеры высокого давления «Париж-Эдинбург» до 3.7 ГПа.

**Третья глава** посвящена исследованию кристаллической структуры и изменений спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтите лантана  $\text{LaCoO}_3$  при высоких давлениях.

Согласно данным нейтронной дифракции (рис. 1) кристаллическая структура  $\text{LaCoO}_3$  описывается моделью ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), отличительной чертой которой является изотропность кислородных октаэдров, имеющих одинаковые значения длин валентных связей  $\text{Co-O}$  и величин валентных углов  $\text{Co-O-Co}$  (рис. 1).

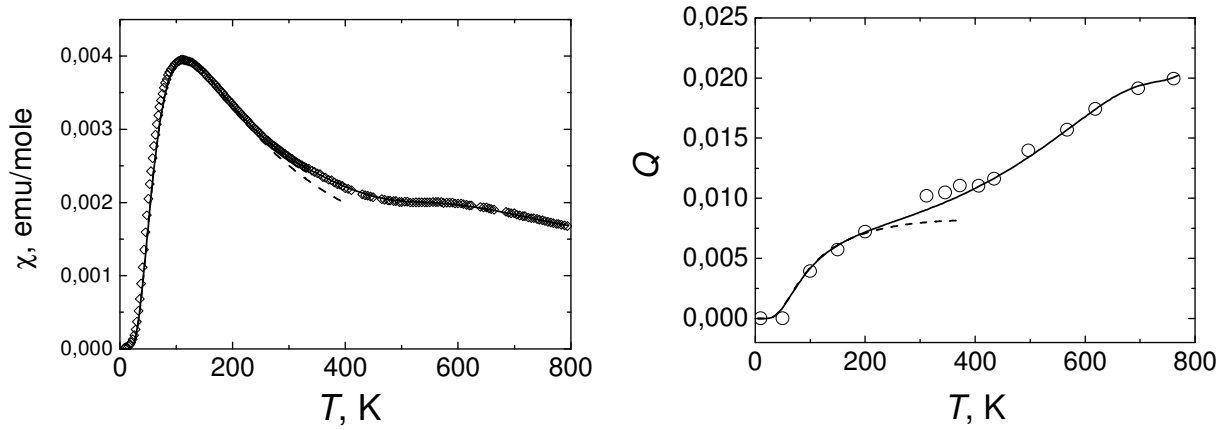


**Рис. 1.** Фрагмент дифракционного спектра для  $\text{LaCoO}_3$ , измеренный на дифрактометре Pearl/HiPr при нормальных условиях (слева), и соответствующая ему ромбоэдрическая кристаллическая структура (справа).

С ростом давления кристаллическая структура  $\text{LaCoO}_3$  сохраняет свою исходную симметрию, параметры элементарной ячейки и длина связи  $\text{Co-O}$  линейно уменьшаются, а значение валентного угла  $\text{Co-O-Co}$  несколько увеличивается. Коэффициенты линейной сжимаемости параметров элементарной ячейки  $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$  ( $a_i = a, c$ ) составляют  $k_a = 0.0019(3)$  ГПа<sup>-1</sup> и  $k_c = 0.0022(2)$  ГПа<sup>-1</sup>, соответственно, а значение коэффициента линейной сжимаемости длины связи  $\text{Co-O}$  составило  $k_{\text{Co-O}} = 0.0024(3)$  ГПа<sup>-1</sup>.

Изменения спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  проявляются в виде аномалий на температурных зависимостях магнитной восприимчивости  $\chi$  и дополнительного вклада в тепловое расширение при  $T \sim 100$  и 500 К [6-8,10]. На рис. 2 показаны температурные зависимости  $\chi$  и аномального вклада в тепловое расширение элементарной ячейки  $Q = (V - V_T)/V_T$  ( $V_T$  - ожидаемая температурная зависимость объема элементарной ячейки в отсутствие изменения спинового состояния).

В трехуровневой модели НС-ПС-ВС переходов магнитная восприимчивость  $\chi$  и аномальная составляющая  $Q$  теплового расширения элементарной ячейки в  $\text{LaCoO}_3$  могут быть записаны в виде:



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости (слева) и аномального вклада в тепловое расширение элементарной ячейки (справа)  $\text{LaCoO}_3$ .

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B T} [S_1(S_1 + 1)x_1 + S_2(S_2 + 1)x_2], \quad (1)$$

$$Q = Q_1 x_1 + Q_2 x_2. \quad (2)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $S_1 = 1$ ,  $S_2 = 2$  – величины спинов ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в ПС и ВС состояниях,  $g$  – фактор Ланде и

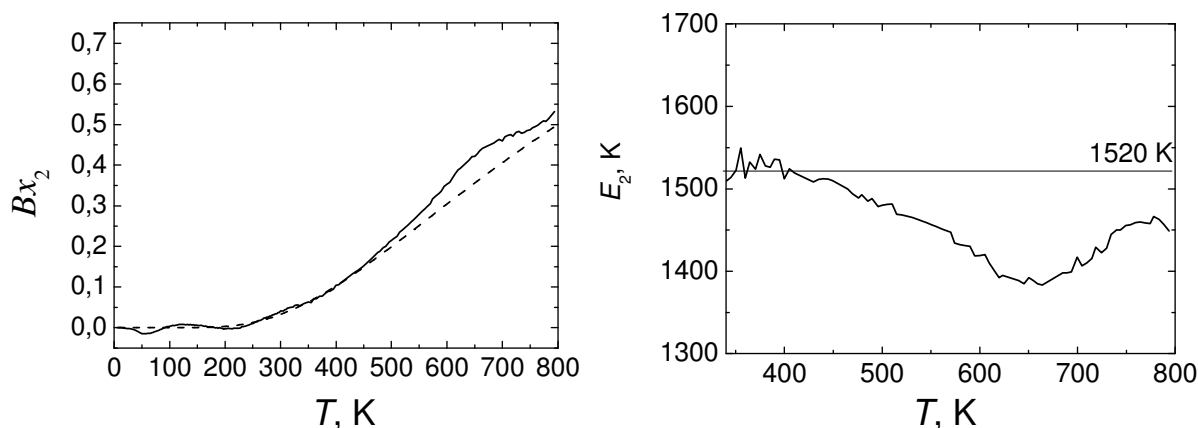
$$x_{1,2} = v_{1,2} \exp(-E_{1,2}/k_B T) / (1 + v_1 \exp(-E_1/k_B T) + v_2 \exp(-E_2/k_B T)) \quad (3)$$

- соответствующие заселенности электронами ПС и ВС состояний, зависящие от их факторов вырождения  $v_1$  и  $v_2$ , а также энергий расщепления  $E_1$  и  $E_2$  между НС и ПС состояниями и НС и ВС состояниями, соответственно. Коэффициенты  $Q_1$  и  $Q_2$  связаны с изменением равновесного объема элементарной ячейки, вызванного переходами ионов  $\text{Co}^{3+}$  из НС в ПС и ВС состояния, соответственно. Орбитальное вырождение ПС и ВС состояний снимается вследствие локальных структурных искажений [8, 9], поэтому  $v_1 = 3$  для ПС состояния и  $v_2 = 5$  для ВС состояния.

Исходя из большой разницы температур, соответствующих аномалиям магнитной восприимчивости, в области низких температур заселенностью  $x_2$  ВС состояния можно пренебречь. В результате интерполяции экспериментальных данных  $\chi$  и  $Q$  (рис. 2) с помощью выражений (1)-(3) получена величина энергии расщепления между НС и ПС состояниями  $E_1 = 185$  К. При  $T < 200$  К экспериментальные и вычисленные кривые  $\chi$  и  $Q$  (рис. 2, экспериментальные точки и рассчитанные пунктирные линии, соответственно) согласуются между собой. При  $T > 200$  К растет заселенность ВС состояния и экспериментальные и вычисленные кривые расходятся (рис. 2). Зная зависимость  $x_1(T)$  можно определить  $x_2(T)$ , решая систему линейных уравнений (1)-(3). Полученная температурная зависимость  $(\chi T - A Q) = B x_2$ , где  $B = N_A g^2 \mu_B^2 S_2(S_2 + 1)/3k_B - A Q_2$  и  $A = N_A g^2 \mu_B^2 S_1(S_1 + 1)/3k_B Q_1$  показана на рис. 3. Эта кривая хорошо описывается на основе выражений (1)-(3) при температуре  $T < 450$  К со значениями коэффициентов  $Q_1 = 0.013$ ,  $Q_2 = 0.07$  и соответствующими энергиями расщепления  $E_1 = 185$  К и  $E_2 = 1520$  К. При более высоких температурах кривая подгонки отличается от



экспериментальной  $Bx_2(T)$  и ведет себя почти линейно с ростом температуры. Такое расхождение может быть вызвано температурным изменением значения  $E_2$  в области перехода полупроводник-металл. Температурная зависимость  $E_2(T)$ , рассчитанная на основе зависимости  $Bx_2(T)$  с учетом выражения (3), показана на рис. 3.



**Рис. 3.** Слева: температурная зависимость  $Bx_2 = (\chi T - AQ)$  (сплошная линия) и кривая подгонки (пунктирная линия), рассчитанная с помощью выражений (1)-(3). Справа: Температурная зависимость энергии расщепления  $E_2$  между НС и ВС состоянием в  $\text{LaCoO}_3$ .

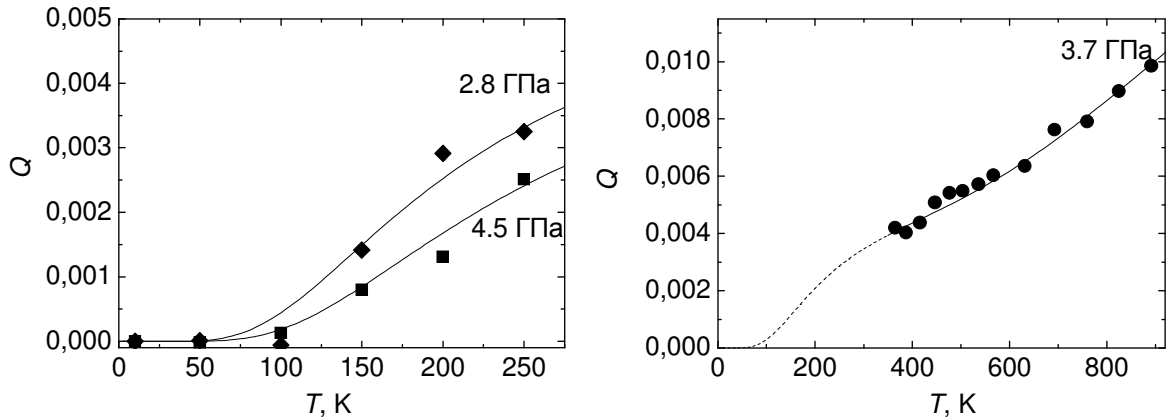
Зная температурную зависимость  $E_2(T)$  можно описать поведение  $\chi(T)$  и  $Q(T)$  во всем исследуемом интервале температур  $10 < T < 800$  К (см. рис. 2, сплошные линии). Экспериментальное поведение кривых магнитной восприимчивости  $\chi$  и аномальной составляющей объема элементарной ячейки  $Q$  в  $\text{LaCoO}_3$  успешно описываются, полагая, что энергии расщепления  $E_1$  и  $E_2 = \text{const}$  в области перехода ионов  $\text{Co}^{3+}$  из НС в ПС состояние и  $E_2 = E_2(T)$  в области перехода ионов  $\text{Co}^{3+}$  из ПС в ВС состояние.

Зависимости аномального вклада в тепловое расширение элементарной ячейки при высоких давлениях до 4.5 ГПа в области низких и высоких температур приведены на рис. 4. Интерполяция экспериментальных данных проводилась таким же образом, как и в случае нормального давления.

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные хорошо описываются в предположении, что  $E_1$  и  $E_2$  не зависят от температуры. Значения  $E_1$  и  $E_2$ , характеризующие энергии расщепления между НС и ПС состоянием и НС и ВС состоянием, резко возрастают с увеличением давления (Табл. 1).

На рис. 5 показаны вычисленные температурные зависимости заселенностей  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$  НС, ПС и ВС состояний, соответственно, и магнитной восприимчивости для  $\text{LaCoO}_3$  при различных давлениях. Полученные кривые заселенностей были рассчитаны, полагая, что  $E_1$  и  $E_2$  являются линейной функцией давления (Табл. 1). Как видно из рис. 5, при увеличении давления заселенность ПС и ВС состояний уменьшается, в то время как заселенность НС состояния увеличивается. С увеличением давления рассчитанные температурные кривые магнитной восприимчивости демонстрируют резкое уменьшение интенсивности низкотемпературного пика на кривой восприимчивости, а также его уширение и сдвиг в область более высоких

температур (рис. 5), что согласуется с экспериментальными данными [14]. При увеличении давления значения энергий расщепления  $E_1$  и  $E_2$  существенно возрастают, вследствие чего высокотемпературные аномалии на кривых  $\chi(T)$  и  $Q(T)$  становятся слабо выраженными и сдвигаются в область более высоких температур  $T > 800$  К (рис. 4 и 5).

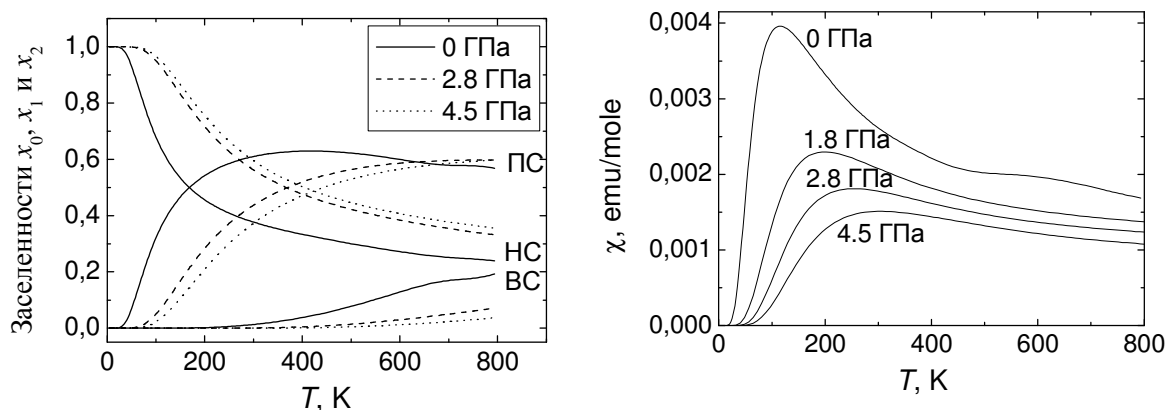


**Рис. 4.** Температурные зависимости аномального вклада  $Q$  в тепловое расширение элементарной ячейки в  $\text{LaCoO}_3$  при давлениях  $P = 2.8$  и  $4.5$  ГПа и низкой температуре 16 – 250 К (слева), и  $P = 3.7$  ГПа и высокой температуре 300 - 900 К (справа). Показаны экспериментальные точки и кривые подгонки (сплошные линии), полученные на основе модели последовательных переходов ионов  $\text{Co}^{3+}$  НС-ПС-ВС состояния. Пунктирная линия – ожидаемое поведение  $Q(T)$  в области низких температур при давлении  $P = 3.7$  ГПа.

**Таблица 1.** Энергии расщепления  $E_1$  и  $E_2$  между НС и ПС состояниями и НС и ВС состояниями, соответственно, а также коэффициенты  $Q_1$  и  $Q_2$ , рассчитанные при разных давлениях в  $\text{LaCoO}_3$ .

$P$ , ГПа	$E_1$ , К	$E_2$ , К	$Q_1$	$Q_2$
0	185	1520	0.0130	0.070
2.8	405	-	0.0088	-
3.7	445*	2820	0.0085*	0.069
4.5	485	-	0.0083	-

\*Значения рассчитаны из экспериментальных зависимостей  $E_1(P)$  и  $Q_1(P)$ .



**Рис. 5.** Рассчитанные температурные зависимости заселенностей  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$  НС, ПС и ВС состояний (слева), и магнитной восприимчивости (справа) для  $\text{LaCoO}_3$  при различных давлениях.

В Четвертой главе приводятся результаты исследования изменений кристаллической и магнитной структуры сложных оксидов кобальта  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$  при высоких давлениях и их взаимосвязи с изменением спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

Дифракционные спектры  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (рис. 6), измеренные при давлениях 0 – 4.2 ГПа и температурах 10 - 300 К, соответствуют ромбоэдрической кристаллической структуре симметрии  $R\bar{3}c$ . С ростом давления происходит линейное уменьшение параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки. Также наблюдается уменьшение длины связи Co-O и увеличение валентного угла Co-O-Co. С понижением температуры появляется дополнительный магнитный вклад в дифракционные пики (0 1 2) и (1 1 0)/(1 0 4), обусловленный ферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов Co (рис. 6).

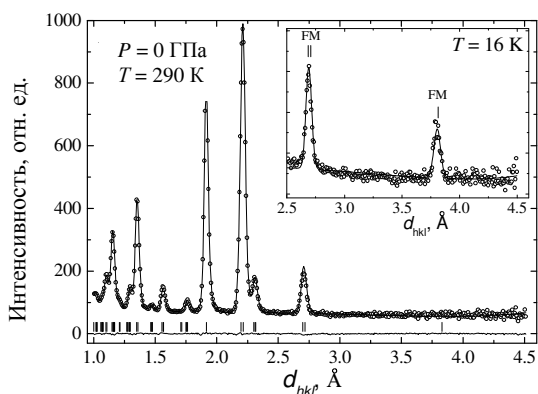


Рис. 6. Фрагменты дифракционных спектров для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ , измеренные при нормальном давлении и  $T = 16$  и 290 К.

Из анализа температурных зависимостей магнитных моментов ионов Co обнаружено, что температура Кюри  $T_C$  линейно уменьшается с 205 К ( $P = 0$ ) до 170 К ( $P = 4.2$  ГПа) (рис. 7) с  $dT_C/dP = -8.3(8)$  К/ГПа. Такое барическое поведение  $T_C$  контрастирует с другими оксидами переходных металлов, в частности,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  и др., для которых наблюдается увеличение температуры Кюри и температуры перехода диэлектрик - металл  $T_{\text{IM}}$  под давлением, вызванное уширением зоны носителей заряда

$W \sim \cos^2 \theta_{\text{M-O-M}} / l_{\text{M-O}}^{3.5}$  (здесь  $\theta_{\text{M-O-M}}$  и  $l_{\text{M-O}}$  – средние значения валентного угла и длины связи между атомами переходного металла и кислорода) [24-26].

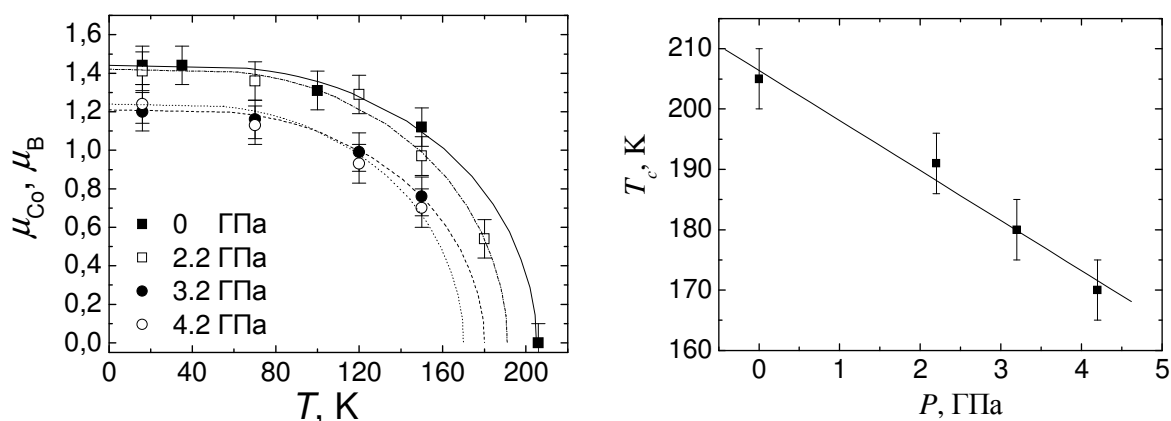


Рис. 7. Слева: температурные зависимости магнитных моментов ионов кобальта в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  при различных давлениях, интерполированные функцией Бриллюэна. Справа: зависимость температуры Кюри  $T_C$  от давления.

Полученный результат объясняется переходом части ионов  $\text{Co}^{3+}$  из ПС состояния  $t_{2g}^5 e_g^1$  в НС состояние  $t_{2g}^6 e_g^0$  под воздействием высокого давления за счет увеличения расщепления  $\Delta$  между основным  $t_{2g}$  и возбужденным  $e_g$

энергетическими уровнями в кристаллическом электрическом поле. В результате происходит эффективное уменьшение концентрации носителей заряда в системе, приводящее к уменьшению температур  $T_C \approx T_{IM}$ .

Изменение концентрации  $Co^{3+}$  в НС состоянии можно оценить исходя из изменения средней величины упорядоченного магнитного момента  $\mu$  ионов Со под давлением:

$$\mu = ((1-x-y) \cdot S_{Co^{3+}(IS)} + y \cdot S_{Co^{3+}(LS)} + x \cdot S_{Co^{4+}(LS)}) \cdot g\mu_B, \quad (4)$$

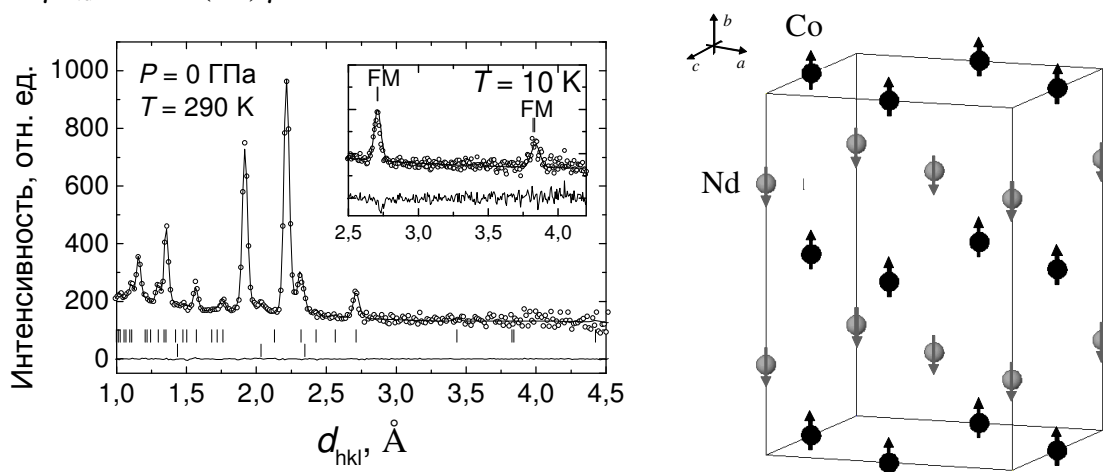
где  $x = 0.3$  – концентрация ионов  $Co^{4+}$ ,  $y$  – концентрация ионов  $Co^{3+}$ , находящихся в НС состоянии,  $S_{Co^{3+}(IS)} = 1$  и  $S_{Co^{3+}(LS)} = 0$  – величины спинов ионов  $Co^{3+}$ , находящихся в ПС и НС состояниях, соответственно,  $S_{Co^{4+}(LS)} = 1/2$  – величина спина ионов  $Co^{4+}$ , находящихся в НС состоянии,  $g = 2$  – гиромагнитное отношение. Таким образом, при приложении давления до 4.2 ГПа концентрация ионов  $Co^{3+}$  в НС состоянии увеличивается примерно на 10 %, вследствие чего происходит подавление ферромагнитного состояния  $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ .

Согласно полученным нейтронографическим данным, соединение  $Nd_{0.78}Ba_{0.22}CoO_3$  имеет орторомбическую кристаллическую структуру симметрии  $Pnma$  в исследуемых интервалах давления 0 – 4.2 ГПа и температуры 10 – 290 К. С увеличением давления происходит изотропное сжатие кристаллической решетки, уменьшение трех неэквивалентных длин связи Со-О и увеличение валентных углов Со-О1-Со и Со-О2-Со. Коэффициенты линейной сжимаемости параметров элементарной ячейки при  $T = 290$  К составляют  $k_a = 0.0023$ ,  $k_b = 0.0023$ , и  $k_c = 0.0022$  ГПа<sup>-1</sup>, а коэффициенты линейной сжимаемости длин связи –  $k_{Co-O1} = 0.0030$  ГПа<sup>-1</sup>,  $k_{Co-O2a} = 0.0021$  ГПа<sup>-1</sup> и  $k_{Co-O2b} = 0.0022$  ГПа<sup>-1</sup>. С понижением температуры при нормальном давлении в дифракционных спектрах  $Nd_{0.78}Ba_{0.22}CoO_3$  наблюдалось появление магнитного вклада в интенсивность ядерных рефлексов (101)/(020) при  $d_{hkl} \approx 2.70$  Å и (200)/(002)/(121) при  $d_{hkl} \approx 3.82$  Å при  $T < T_C \sim 140$  К (рис. 8), что соответствовало возникновению ферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Со вдоль оси  $b$ . Величина магнитного момента составила  $\mu_{Co} = 0.70(7) \mu_B$  при  $T = 50$  К. Анализ дифракционных данных и данных по измерению намагниченности показал, что при  $T < 40$  К в системе формируется ферромагнитное состояние, в котором упорядоченные магнитные моменты ионов Со и Nd антипараллельно направлены по отношению друг к другу (рис. 8).

Упорядочение магнитных моментов Nd является следствием слабого f-d сверхобменного антиферромагнитного взаимодействия между подрешетками Со и Nd. Значения магнитных моментов ионов Nd и Со при  $T = 10$  К составили  $\mu_{Nd} = -0.86(7) \mu_B$ ,  $\mu_{Co} = 0.80(7) \mu_B$ . Полученное значение  $\mu_{Co} \approx 0.8 \mu_B$  позволяет оценить концентрацию ионов  $Co^{3+}$  в ПС и НС состояниях примерно в соотношении 50 % : 50 %.

При давлении  $P = 4.2$  ГПа и  $T = 50$  К рассчитанное из дифракционных данных значение  $\mu_{Co} = 0.70(10) \mu_B$  близко к полученной при  $P = 0$ , что

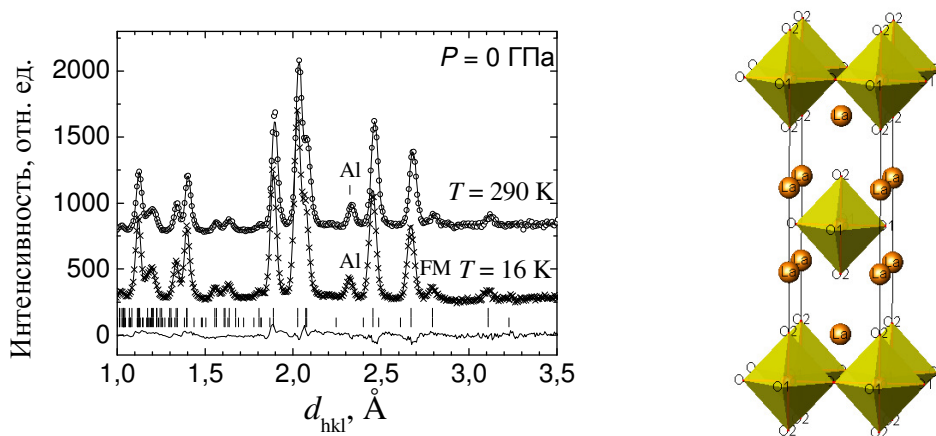
свидетельствует о незначительном изменении температуры Кюри под давлением. При  $P = 4.2$  ГПа и  $T = 10$  К дифракционные спектры описываются моделью ферримагнитного упорядочения Co и Nd подрешеток с почти одинаковыми по абсолютной величине магнитными моментами  $\mu_{Co} \approx -\mu_{Nd} = 0.80(10) \mu_B$ .



**Рис. 8.** Слева: Фрагменты дифракционных спектров для  $Nd_{0.78}Ba_{0.22}CoO_3$ , измеренные при нормальном давлении и  $T = 10$  и  $290$  К. Справа: Ферримагнитная структура  $Nd_{0.78}Ba_{0.22}CoO_3$ , наблюдаемая при  $T < 40$  К.

Таким образом, воздействие высокого давления до 4.2 ГПа не приводит к уменьшению величины магнитного момента ионов Co в  $Nd_{0.78}Ba_{0.22}CoO_3$  и, соответственно, изменению концентрации ионов  $Co^{3+}$  в НС состоянии. Это обусловлено наличием магнитной корреляции между Nd и Co подрешетками в  $Nd_{0.78}Ba_{0.22}CoO_3$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию изменений кристаллической и магнитной структуры сложного оксида кобальта  $La_{0.6}Sr_{1.4}CoO_4$  при высоких давлениях. Спектры нейтронной дифракции, измеренные в интервалах давлений 0 - 4.3 ГПа и температур 10 – 290 К для  $La_{0.6}Sr_{1.4}CoO_4$ , соответствуют тетрагональной кристаллической структуре симметрии пр. гр.  $I4/mmm$  (рис. 9).



**Рис. 9.** Слева: Спектры нейтронной дифракции, измеренные при нормальном давлении и  $T = 16$  и  $290$  К для соединения  $La_{0.6}Sr_{1.4}CoO_4$ . Справа: Схематическое изображение кристаллической структуры для  $La_{0.6}Sr_{1.4}CoO_4$ .

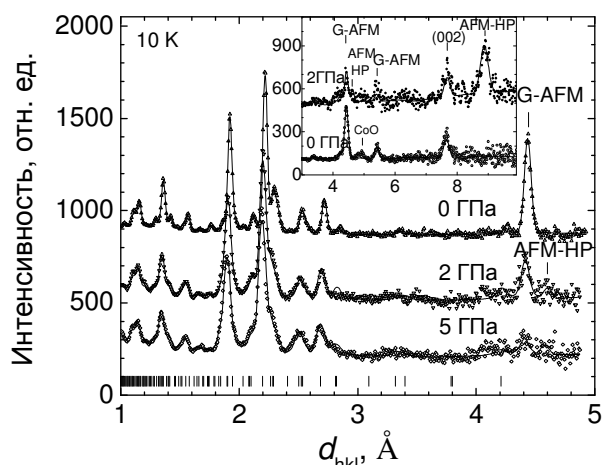
Коэффициенты линейной сжимаемости параметров элементарной ячейки при комнатной температуре составляют  $k_a = 0.0011 \text{ ГПа}^{-1}$ ,  $k_c = 0.0007 \text{ ГПа}^{-1}$ , а для длин связи Co-O1 и Co-O2 -  $k_{Co-O1} = 0.0011 \text{ ГПа}^{-1}$ ,  $k_{Co-O2} = 0.004 \text{ ГПа}^{-1}$ . Полученные данные показывают, что сжимаемость решетки вдоль  $c$ -оси меньше, чем вдоль оси  $a$ . Несмотря на это, сжимаемость апикальных связей Co-O2, ориентированных вдоль оси  $c$ , заметно больше сжимаемости связей Co-O1, расположенных в плоскостях  $ab$ . Наблюдается неожиданно высокая сжимаемость апикальной длины связи Co-O2. Этот эффект компенсируется увеличением длины апикальных связей La/Sr-O2.

С понижением температуры при нормальном давлении и  $T < T_C \sim 140 \text{ К}$  наблюдался дополнительный магнитный вклад в интенсивность пика (103), что соответствует появлению ферромагнитного состояния. Анализ дифракционных данных показал, что упорядоченные магнитные моменты ионов Co ориентированы вдоль  $c$ -оси в кристаллической решетке. Вычисленное значение магнитного момента составило  $0.7 \mu_B$  при  $T = 16 \text{ К}$ . Данная величина более чем в два раза меньше по сравнению с ожидаемой  $1.6 \mu_B$ , рассчитанной в предположении, что все ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в ПС состоянии ( $S_{\text{Co}^{3+}(\text{ПС})} = 1$ ) и  $\text{Co}^{4+}$  - в НС состоянии ( $S_{\text{Co}^{4+}(\text{НС})} = 1/2$ ). Это указывает на то, что часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  находится в немагнитном низкоспиновом состоянии ( $S_{\text{Co}^{3+}(\text{НС})} = 0$ ). Величина упорядоченных магнитных моментов кобальта при  $T = 16 \text{ К}$  незначительно увеличивается с  $0.7(1) \mu_B$  при  $P = 0 \text{ ГПа}$  до  $0.9(1) \mu_B/\text{Co}$  при  $P = 4.3 \text{ ГПа}$ , что указывает на стабильность основного ФМ состояния при высоких давлениях.

**Шестая глава** посвящена исследованию изменений кристаллической и магнитной структуры сложного анион-дефицитного оксида кобальта  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  при высоких давлениях и их взаимосвязи с изменением спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Нейтронные дифракционные спектры соединения  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  (рис. 10), измеренные при давлениях  $P = 0, 2$  и  $5 \text{ ГПа}$  и температурах  $10 - 350 \text{ К}$ , соответствуют тетрагонально искаженной кристаллической структуре типа браунмиллерита с параметрами решетки  $a \approx 2a_p$  и  $c \approx 4a_p$  (где  $a_p$  - параметр элементарной ячейки для идеальной перовскитной подрешетки) с симметрией пр. гр.  $I4/mmm$ . С понижением температуры ниже  $T_N \approx 335 \text{ К}$  и атмосферном давлении в дифракционных спектрах (рис. 10) наблюдалось появление магнитных пиков (1 1 2) и (1 1 0) при  $d_{hkl} = 4.4$  и  $5.4 \text{ \AA}$ , которые соответствуют появлению антиферромагнитной (АФМ) фазы G-типа (рис. 11).

Отличная от нуля интенсивность пика (1 1 0) свидетельствует о том, что упорядоченные магнитные моменты ионов Co, расположенных в центре кислородных октаэдров (Co2) и тетраэдров (Co1) (рис. 11), имеют различную величину. На основе их значений  $\mu_{\text{Co1}} = 3.0(1)\mu_B$  и  $\mu_{\text{Co2}} = 1.3(1)\mu_B$  при  $T = 10 \text{ К}$ , полученных в результате анализа дифракционных данных, можно предположить, что ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , занимающие позиции Co1 находятся в

ВС состоянии ( $S = 2$ ), а ионы  $\text{Co}^{3+}$ , занимающие позиции  $\text{Co}2$  – в ПС состоянии ( $S = 1$ ).

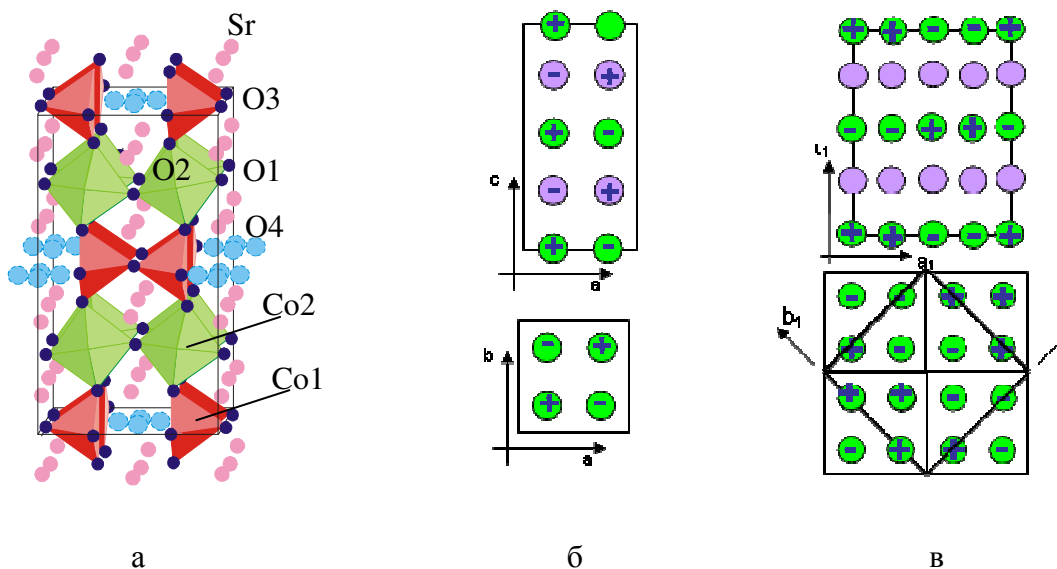


**Рис. 10.** Фрагменты нейтронных дифракционных спектров для  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ , измеренные при давлениях  $P = 0, 2$  и  $5$  ГПа и температуре  $T = 10$  К. Положения наиболее интенсивных магнитных пиков исходной АФМ фазы G-типа и новой АФМ фазы высокого давления обозначены как G-AFM и AFM-HP, соответственно.

С ростом давления в спектрах дифракции нейтронов наблюдается резкое падение интенсивностей магнитных пиков G-AFM (рис. 10) и при температуре  $T_{N1} \approx 250$  К возникают новые магнитные пики  $(1/2\ 0\ 1)(0\ 1/2\ 1)$  и  $(1/2\ 0\ 3)(0\ 1/2\ 3)$  при  $d_{hkl} = 8.89$  Å и  $4.62$  Å, соответственно.

Они свидетельствуют о возникновении в системе  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  нового антиферромагнитного состояния с вектором распространения  $k = (1/2\ 1/2\ 1)$ , магнитная ячейка которого может быть описана параметрами  $a\sqrt{2}, a\sqrt{2}, c$ . Было установлено, что в индуцированной давлением АФМ фазе магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{3+}$  формируют

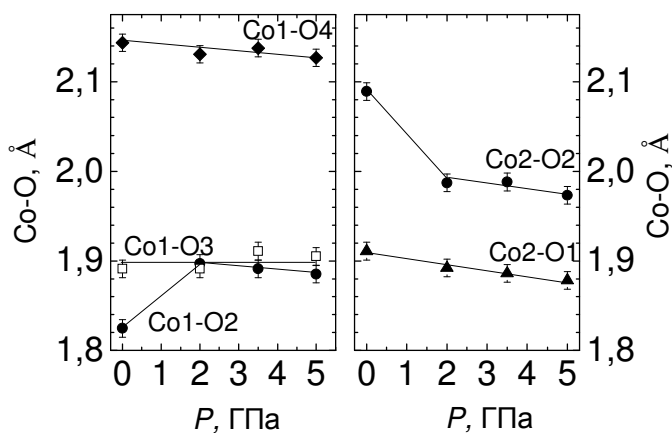
ферромагнитные цепочки, ориентированные вдоль направлений  $(010)$  магнитной элементарной ячейки. При этом взаимодействие между соседними цепочками выглядит как ФМ-ФМ-АФМ-АФМ (см. рис. 11).



**Рис. 11.** (а) - кристаллическая структура соединения  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ . (б) и (в) - магнитная структура соединения  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  при атмосферном и высоком давлении, соответственно. Показаны проекции на  $ac$ - и  $ab$ -плоскости. Знаками (+) и (-) обозначены соответствующие направления упорядоченных магнитных моментов ионов  $\text{Co}$ , ориентированных в направлении  $c$ -оси в АФМ состоянии G-типа и расположенных в плоскости  $ab$  для АФМ-HP состояния, вызванного действием внешнего высокого давления. Кружками без знаков обозначены ионы  $\text{Co}^{3+}$ , находящиеся в НС состоянии.

При давлении  $P = 2$  ГПа и  $T = 10$  К рассчитанные значения упорядоченных магнитных моментов составили  $\mu_{Co1} = 3.0(2)\mu_B$  и  $\mu_{Co2} = 0.5(2)\mu_B$ . Резкое уменьшение величины упорядоченного магнитного момента ионов кобальта Co2, расположенных в центрах октаэдров  $CoO_6$ , свидетельствует о том, что при воздействии внешнего высокого давления ионы  $Co^{3+}$  переходят из ПС состояния в НС состояние ( $S = 0$ ). При этом тип спинового состояния ионов Co1, расположенных в центрах тетраэдров  $CoO_4$ , остается неизменным - ВС. Рассчитанное отношение объемов АФМ фазы G-типа и АФМ фазы высокого давления составило (0.5 : 0.5) для  $P = 2$  ГПа и (0.2 : 0.8) для  $P = 5$  ГПа при температуре  $T = 10$  К.

Вблизи давления  $P_{tr} = 2$  ГПа, которое соответствует магнитному и спиновому переходу в  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$ , барические зависимости некоторых длин связей Co-O имеют особенности (рис. 12). При увеличении давления с 0 до 2 ГПа в октаэдрах  $CoO_6$  значение длины связи  $l_{Co2-O2}$  резко уменьшается. При дальнейшем увеличении давления до 5 ГПа происходит более медленное уменьшение  $l_{Co2-O2}$ . Длина связи Co2-O1 плавно меняется в интервале давлений 0 – 5 ГПа. В результате, при высоком давлении октаэдры  $CoO_6$  становятся более изотропными, что ожидается при изменении спинового состояния ионов  $Co^{3+}$  с ПС на НС вследствие депопуляции  $e_g$  орбиталей. При увеличении давления до 2 ГПа в тетраэдрах  $CoO_4$  значение длины связи Co1-O2 увеличивается, а затем уменьшается при повышении давления до 5 ГПа (рис. 12). Такое поведение вызвано смещением иона кислорода O2, расположенного на вершине тетраэдра, в сторону иона Co2 вследствие перехода ионов  $Co^{3+}$  из ПС состояния в НС состояние.



**Рис. 12.** Зависимости длин связи Co-O в  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  от давления при комнатной температуре.

Значение длины связи Co1-O3 почти не изменяется с ростом давления. Длина связи Co1-O4 уменьшается при увеличении давления с 0 до 5 ГПа. Расстояния между ионами Co2 и Co2, и Co1 и Co1 уменьшаются с ростом давления без каких-либо особенностей.

Наблюдаемые в  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  магнитные изменения под действием внешнего высокого давления могут быть связаны с

изменением баланса сверхобменных магнитных взаимодействий. В результате изменения спинового состояния ионов Co2 с октаэдрической кислородной координацией в направлении  $c$ -оси образуются антиферромагнитные сверхобменные взаимодействия между Co1(ВС)-O2-Co2(НС)-O2-Co1(ВС). Вследствие разупорядочения ионов кислорода O4 по четырем эквивалентным позициям в кислородно-дефицитных слоях с тетраэдрическим окружением ионов кобальта имеется два типа конкурирующих взаимодействий – АФМ сверхобменные взаимодействия Co1-O4-Co1 и прямые ФМ взаимодействия



Co1-Co1. Изменение баланса этих взаимодействий может являться причиной формирования новой АФМ фазы высокого давления в  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ .

В **Заключении** изложены основные результаты и выводы и приведен список основных публикаций по теме диссертации.

### **Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:**

1. В кобальтите лантана  $\text{LaCoO}_3$  с повышением температуры происходит изменение электронной конфигурации с немагнитной низкоспиновой (НС) на промежуточно-спиновую (ПС) и высокоспиновую (ВС). Величины энергетических расщеплений между основным (НС) и возбужденными уровнями (ПС, ВС) значительно увеличиваются при воздействии высоких давлений, что приводит к стабилизации НС состояния при высоких давлениях.
2. В сложном оксиде кобальта  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  при воздействии высоких давлений обнаружено значительное уменьшение температуры Кюри и величины упорядоченного магнитного момента ионов кобальта в основном ферромагнитном (ФМ) состоянии, что связано с частичным изменением электронной конфигурации ионов  $\text{Co}^{3+}$  с промежуточно-спиновой на низкоспиновую.
3. В сложном оксиде кобальта  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$  формируется основное ферромагнитное состояние с антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов Co и Nd. Заметного изменения температуры Кюри и величин упорядоченного магнитного момента ионов Co при высоких давлениях не наблюдается. Стабильность промежуточно-спиновой электронной конфигурации ионов  $\text{Co}^{3+}$  обусловлена наличием магнитного взаимодействия между подрешетками Nd и Co.
4. В сложном оксиде кобальта  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  формируется основное ферромагнитное состояние, отличительной особенностью которого является существенно меньшая величина упорядоченного магнитного момента ионов Co по сравнению с  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$ . Эта особенность обусловлена наличием ионов  $\text{Co}^{3+}$  как в промежуточно-спиновом, так и в низкоспиновом состоянии. Заметного изменения температуры Кюри и величины упорядоченного магнитного момента ионов Co при воздействии высоких давлений не наблюдается.
5. В анион-дефицитном сложном оксиде кобальта  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  приложение высоких давлений оказывает избирательное воздействие на электронную конфигурацию ионов  $\text{Co}^{3+}$  с октаэдрической кислородной координацией, которая изменяется с промежуточно-спиновой на низкоспиновую. При этом электронная конфигурация ионов  $\text{Co}^{3+}$  с тетраэдрической кислородной координацией остается неизменной, высокоспиновой. Данный эффект в сочетании с конкурирующим характером магнитных взаимодействий в анион-дефицитных слоях кристаллической структуры приводит к подавлению исходного антиферромагнитного состояния G-типа и появлению нового антиферромагнитного состояния с вектором распространения (1/2 1/2 1).

## Список основных публикаций по теме диссертационной работы в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Голосова Н.О., Козленко Д.П., Воронин В.И., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру кобальтита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ . // ФТТ. -2006. -Т. 48. -С. 90-94.
2. Голосова Н.О., Козленко Д.П., Сиколенко В.В., Сазонов А.П., Троянчук И.О., Савенко Б.Н., Глазков В.П. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру кобальтита  $\text{Nd}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{CoO}_3$ . // Письма в ЖЭТФ. -2006. -Т. 84. -С. 18-22.
3. Chichev A.V., Dlouha M., Vratislav S., Knizek K., Hejtmanek J., Marysko M., Veverka M., Jirak Z., Golosova N.O., Kozlenko D.P., Savenko B.N. Structural, Magnetic and Transport Properties of Single-Layered Perovskites  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  ( $x=1.0-1.4$ ). // Phys. Rev. B. -2006. -V. 74. -P. 134414-1-8.
4. Kozlenko D.P., Golosova N.O., Jirak Z., Dubrovinsky L.S., Savenko B.N., Tucker M.G., Le Godec Y., Glazkov V.P. Temperature and Pressure Driven Spin State Transitions in  $\text{LaCoO}_3$ . // Phys. Rev. B. -2007. -V. 75. -P. 064422-1-10.
5. Golosova N.O., Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya., Savenko B.N. Spin State and Magnetic Transformations in  $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  at High Pressures. // Phys. Rev. B. -2009. -V. 79. -P. 104431-1-5.

## Литература

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. // Rep. Prog. Phys. -2004. -V. 67. -P. 1915-1993.
2. Imada M., Fujimori A., Tokura Y. Metal-insulator transitions. // Rev. Mod. Phys. -1998. -V. 70. -P. 1040-1263.
3. Señarís-Rodríguez M.A., Goodenough J.B. Magnetic and transport properties of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.5$ ). // J. Solid State Chem. -1995. -V. 118. -P. 323-336.
4. Martin C., Maignan A., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Magnetoresistance in oxygen-deficient  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ) phases. // Appl. Phys. Lett. -1997. -V. 71. -P. 1421-1424.
5. Perovskite oxides for solid oxide fuel cells. / Ed. by Ishihara T. - Springer US. -2009. -296 P.
6. Raccah P.M., Goodenough J.B. First order localized-electron - collective electron transition in  $\text{LaCoO}_3$ . // Phys. Rev. -1967. -V 155. -P. 932-943.
7. Korotin M.A., Ezhov S.Yu., Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A. Intermediate-spin state and properties of  $\text{LaCoO}_3$ . // Phys. Rev. B. -1996. -V. 54. -P. 5309-5316.
8. Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Grüninger M., Lorenz T., Reutler P., Revcolevschi A. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in  $\text{LaCoO}_3$ . // Phys. Rev. B. -2004. -V. 66. -P. 020402-1-4.
9. Knížek K., Jiráček Z., Hejtmanek J., Veverka M., Maryško M., Maris G., Palstra T.T.M. Structural anomalies associated with electronic and spin transitions in  $\text{LnCoO}_3$ . // Eur. Phys. J. B. -2005. -V. 47. -P. 213-220.

10. Asai K., Yoneda A., Yokokura O., Tranquada J. M., Shirane G., and Kohn K. Two spin state transitions in  $\text{LaCoO}_3$ . // *J. Phys. Soc. Jpn.* –1998. –V. 67. –P. 290-296.
11. Lengsdorf R., Ait-Tahar M., Saxena S.S., Ellerby M., Khomskii D.I., Micklotz H., Lorenz T., and Abd-Elmeguid M.M. Pressure-induced insulating state in  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ . // *Phys. Rev. B.* –2004. –V. 69. –P. 140403-1-4.
12. Fita I., Szymczak R., Puzniak R., Troyanchuk I.O., Fink-Finowicki J., Mukovskii Ya.M., Varyukhin V.N., Szymczak H. Pressure-tuned spin state and ferromagnetism in  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). // *Phys. Rev. B.* –2005. –V. 71. –P. 214404-1-8.
13. Fujita T., Miyashita T., Yasui Y., Kobayashi Y., Sato M., Nishibori E., Sakata M., Shimojo Y., Igawa N., Ishii Y., Kakurai K., Adachi T., Ohishi Y., Takata M. Transport and magnetic studies on the spin state transition of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  up to high pressure. // *J. Phys. Soc. Jpn.* –2004. –V. 73. –P. 1987-1997.
14. Asai K., Yokokura O., Suzuki M., Naka T., Matsumoto T., Takahashi H., Mori N., Kohn K. Pressure dependence of the 100 K spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$ . // *J. Phys. Soc. Jpn.* –1997. –V. 66. –P. 967-970.
15. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия. // *УФН.* –1996. –Т. 166. –С. 955-985.
16. Уиндзор К. / Рассеяние нейтронов от импульсных источников. –М.: Энергоатомиздат, 1985. –353 С.
17. Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. / Нейтроны и твердое тело. –М.: Атомиздат, 1979. –Т.1. Структурная нейтронография. –344 С.
18. Озеров Р.П., Изюмов Ю.А. / Магнитная нейтронография. –М.: Наука, 1966. –532 С.
19. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Savenko B.N., et al. DN-12 time-of-flight high pressure neutron spectrometer for investigations of microsamples. // *Physica B.* –1999. –V. 265. –P. 258-262.
20. Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A. Neutron Scattering Investigations of Structure and Dynamics of Materials under High Pressure at IBR-2 Pulsed Reactor. // *Neutron News.* –2005. –V. 16. –№ 3. –P. 13-15.
21. ISIS'98 Annual Report. Rutherford Appleton Laboratory Report RAL-TR-1998-050. –1998. –P. 30.
22. Kozlenko D.P., Goncharenko I.N., Savenko B.N. and Voronin V.I. High Pressure Effects on the Crystal and Magnetic Structure of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . // *J. Phys.: Condensed Matter.* –2004. –V. 16. –P. 6755-6762.
23. Zhou J.-S., Yan J.-Q., and Goodenough J. B. Bulk modulus anomaly in  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$ ). *Phys. Rev. B.* –2005. –V. 71. –P. 220103-1-4.
24. Kawakami T., Nasu S., Sasaki T., Kuzushita K., Morimoto S., Endo S., Yamada T., Kawasaki S., and Takano M. Pressure-induced transition from a charge-disproportionated antiferromagnetic state to a charge-uniform ferromagnetic state in  $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ . // *Phys. Rev. Lett.* –2002. –V. 88. –P. 037602-1-4.