

*На правах рукописи*



**ЛОГИНОВА Маргарита Сергеевна**

**Зарядовые и спиновые состояния ионов  
кобальта в многокомпонентных кобальтатах по  
данным рентгеновской спектроскопии**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2025

Диссертационная работа выполнена в лаборатории рентгеновской спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель

**Галахов Вадим Ростиславович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты

**Титова Светлана Геннадьевна**, доктор физико-математических наук, заведующая лабораторией, главный научный сотрудник Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург;

**Сунцов Алексей Юрьевич**, кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону.

Защита состоится «24» апреля 2026 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ФГБУН Института физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте [www.imr.uran.ru](http://www.imr.uran.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук



Чарикова Татьяна Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования и степень её разработанности.** Кобальтиты типа  $LnCoO_3$  и  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $Ln$  — редкоземельный элемент, или лантаноид) считаются перспективными функциональными материалами, поскольку являются основой современных источников тока, термоэлементов и т. д. [1–3]. Для эффективного использования этих материалов необходимо знать зарядовые состояния (состояния окисления) и спиновые состояния ионов кобальта, устойчивость этих материалов к внешним воздействиям.

Ионы кобальта в оксидных соединениях могут находиться как в различных зарядовых состояниях ( $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  и, формально,  $Co^{4+}$ ), так и иметь различные спиновые состояния — высокоспиновые (HS), низкоспиновые (LS), промежуточно спиновые (IS). Спиновое состояние ионов кобальта влияет на магнитные, электрические и другие свойства материалов. Обзор проблемы спиновых состояний в кобальтитах достаточно полно дан в публикациях группы С. Г. Овчинникова (см., например, [4–6]).

Вопрос о зарядовых и спиновых состояниях ионов кобальта в кобальтитах в настоящее время пока остаётся открытым. Дефекты по катионам и анионам (в данном случае — по кислороду), возникшие из-за легирования материалов, из-за воздействия на материалы каких-либо внешних факторов (давления, деформации), — всё это приводит к изменению зарядового состояния и, возможно, спинового состояния ионов кобальта. Ответ на вопрос, в каком спиновом состоянии находятся ионы кобальта в многокомпонентных кобальтитах  $LnCoO_3$  и  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ , важен для развития фундаментальных представлений о природе фазовых переходов в сильнокоррелированных системах, в частности, о связи перехода металл–изолятор с изменением спиновых состояний ионов кобальта, а также для развития теории магнетизма. Таким образом, знание зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в многокомпонентных кобальтитах позволит объяснить и контролировать многие физические свойства этих материалов: магнитные, электрические и др. Всё вышеупомянутое позволяет утверждать, что задача определения зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в многокомпонентных кобальтитах при изменении содержания в них кислорода, изменении температуры, после деформационных воздействий является *актуальной*.

Основные результаты по определению спиновых состояний ионов кобальта, как следует из анализа литературы, получены с помощью магнитных методов. Однако определение спиновых состояний ионов кобальта, например, из температурной зависимости магнитной восприимчивости, часто затруднительно, поскольку магнитные методы не позволяют получить сведения об избранном сорте атомов. Методы рентгеновской спектроскопии (рентгеновская абсорбция, эмиссия, фотоэмиссия, дихроизм и др.) позволяют исследовать избранный сорт атомов в многокомпонентных химических соединениях, т. е. отличаются селективностью. Поэтому информация, полученная с помощью этих методов, существенно дополняет и корректирует сведения, добытые магнитными методами [7].

В диссертационной работе с помощью методов рентгеновской спектроскопии исследованы два класса соединений на основе кобальта. К первому классу соединений относится кобальтит лантана  $LaCoO_3$ , в котором ионы кобальта октаэдрически окружены ионами кислорода (октаэдры  $CoO_6$ ). Во втором случае, ионы кобальта находятся как в октаэдрах  $CoO_6$ , так и в пирамидах  $CoO_5$ . Примером этих соединений являются слоистые кобальтиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ . Здесь  $Ln$  обозначает редкоземельный элемент, или лантаноид. В кобальтитах  $LaCoO_3$  интерес представляют спиновые состояния ионов кобальта, поскольку спиновое состояние трёхвалентных ионов кобальта до настоящего времени остаётся предметом научной дискуссии. Знание спиновых состояний в ионах кобальта имеет фундаментальное значение для понимания природы магнитных превращений, изменения типа электропроводимости как в этом соединении, так и в подобных сильнокоррелированных оксидных материалах. В слоистых кобальтитах  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  при изменении содержания кислорода и ионного радиуса редкоземельного элемента возможны различные зарядовые и спиновые состояния кобальта. Для последнего класса соединений будут выявлены изменения спино-

вых состояний ионов кобальта в зависимости от температуры и проведены исследования устойчивости этих соединений к деформационным воздействиям.

**Цель работы** — установление зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в многокомпонентных кобальтатах в зависимости от типа кислородного окружения (октаэдров или пирамид) и их эволюция при изменении температуры и в результате деформационного воздействия с помощью методов рентгеновской спектроскопии.

Эта цель определила следующие **задачи диссертационного исследования**:

1. Выяснить, в каких спиновых состояниях при комнатной температуре находятся ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в приповерхностных слоях и в объёме монокристаллического кобальтата лантана  $\text{LaCoO}_3$ .
2. Найти изменение энергетической щели между занятыми и вакантными электронными состояниями при уменьшении содержания кислорода в слоистом кобальтите  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (от  $\delta = 0,50$  до  $\delta = 0,25$ ).
3. Установить спиновое состояние трёхвалентных ионов кобальта в кислородных октаэдрах и пирамидах в кобальтатах европия с разным содержанием кислорода,  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  и  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,25}$  и выявить изменения спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в них с изменением температуры.
4. Определить спиновые состояния  $\text{Co}^{3+}$ -ионов в пирамидах и октаэдрах дефектных по катионам и кислороду кобальтитов  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$  по рентгеновским абсорбционным спектрам с привлечением данных нейтронографии.
5. Выявить изменения зарядовых состояний ионов кобальта в кобальтатах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  и  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  после механической деформации — кручения под давлением и размола в шаровой вибромельнице.

**Методологические основы исследования.** Для синтеза исследуемых в работе кобальтитов применён метод твёрдофазовых реакций. Монокристаллы кобальтитов выращены зонной плавкой. Для аттестации образцов применяли рентгеновский дифракционный анализ (дифрактометры ДРОН-2 и PANalytical Empyrean) и рентгеноспектральный микроанализ (сканирующий электронный микроскоп Inspect F (FEI)). Для расчёта кристаллической структуры были использованы программный пакет FULLPROF-2010 и база структурных данных PDF2 (ICDD, USA, Release 2009). Абсолютное содержание кислорода определяли восстановлением образцов в атмосфере водорода. Магнитные измерения проведены на магнетометре MPMS-XL-5 SQUID (QUANTUM DESIGN) в магнитных полях 0,5 и 5,0 кЭ. Нейтронные дифракционные измерения образцов  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$  проведены на стационарном исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (ИФМ УрО РАН, Заречный). Деформационное воздействие на кобальтиты, приводящее к возникновению в них наноструктурированного состояния, осуществлялось интенсивной пластической деформацией за счёт одноосного сжатия и кручения под давлением с помощью прессы усилием 100 тонн и наковален Бриджмена, а также размолом крупнозернистых образцов поликристаллов в шаровых вибромельницах с немагнитными стаканами и шарами.

Рентгеновские фотоэлектронные исследования проведены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI6500 ci Multitechnique System. Чистая поверхность образцов для исследования была достигнута изломом образцов в вакууме. Рентгеновские абсорбционные  $L_{2,3}$ -спектры кобальта и  $K$ -спектры кислорода всех представленных в работе кобальтитов измерены на Российско – Германской линии накопительного кольца BESSY-II в режиме полного выхода фотоэлектронов регистрацией тока утечки. Расчёт мультиплетных спектров ионов кобальта проводили с помощью программного пакета STM4XAS. Рентгеновские эмиссионные  $\text{Co } K\beta_{1,3}$ -спектры получены на синхротронной линии BM20 Европейского центра синхротронного излучения при температурах 100 и 300 К.

Методология исследования состоит в анализе полученных рентгеновских спектров с привлечением данных для материалов-эталонов, в которых кобальт находится в заведомо известном зарядовом и спиновом состоянии.

**Научная новизна.** Научная новизна определяется актуальностью цели и решаемых задач исследования, а также оригинальностью подхода. Большинство экспериментальных результатов, представленных в данной работе, было получено впервые. Ниже перечислены наиболее важные из них:

1. Впервые установлено различие в спиновых состояниях ионов  $\text{Co}^{3+}$  в приповерхностных слоях и в объёме монокристаллического  $\text{LaCoO}_3$ , что позволяет объяснить противоречия в литературных данных относительно спиновых состояний ионов кобальта в этом соединении.
2. Показано изменение энергетической щели в слоистых кобальтитах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  в зависимости от содержания в них кислорода.
3. С помощью рентгеновских абсорбционных спектров установлены спиновые состояния ионов кобальта в зависимости от температуры в октаэдрах и пирамидах кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .
4. Показано, что для установления спиновых состояний ионов кобальта в слоистых кобальтитах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  нужно учитывать соотношение между расстояниями от иона кобальта до ионов кислорода как в апикальных, так и в планарных позициях кристаллической решётки.
5. Найдено, что в нанокерамиках  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , полученных интенсивной пластической деформацией, часть ионов кобальта понижает зарядовое состояние от  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{2+}$ , а размол в шаровой вибромельнице кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  приводит к частичному распаду кобальтита на простые оксиды. Этот эффект проявляется в приповерхностных слоях материала и не регистрируется с помощью рентгеновской дифракции.

**Научная и практическая значимость.** Можно выделить следующие аспекты научной и практической значимости работы.

1. Развита методика рентгеновской абсорбционной спектроскопии, позволяющие как определять зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта в сложных материалах, так и проводить фазовый анализ, что является новым в практике рентгеновской спектроскопии.
2. Получены конкретные сведения о спиновых состояниях ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтитах и выявлены причины разногласия в дискуссии о спиновых состояниях, что имеет значение для анализа транспортных и магнитных свойств кобальтитов.
3. Рекомендация использования расстояний от иона кобальта до ионов кислорода в апикальных и в планарных позициях кристаллической решетки может быть применена для пересмотра выводов о спиновых состояниях трёхвалентных ионов кобальта, основанных на результатах рентгеновских дифракционных измерений *средних* межатомных расстояний.
4. Получены сведения об изменении зарядовых состояний в кобальтитах после деформаций, что важно для определения устойчивости материалов к внешним механическим воздействиям.

Таким образом, получены как новые экспериментальные сведения о кобальтитах, так и показаны новые области применения методов рентгеновской спектроскопии для аттестации сложных материалов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. При комнатной температуре в объёме монокристаллического  $\text{LaCoO}_3$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии, а в приповерхностных слоях монокристалла имеются ионы  $\text{HS-Co}^{2+}$ ,  $\text{HS-Co}^{3+}$  и  $\text{LS-Co}^{3+}$ .
2. В двойных слоистых кобальтитах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при уменьшении содержания кислорода от  $\delta = 0,5$  до  $\delta = 0,25$  энергетическая щель между занятыми и вакантными состояниями увеличивается на 0,3 эВ.
3. При температуре 440 К, что выше точки перехода металл–изолятор, в октаэдрах кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового состояния переходит в вы-

сокоспиновое состояние. В  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,25}$  спиновое состояние ионов кобальта с температурой не меняется.

4. В октаэдрах дефектных по катионам и кислороду кобальтитов  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$  со средним зарядовым состоянием ионов кобальта 2,88+ и  $\delta = 0,21-0,38$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии.
5. Размол в шаровой мельнице кристаллитов кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  приводит появлению ионов  $\text{Co}^{2+}$  и к разложению в приповерхностной области кристаллитов кобальтита (5–10 нм) с выделением фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что проявляется в рентгеновских абсорбционных спектрах. После деформации кручением под давлением керамического кобальтита  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  зарядовые состояния части ионов кобальта понижаются от  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{2+}$ , и формируется фаза  $\text{CoO}$ .

**Достоверность результатов и обоснованность выводов** Достоверность результатов подтверждается использованием современных хорошо апробированных спектроскопических методов в сочетании с высоким уровнем оборудования, полностью соответствующего требованиям современного эксперимента, а также согласием экспериментальных спектров, полученными в данной работе, со спектрами, ранее опубликованными другими авторами, которые можно рассматривать как эталонные. Полученные рентгеновские спектры, являющиеся главным результатом работы, воспроизводимы.

**Обоснованность выводов** диссертации обеспечивается корректностью постановки задач работы, внутренней непротиворечивостью научных положений и выводов, а также согласованностью выводов с общепризнанными физическими положениями, с результатами теоретических расчётов и экспериментов, представленных в многочисленных литературных источниках по данной тематике.

**Публикации по результатам работы.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей в российских и международных рецензируемых научных журналах и 12 работ в сборниках тезисов российских и международных конференций.

**Апробация результатов.** Результаты работы были представлены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: «Химия твёрдого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2016; XXII Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Владивосток, 2016; VI Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2016), Krasnoyarsk, 2016; «Fifteen Young Reseachers Conference – Materials Science and Engineering», Belgrade (Serbia), 2016; 13th International Young Conference «Developments in Optics and Communications 2017», Riga, Latvia, 2017; «Moscow Simposium of Magnetism (MISM)», Moscow, 2017; Всероссийская научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и её приложения», Стерлитамак, 2018; VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019), Ekaterinburg, 2019; Всероссийская научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и её приложения», Стерлитамак, 2022; VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022), Kazan, 2022.

Результаты работы неоднократно обсуждались на семинарах лаборатории рентгеновской спектроскопии Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

**Личный вклад автора.** Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии под руководством научного руководителя главного научного сотрудника, доктора физ.-мат. наук В. Р. Галахова. Постановка задач исследования осуществлена совместно с научным руководителем.

Монокристалл  $\text{LaCoO}_3$  был выращен сотрудниками Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (Москва). Рентгеновский микроанализ монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  выполнил к.х.н. с.н.с. В. В. Федоренко в лаборатории рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН. Рентгеновские фотоэлектронные измерения монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  проведены в Оснабрюкском университете (Германия) диссертантом под руководством док-

тора Карстена Кюппера (Dr. Karsten Kuepper).

Образцы слоистых кобальтитов  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  синтезированы в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н., в.н.с. С. В. Наумовым. С. В. Наумов выполнил также рентгеновский дифракционный анализ образцов слоистых кобальтитов и определил содержание в них кислорода. Перевод слоистых кобальтитов в наноструктурированное состояние за счёт механического воздействия осуществил к.ф.-м.н. с.н.с. лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН Б. А. Гижевский.

Нейтронные дифракционные измерения образцов  $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5+\delta}$  проведены на стационарном исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (ИФМ УрО РАН, Заречный) сотрудниками ИФМ УрО РАН — старшим научным сотрудником к.ф.-м.н. В. И. Ворониным и ведущим инженером И. Ф. Бергером.

Подготовка образцов для синхротронных измерений, измерение спектров кобальтитов на установках синхротронного излучения, обработка спектров и анализ результатов — всё это выполнено лично соискателем под руководством научного руководителя.

Автор работы участвовал в выполнении научных проектов, написании статей, подготовке докладов и научных отчётов по результатам исследования. Диссертационная работа написана лично автором.

**Соответствие паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует:

- пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»,
- пункту 3 «Теоретическое экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния»,
- пункту 7 «Теоретические расчёты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твёрдых тел»

Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (отрасль «физико-математические науки»).

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 143 страницах и включает 5 таблиц, 51 рисунок и список используемой литературы из 186 наименований.

Диссертационная работа подготовлена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (тема «Электрон», № 122021000039-4) при частичной финансовой поддержке проектов Российского фонда научных исследований (проекты 16-02-00577 и 20-02-00461) и молодежного проекта Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН № М8-21 от 2021 года. Измерения на источниках синхротронного излучения выполнены в соответствии с проектами 16103257-ST, 18106534-ST (BESSY II, Берлин, Германия) и HC-2890 (ESRF, Гренобль, Франция).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе**, которая является литературным обзором, приведены краткие сведения о структуре и свойствах кобальтитов — сложных оксидов со структурой перовскита  $ABO_3$ , где  $A$  — лантаноид ( $Ln$ ), редкоземельный элемент,  $B$  —  $3d$ -элемент (в нашем случае — ионы кобальта). Ионы редкоземельных элементов в  $A$ -позиции могут замещаться двухвалентными щёлочноземельными ионами. Особый интерес представляет замещение ионами бария, так как в этом случае из-за существенного различия ионных радиусов  $Ln$  и  $Ba$  формирует-

ся слоистая структура и образуется двойной кобальтит типа  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ . Кобальтиты, как и большинство перовскитов, устойчивы к большому содержанию кислородных вакансий. В результате локальное окружение ионов кобальта может меняться с октаэдрического на пирамидальное, что проявляется в особенностях электронных и спиновых состояний этих ионов.

Интересующие нас ионы  $Co^{3+}$  могут быть в высокоспиновой (HS,  $S = 2$ ), низкоспиновой (LS,  $S = 0$ ) и промежуточно спиновой (IS,  $S = 1$ ) конфигурациях. Реализация конкретного спинового состояния определяется величиной и симметрией кристаллического поля, так как расщепление  $3d$ -уровней в октаэдрическом кристаллическом поле зависит от энергетического расщепления между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталями  $\Delta_{CF} = 10Dq$ . Эта величина для низкоспиновой конфигурации больше, чем для высокоспиновой или промежуточно спиновой.

Ян-теллеровские искажения кислородного октаэдра, в центре которого располагается ион кобальта, приводят к формированию промежуточно спинового состояния (IS). В этом случае должно быть значительное энергетическое расщепление  $e_g$ -орбиталей на  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . Проблема спиновых состояний в кобальтитах достаточно полно изложена в работах [4–6, 8].

Кобальтит  $LaCoO_3$  представляет интерес для изучения вопроса о спиновых состояниях ионов  $Co^{3+}$ , поскольку именно для этого соединения впервые было предсказано существование промежуточно спиновых состояний. Вопрос о том, в каком спиновом состоянии находятся трёхвалентные ионы кобальта в  $LaCoO_3$  выше температуры, соответствующей переходу *металл–изолятор*, является предметом интенсивных исследований. В большинстве случаев выводы о реализации того или иного сценария спинового перехода основаны на магнитных измерениях. Имеются два сценария изменений спиновых состояний трёхвалентных ионов кобальта с повышением температуры при переходе точки изменения типа электропроводности: 1)  $LS \rightarrow HS$  и  $LS \rightarrow IS$ . Каждый из этих сценариев находит как теоретическое, так и экспериментальное подтверждения, которые систематизированы в диссертационной работе. Таким образом, проблема спиновых состояний  $Co^{3+}$ -ионов кобальта в кобальтите  $LaCoO_3$  при высоких температурах до сих пор не решена. Более того, остаётся открытым вопрос о спиновых состояниях ионов  $Co^{3+}$  в  $LaCoO_3$  и при комнатной температуре. Поэтому одной из задач диссертационного исследования является определение спиновых состояний ионов  $Co^{3+}$  в  $LaCoO_3$  при комнатной температуре с использованием комплементарных методов рентгеновской спектроскопии.

Если в кобальтитах  $LnCoO_3$  трёхвалентные ионы кобальта находятся внутри кислородных октаэдров  $CoO_6$ , то в слоистых кобальтитах  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ , где  $Ln$  — редкоземельный элемент, имеются слои *октаэдров*  $CoO_6$  и квадратных *пирамид*  $CoO_5$ . Эти кобальтиты в литературе называют также двойными перовскитами. Содержание кислорода  $5 + \delta$  определяет зарядовое состояние (состояние окисления) и координацию ионов кобальта, которая может быть как пирамидальной, так и октаэдрической. Среднее зарядовое состояние ионов кобальта меняется от  $2,5+$  для  $\delta = 0$ , что соответствует полностью пирамидальному окружению ионов кобальта, до  $3,5+$  для  $\delta = 1$  — октаэдрическое окружение ионов кобальта. В кобальтитах состава  $LnBaCo_2O_{5,5}$  ( $\delta = 0,5$ ) чередуются октаэдры  $CoO_6$  и пирамиды  $CoO_5$ , в центре которых находятся исключительно трёхвалентные ионы кобальта. При уменьшении содержания кислорода в пирамидах  $CoO_5$  возникают ионы  $Co^{2+}$ . В частности, в кобальтите  $LnBaCo_2O_{5,0}$  концентрация двухвалентных ионов составляет половину от общего содержания ионов кобальта. Кобальтиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  показывают ряд магнитных и структурных переходов, переход *металл – изолятор*, а также эффект магнетосопротивления [9–12].

Вопрос о спиновых состояниях трёхвалентных ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах кобальтитов выше и ниже температуры перехода *металл–изолятор* остаётся открытым. Основное противоречие относится к вопросу о спиновых состояниях  $Co^{3+}$ -ионов в пирамидах. Обзор результатов исследований спиновых состояний ионов кобальта в слоистых кобальтитах приведён в работах [7, 13]. В диссертационной работе систематизированы литературные данные о спиновых состояниях трёхвалентных ионов кобальта в октаэдрах и

пирамидах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  при температурах ниже и выше перехода *металл–изолятор* ( $T_{\text{MI}}$ ).

Как показал литературный обзор, в настоящее время нет единого взгляда на характер спиновых состояний ионов кобальта в кобальтитах как  $\text{LnCoO}_3$ , так и  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Следует отметить, что в литературе наиболее полно представлены данные об электронной структуре и спиновых состояниях в слоистых кобальтитах с содержанием кислорода около 5,5. Исследования кобальтитов с меньшим содержанием кислорода позволит получить дополнительную информацию об электронных свойствах кобальтитов. Сведения о спиновом состоянии ионов кобальта в кобальтитах чаще всего получают с помощью измерений магнитной восприимчивости  $\chi$  в зависимости от температуры. Однако сложности выделения магнитных моментов, относящихся исключительно к ионам кобальта, не всегда позволяет достоверно определить спиновые состояния этих ионов. Рентгеновская спектроскопия, позволяющая исследовать избранный сорт атомов, может существенно дополнять результаты, полученные магнитными методами.

Практический интерес к соединениям  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  обусловлен их высокими электрохимическими характеристиками, что позволяет применять их в качестве материалов для катодов твёрдотопливных элементов при промежуточных температурах. Для эффективного использования этих материалов имеют значение высокие удельные площади поверхности рабочих элементов и устойчивость этих материалов к механическим и температурным воздействиям. Высокие удельные поверхности рабочих элементов могут быть достигнуты благодаря переводу материалов в наноструктурированное состояние; за счёт этого возможно уменьшение рабочих температур. Основным методом получения сведения об изменении фазового состава материалов является рентгеновская дифракция. Это сравнительно объёмный метод, который не в состоянии выявить изменения вблизи поверхности материалов (в том числе и наноксидов) вследствие механических обработок. Можно предполагать, что применение методов рентгеновской спектроскопии позволит получить новую информацию об как об электронных свойствах, так и о фазовых составах кобальтитов.

Таким образом, проведённый литературный обзор позволяет сформулировать цель работы, которая уже была приведена во Введении: *установление зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в многокомпонентных кобальтитах в зависимости от типа кислородного окружения (октаэдров или пирамид), от температуры и в результате деформационного воздействия с помощью методов рентгеновской спектроскопии.*

**Вторая глава** диссертации посвящена обзору методов рентгеновской спектроскопии. Особый раздел главы посвящён синхротронному излучению — основному источнику электромагнитного (в том числе и рентгеновского) излучения. Надо отметить, что в настоящее время для генерации синхротронного излучения используют не синхротроны, а так называемые *накопительные кольца*, в которых циклическое движение релятивистских электронов происходит в однородном магнитном поле. Рассмотрены основные свойства синхротронного излучения и дана классификация источников этого излучения. В настоящей работе использовано как излучение от поворотного магнита (на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II), так и ондуляторное излучение (на накопительном кольце ESRF).

Рассмотрены возможности методов рентгеновской фотоэмиссии, рентгеновского поглощения, рентгеновской эмиссии для изучения зарядовых и спиновых состояний ионов в материалах. В частности, для спектров рентгеновского поглощения отмечены следующие достоинства, благодаря которым этот экспериментальный метод был выбран в качестве основного:

- возможность селективного возбуждения определённого сорта атомов;
- высокая чувствительность спектров к зарядовому состоянию атомов и локальной атомной и электронной структуре;
- возможность контролировать и отделять сигналы от поверхностных загрязнений в  $O\ K$ -спектрах благодаря энергетическому разделению сигналов от исследуемого ма-

териала и от загрязнений;

- возможность разделить Co  $L$ - и Ba  $M$ -сигналы, что нельзя осуществить в фотоэмиссии, где соответствующие Co  $2p$ - и Ba  $3d$ -линии перекрываются.

Информативная глубина метода рентгеновского поглощения, реализованная с помощью полного выхода фотоэлектронов при регистрации тока утечки составляет около 10 нм.

**Третья глава** диссертации посвящена методике приготовления и аттестации образцов, особенностям проведения рентгеноспектральных экспериментов, мультиплетных расчётов спектров ионов и зонных расчётов электронной структуры.

Монокристалл  $\text{LaCoO}_3$  был выращен в Национальном исследовательском технологическом университете “МИСиС” (Москва) методом зонной плавки с радиационным нагревом. Образцы всех слоистых кобальтитов, а также эталонных соединений  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  и  $\text{EuCoO}_3$  синтезированы твёрдофазным методом в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н., в.н.с. С. В. Наумовым (ИФМ УрО РАН). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли с помощью рентгеновского фазового анализа. Абсолютное содержание кислорода определяли методом восстановления образцов в атмосфере водорода до исходных оксидов редкоземельных элементов, BaO и металлического кобальта. Наноструктурированное состояние двойных кобальтитов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  получено двумя способами: (1) размолотом крупнозернистых образцов поликристаллов в шаровых вибромельницах с немагнитными стаканами и шарами; (2) интенсивной пластической деформацией, реализованной кручением материалов под давлением, достигаемого прессом усилием 100 тонн и наковален Бриджмена из твёрдого сплава ВК-6. Измерения нейтронной дифракции образцов  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$  проведены на нейтронном дифрактометре Д7А, установленном на горизонтальном канале исследовательского атомного реактора ИВВ-2М (ИФМ УрО РАН, Заречный)<sup>1</sup>.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры монокристаллического  $\text{LaCoO}_3$  измерены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI6500 ci Multitechnique System в Университете Оснабрюка (Германия) в группе д-ра Карстена Кюппера (Dr. Karsten Kuepper). Рентгеновские абсорбционные  $L_{2,3}$ -спектры кобальта,  $M_{4,5}$ -спектры бария, европия, гадолиния и тербия, а также  $K$ -спектры кислорода всех представленных в работе кобальтитов получены на спектрометре, установленном на Российско – Германской линии накопительного кольца BESSY-II. Спектры измерены в режиме полного фотоэлектронного выхода регистраций тока утечки с образца. Для исключения влияния загрязнения деталей спектрометра кислород-содержащими веществами O  $K$ -спектры исследуемых образцов нормировали на измеренный в том же энергетическом интервале спектр кислорода от золотой фольги, очищенной бомбардировкой ионами аргона. Измерения рентгеновских абсорбционных спектров кобальтитов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52\pm 0,02}$  и  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24\pm 0,02}$  при различных температурах провели Д. Смирнов (Russian–German Laboratory, Helmholtz-Zentrum Berlin) и А. Макарова (Physikalische Chemie Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin). Рентгеновские эмиссионные Co  $K\beta_{1,3}$ -спектры получены на синхротронной линии BM20 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, руководитель линии профессор К. О. Квашина) при комнатной температуре (300 K) и при 100 K.

Для моделирования экспериментальных  $L$ -спектров ионов кобальта, а также  $M$ -спектров редкоземельных элементов выполнены мультиплетные расчёты с использованием программного пакета STM4XAS [14]. Зонная структура  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  вычислена линеаризованным методом маффин-тин-орбиталей [15] в приближении локальной плотности с учетом локального кулоновского взаимодействия (LSDA +  $U$ ) [16]<sup>2</sup>.

В четвёртой главе представлены полученные автором результаты исследования с по-

<sup>1</sup> Нейтронные дифракционные измерения проведены сотрудниками ИФМ УрО РАН: старшим научным сотрудником к.ф.-м.н. В. И. Ворониным и ведущим инженером И. Ф. Бергером.

<sup>2</sup> Зонные расчёты выполнил мл. научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН А. В. Ефремов.

мощью рентгеновских фотоэлектронных и абсорбционных спектров спиновых состояний ионов кобальта в приповерхностных слоях и в объёме монокристаллического  $\text{LaCoO}_3$ . Элементный состав монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  проверили методом рентгеновского микроанализа и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для определения спиновых состояний трёхвалентных ионов кобальта использованы рентгеновские абсорбционные  $\text{Co } L$ -спектры, показанные на Рисунке 1 (а). Спектры измерены при двух ориентациях образца относительно синхротронного пучка: при почти перпендикулярном падении луча (угол между плоскостью кристалла и пучком  $70^\circ$ , спектр '1') и при  $40^\circ$  (спектр '2'). Из сравнения со спектром  $\text{CoO}$  следует, что спектральные особенности  $A$ – $B$ – $C$  указывают на присутствие в образце ионов  $\text{Co}^{2+}$ , возникших либо из-за небольшого дефицита кислорода в процессе получения образца, либо благодаря восстановлению трёхвалентных ионов кобальта в приповерхностных слоях монокристалла. Особенность  $A$  — характерный признак ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Нормировка на пик  $A$  предполагает равный вклад ионов  $\text{Co}^{2+}$  в формирование спектров. Спектр '1'–'2' — разностный, получен вычитанием из спектра '1' спектра '2' при соотношении интенсивностей, показанном на рисунке. Разностный спектр, полученный при таком соотношении интенсивностей спектров, характеризует ионы  $\text{Co}^{3+}$  в объёме  $\text{LaCoO}_3$ . Он практически совпадает со спектром кобальтита  $\text{EuCoO}_3$ , в котором ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии [17], и с теоретическим спектром для  $\text{LS-Co}^{3+}$ -ионов. Особенность  $F$  в спектре  $\text{EuCoO}_3$  —  $\text{Va } M_5$ -линия, возникшая из-за загрязнения образца примесью бария в процессе синтеза. Из этих экспериментов следует, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  в объёме  $\text{LaCoO}_3$  при комнатной температуре находятся в низкоспиновом состоянии. Это согласуется с результатами работы [18], в которой подобный вывод сделан на основе анализа формы абсорбционных  $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров.

На Рисунке 1 (б) показаны рентгеновские абсорбционные  $\text{O } K$ -спектры  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{EuCoO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  и  $\text{CoO}$ . Эти спектры обусловлены электронным переходом  $\text{O } 1s \rightarrow \text{O } 2p$ . Поскольку электронные орбитали кобальта и кислорода смешаны,  $\text{O } K$ -спектр отражает распределение незанятых состояний  $\text{Co } 3d$  ( $t_{2g}$  и  $e_g$ ). Согласно работе [19] трёхвалентные ионы кобальта в пирамидах  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  находятся в высокоспиновом состоянии. Первый максимум спектра (а) сформирован незанятыми орбиталями  $\text{Co } 3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  и  $3d_{xy}$ . В октаэдрах  $\text{EuCoO}_3$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии [17]. Оболочка  $t_{2g}$  полностью занята, и в спектре поглощения  $t_{2g}$ -орбитали не проявляются. Пик  $b$  в спектре  $\text{O } K$  отражает незанятые  $e_g$ -состояния. Спектр  $\text{CoO}$  гораздо выше по энергии и почти не заходит в спектральную область, в которой отображаются сигналы от трёхвалентного кобальта. Спектр  $\text{LaCoO}_3$  значительно шире спектра  $\text{EuCoO}_3$  и простирается в область низких энергий. Это означает, что состояния  $t_{2g}$  в  $\text{LaCoO}_3$  частично незаняты.

Расхождение между результатами измерений  $L$ -спектров кобальта и  $K$ -спектров кислорода можно объяснить различием состояний  $\text{Co } 3d$  в приповерхностных слоях и в объёме образца. Поскольку спектры рентгеновского поглощения измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов, то глубина анализа составляет около 5–10 нм. Благодаря изменению ориентации монокристалла относительно синхротронного пучка с помощью спектров кобальта удалось выделить состояния  $\text{Co } 3d$  в объёме  $\text{LaCoO}_3$ . С другой стороны, спектр кислорода отражает электронные состояния как в объёме, так и в приповерхностных атомных слоях. В отличие от спектров кобальта, эти вклады не были разделены. В спектре кислорода нет такой особенности, которую можно было бы использовать для нормировки спектров и выделения сигналов с разными вкладами от приповерхностных слоёв и объёма. Таким образом, из измерений  $\text{O } K$ -спектров следует, что в приповерхностных атомных слоях монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в смеси  $\text{LS}$ - и  $\text{HS}$ -состояний и, возможно,  $\text{IS}$ -состояния. К сожалению, из-за отсутствия эталонного материала, в котором кобальт заведомо находился бы в промежуточно спиновом состоянии не позволяет сделать однозначное заключение о существовании этого состояния. Вблизи поверхности также находятся высокоспиновые  $\text{Co}^{2+}$ -ионы, которые были обнаружены с

помощью Co  $L$ -спектров. Таким образом, исследования монокристаллического кобальтита  $\text{LaCoO}_3$  методами рентгеновской спектроскопии позволили установить, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  в объёме кристалла  $\text{LaCoO}_3$  при комнатной температуре находятся в низкоспиновом состоянии, а вблизи поверхности  $\text{LaCoO}_3$  присутствуют ионы HS- $\text{Co}^{2+}$ , HS- $\text{Co}^{3+}$  и LS- $\text{Co}^{3+}$ .

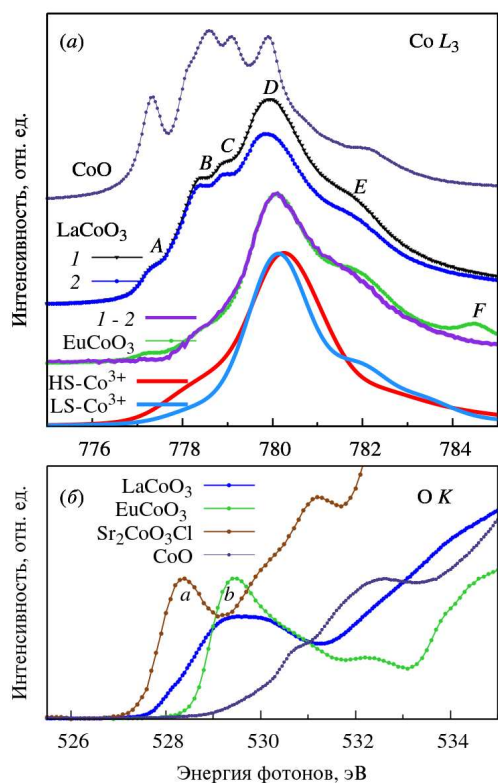


Рисунок 1 — (а) Рентгеновские абсорбционные Co  $L_3$ -спектры монокристаллов CoO и  $\text{LaCoO}_3$  и результаты мультиплетного расчёта спектров  $\text{Co}^{3+}$ -ионов в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях. (б) Рентгеновские абсорбционные O  $K$ -спектры  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{EuCoO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  и CoO.

валентности (зарядовые состояния) ионов кобальта. Спектры сдвинуты вдоль оси ординат так, чтобы максимальная интенсивность спектра соответствовала средней валентности (среднему зарядовому состоянию) ионов кобальта, вычисленной по химической формуле. Наклонная линия проведена через максимумы спектров. Наличие в кобальтите ионов  $\text{Co}^{2+}$  приводит к смещению максимумов спектров в сторону низких энергий, так как при уменьшении содержания кислорода (соответственно, при уменьшении зарядовых состояний ионов кобальта) понижается энергия связи Co  $2p$ -электронов, задействованных в спектральном процессе.

Однако положения максимумов спектров некоторых кобальтитов (например,  $\text{Tb}_{0,95}\text{Ba}_{1,05}\text{Co}_{1,9}\text{O}_{5,21}$ ) несколько отличается от ожидаемых. Это можно объяснить отклонением элементного состава кобальтита от предполагаемого химической формулой. Возможно, что некоторые ионы кислорода не входят в состав соединения, а образуют примеси на основе бария. Представленная зависимость положения спектральных максимумов от среднего зарядового состояния ионов кобальта может быть использована для выявления отклонения реального состава кобальтита от его химической формулы. В частности, отличие положения максимума спектра от ожидаемого наблюдается для спектра  $\text{Tb}_{0,95}\text{Ba}_{1,05}\text{Co}_{1,9}\text{O}_{5,21}$ , в которых валентность кобальта должна быть несколько выше, чем

Спиновые состояния ионов кобальта можно эффективно оценить по рентгеновским эмиссионным Co  $K\beta_{1,3}$ -спектрам (электронный переход  $3p \rightarrow 1s$ , которые, благодаря обменному взаимодействию между  $3p$ -дыркой и  $3d$ -электронами, чувствительны к спиновому состоянию  $3d$ -электронов. Измеренные при температурах 100 К и 300 К, Co  $K\beta_{1,3}$ -спектры  $\text{LaCoO}_3$  не имеют сателлитов, характерных для систем с ненулевым спином  $3d$ -электронов. Поскольку трёхвалентные ионы в  $\text{LaCoO}_3$  при температуре 100 К находятся в низкоспиновом состоянии, то это означает отсутствие изменений в спиновом состоянии электронной системы кобальтита с температурой. Флюоресцентное излучение возбуждалось синхротронным пучком, поэтому полученные результаты следует отнести к объёму образца. Эксперимент подтверждает низкоспиновое состояние ионов трёхвалентного кобальта в объёме  $\text{LaCoO}_3$ .

В пятой главе, также являющейся оригинальной, рассмотрено применение рентгеновской абсорбционной спектроскопии к анализу зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в слоистых кобальтитах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

В первом разделе пятой главы представлены результаты исследования зависимости положения максимума Co  $L_3$ -поглощения от содержания кислорода в кобальтитах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ . Кобальтиты Tb были нестехиометричны по катионным подрешёткам:  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ . Спектры этих кобальтитов показаны на Рисунке 2 По оси ординат отмечены

следует из химической формулы.

Таким образом, с уменьшением содержания кислорода в кобальтитах (с уменьшением среднего зарядового состояния ионов кобальта)  $Co L_3$ -максимум поглощения линейно смещается в сторону малых энергий фотонов. По положению максимума  $Co L_3$ -спектра можно оценить зарядовое состояние ионов кобальта в кобальтитах.

Во втором разделе пятой главы показано, как зависит энергетическая щель в слоистых кобальтитах  $EuBaCo_2O_{5+\delta}$  в зависимости от содержания кислорода. Рентгеновские абсорбционные  $O K$ -спектры применены к исследованию двух слоистых кобальтитов, различающихся содержанием кислорода:  $EuBaCo_2O_{5,52\pm 0,02}$  и  $EuBaCo_2O_{5,24\pm 0,02}$ . В качестве эталона кобальтита, в котором в пирамидах находятся ионы  $Co^{3+}$  в высокоспиновом состоянии, использован образец оксихлорида кобальта  $Sr_2CoO_3Cl$ . Искаженные октаэдры  $CoO_5Cl$  из-за сравнительно больших расстояний  $Co - Cl$  (по сравнению с расстоянием  $Co - O$ ) могут быть отнесены к квадратным пирамидам  $CoO_5$  [20]. Высокоспиновый характер  $Co^{3+}$ -ионов в пирамидах  $Sr_2CoO_3Cl$  установлен по рентгеновским абсорбционным  $Co L_{2,3}$ - и  $O K$ -спектрам [17, 21, 22]. Эталонном кобальтита, в котором низкоспиновые ионы  $Co^{3+}$  находятся в октаэдрах, может служить  $EuCoO_3$ .

На Рисунке 3 показаны рентгеновские абсорбционные  $O K$ -спектры образцов кобальтитов  $EuBaCo_2O_{5,52\pm 0,02}$  (S1) и  $EuBaCo_2O_{5,24\pm 0,02}$  (S2), измеренные при комнатной температуре и при 440 К — выше, чем температура перехода металл-изолятор для  $EuBaCo_2O_{5,5}$  (360 К согласно работе [10]). Приведены также спектры эталонных соединений:  $Sr_2CoO_3Cl$ ,  $EuCoO_3$  и  $CoO$ .

Рентгеновские абсорбционные  $O K$ -спектры, как уже отмечено ранее, возникают вследствие электронного перехода  $O 1s \rightarrow 2p$ . Из-за смешивания  $3d$ -состояний переходного элемента и  $2p$ -состояний кислорода в абсорбционном  $O K$ -спектре отображаются вакантные  $3d$ -состояния кобальта. Следовательно, низкоэнергетический пик  $a$  в  $O K$ -спектре  $Sr_2CoO_3Cl$  следует приписать  $Co 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}$  орбиталям, проявляющимся в  $O K$ -спектрах благодаря примешиванию их к  $O 2p$ -орбиталям. В октаэдрах кобальтита  $EuCoO_3$  ионы  $Co^{3+}$ , согласно работе [17], находятся в низкоспиновом состоянии, поэтому максимум  $b$  спектра  $O K$ -поглощения для этого соединения, соответствующий энергии 529,4 эВ, должен отображать незанятые  $e_g$ -состояния ( $3d_{x^2-y^2}, 3d_{3z^2-r^2}$ ) [17, 21, 22].

Спектр  $CoO$ , отображающий высокоспиновые состояния ионов  $Co^{2+}$  в октаэдрах, занимает область энергий фотонов достаточно высоко относительно  $O K$ -края поглощения кобальтитов, поэтому вклад ионов  $Co^{2+}$  в  $O K$ -спектры слоистых кобальтитов можно не учитывать. Можно предположить, что сдвиг пика поглощения  $O K$ -спектров слоистых кобальтитов при уменьшении относительного содержания кислорода (появление ионов  $Co^{2+}$

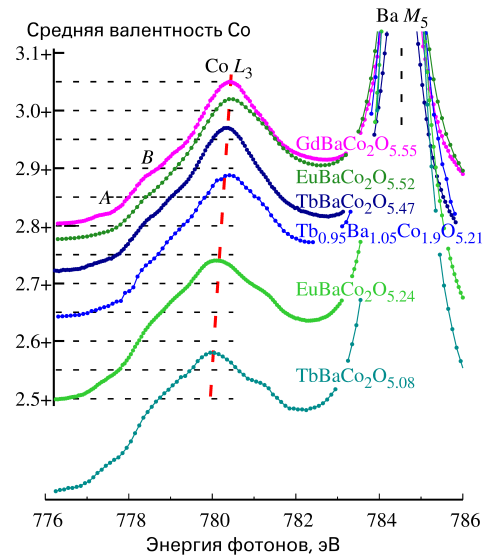


Рисунок 2 — Рентгеновские абсорбционные  $Co L_3$ -спектры некоторых кобальтитов:  $GdBaCo_2O_{5,55}$ ,  $EuBaCo_2O_{5,52}$ ,  $TbBaCo_2O_{5,47}$ ,  $Tb_{0,95}Ba_{1,05}Co_{1,9}O_{5,21}$ ,  $EuBaCo_2O_{5,24}$ ,  $TbBaCo_2O_{5,08}$

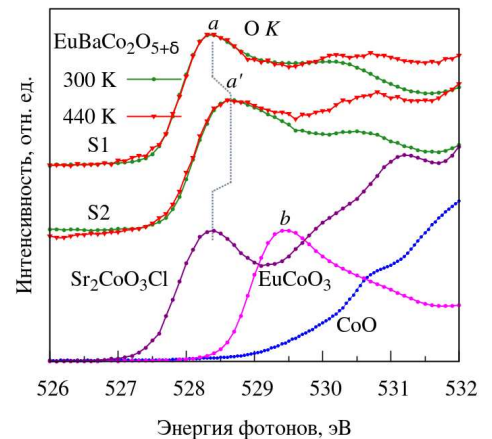


Рисунок 3 — Рентгеновские абсорбционные  $O K$ -спектры  $EuBaCo_2O_{5,52\pm 0,02}$  (S1) и  $EuBaCo_2O_{5,24\pm 0,02}$  (S2), измеренные при комнатной температуре и при температуре около 440 К. Для сравнения приведены спектры  $Sr_2CoO_3Cl$ ,  $EuCoO_3$  и  $CoO$

и увеличение относительной доли структурных фрагментов  $\text{CoO}_5$ ) связан с изменением положения дна полосы проводимости кобальтитов. Из оптических экспериментов для кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  определена энергетическая щель 0,05 эВ [23]. С учётом величины энергетической щели  $E_g \simeq 0,05$  эВ и сдвига максимума  $a'$  O  $K$ -спектра  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24 \pm 0,02}$  относительно максимума  $a$  спектра  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52 \pm 0,02}$  на 0,30 эВ можно полагать, что энергетическая щель в дефектных по кислороду кобальтитах возрастает: энергетическая щель для  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,25}$  равна примерно  $0,35 \pm 0,05$  эВ.

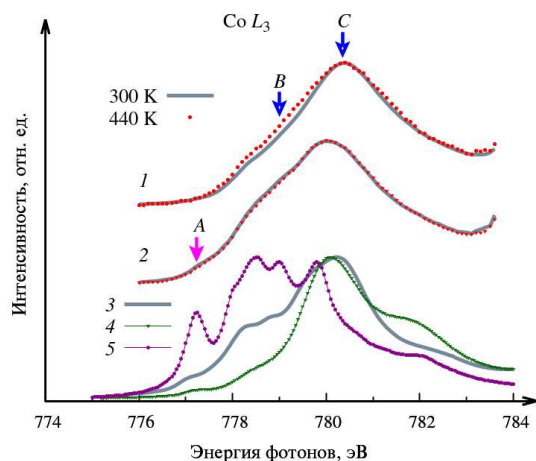
Для интерпретации экспериментальных результатов были использованы первопринципные расчёты электронной плотности состояний, выполненные линейризованным методом маффин-тин-орбиталей в приближении локальной плотности с учётом локального кулоновского взаимодействия. Найдено, что вблизи дна зоны проводимости (незанятых электронных состояний) находятся главным образом смешанные O  $2p$ – Co  $3d$  состояния пирамид. Вклад состояний октаэдров незначителен. Спин  $3d$ -электронов ( $S$ ) определяли по разностям плотностей занятых  $3d$ -состояний с проекциями спинов “вверх” и “вниз” отдельно для октаэдров и пирамид. Величина магнитного спинового момента ионов кобальта в пирамидах, определенная из расчёта плотности состояний, составляет  $2,3 \mu_B$ . Это близко к ожидаемой величине  $2,0 \mu_B$  для высокоспинового состояния системы  $\text{Co}^{3+}$ -ионов. В октаэдрах магнитный момент, согласно расчётам, равен нулю, что означает низкоспиновое состояние.

Таким образом, появление ионов  $\text{Co}^{2+}$  при уменьшении содержания кислорода в химической формуле кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  от  $\delta = 0,5$  до  $\delta = 0,25$  (при увеличении относительной доли  $\text{CoO}_5$ -пирамид по отношению к числу  $\text{CoO}_6$ -октаэдров), как найдено из  $K$ -спектров поглощения кислорода, сопровождается возрастанием величины энергетической щели примерно на 0,3 эВ. Экспериментальные O  $K$ -спектры поглощения согласуются с зонными расчётами, рассчитана зонная структура  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ .

В третьем разделе пятой главы выполнен анализ спиновых состояний в октаэдрах и пирамидах кобальтитов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  в зависимости от температуры. В наших экспериментах температурные изменения O  $K$ -спектров образцов S1 и S2, как следует из Рисунка 3, не найдены. Более эффективными для обнаружения изменений спинов ионов кобальта являются рентгеновские абсорбционные Co  $L_{2,3}$ -спектры. На Рисунке 4 показаны рентгеновские абсорбционные Co  $L_3$ -спектры  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$  и  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24}$ , измеренные при комнатной температуре и при 440 К. Спектральный пик А показывает наличие в образце ионов  $\text{Co}^{2+}$ , что подтверждается спектром CoO с двухвалентными ионами кобальта, также показанном на Рисунке 4. Этот пик проявляется в Co  $L_3$ -спектре  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24}$ , но отсутствует в спектре  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$ . Это означает, что в образце  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  либо нет, либо, по крайней мере, их количество незначительно.

Рисунок 4 — Рентгеновские абсорбционные Co  $L_3$ -спектры  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$  (1) и  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24}$  (2), измеренные при температурах 300 К и 440 К. Приведены спектры  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  (3),  $\text{EuCoO}_3$  (4), CoO (5)

Из сравнения спектра  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$  со спектрами эталонных соединений  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  (высокоспиновые  $\text{Co}^{3+}$ -ионы в пирамидах) и  $\text{EuCoO}_3$  (низкоспиновые  $\text{Co}^{3+}$ -ионы в октаэдрах), также показанных на Рисунке 4, видно, что особенность В сформированная вкладами в спектр сигналов как от ионов  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах и в пирамидах, так и от ионов  $\text{Co}^{2+}$  в пирамидах. Повышение температуры приводит к увеличению интенсивности особенности В в спектрах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$ . Учитывая, что, во-первых, в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$  отсутствует заметное количество двухвалентных ионов кобальта, а во-вторых,



что концентрация пирамид в кобальтитах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  не меняется с повышением температуры, можем сделать вывод, что увеличение спектральной интенсивности  $B$  с ростом температуры следует отнести к появлению высокоспиновых ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

С другой стороны, спектры кобальтитов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24}$  не изменяются с температурой, что объясняется отсутствием перехода металл–изолятор у кобальтитов с концентрацией кислорода  $\delta < 0,45$  [24]. Изменение интенсивности полосы  $B$  имеет место в спектре образца  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$ , в то время как спектры образца  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,24}$ , измеренные при разных температурах, практически идентичны. Это может служить доказательством достоверности найденного температурного эффекта в  $L_3$ -спектре  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$ .

Согласно расчётам в октаэдрах  $\text{CoO}_6$  в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  при комнатной температуре находятся в низкоспиновом состоянии, а в пирамидах — в высокоспиновом состоянии, что согласуется с экспериментальными результатами. Таким образом, из измерений рентгеновских абсорбционных  $\text{Co } L_3$ -спектров следует, что с повышением температуры часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах кобальтита переходит из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Спин ионов  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтите с содержанием кислорода  $\delta \approx 0,25$  не изменился.

В четвёртом разделе пятой главы представлены результаты применения нейтронной дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии для определения кристаллической структуры зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в для нестехиометрических кобальтитов  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,38}$  (ТВСО-5.38),  $\text{TbBaCo}_{1,90}\text{O}_{5,24}$  (ТВСО-5.24) и  $\text{Tb}_{0,95}\text{Ba}_{1,05}\text{Co}_{1,90}\text{O}_{5,21}$  (ТВСО-5.21). Номинальное зарядовое состояние ионов кобальта в этих образцах равно  $2,88+$ .

Известно, что в рентгеновских  $OK$ -спектрах поглощения перовскитов  $\text{LnCoO}_3$  особенности  $a$  и  $b$  следует описывать состояниями  $t_{2g}$  и  $e_g$  соответственно (в кубическом приближении). Орбитали  $t_{2g}$  для ионов  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии полностью заняты и возможны только переходы в пустые состояния  $e_g$ . Высокая интенсивность особенности  $a$  в  $OK$ -спектрах рентгеновского поглощения образцов  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ , показанных на Рисунке 5, по сравнению с довольно низкой интенсивностью этой особенности в спектрах  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  свидетельствует об уменьшении заселённости состояний  $t_{2g}$  в системе  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ . Следовательно, можно предположить высокое содержание высокоспиновых  $\text{Co}^{3+}$ -ионов в этих соединениях. Однако однозначно утверждать, в октаэдрах или в пирамидах реализуется это состояние, на основании лишь рентгеновских спектров не представляется возможным.

С помощью нейтронографических исследований определены координаты атомов в кристаллической ячейке кобальтитов. Положение атомов кислорода в октаэдрах и квадратных пирамидах кобальтитов  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$  показано на Рисунке 6. Заселённость кислородных позиций характеризованы интенсивностью цвета. Таким образом, имеет место неравномерное распределение кислородных вакансий по элементарной ячейке. Большинство вакансий образуется в планарных позициях  $O(4u)$  и  $O(2s)$ . Апикальные позиции  $O(1g)$  также частично вакантны.

Для оценки спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  на основе наших данных по нейтронной дифракции воспользуемся фазовой диаграммой спиновых состояний  $\text{Co}^{3+}$ , рассчитанной для октаэдров в работе [25]. Диаграмма спинового состояния для ионов  $\text{Co}^{3+}$  (Рисунок 7) по-

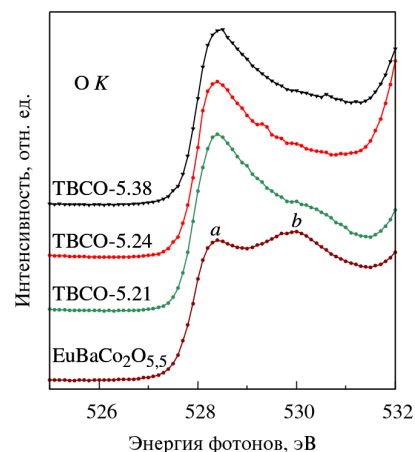


Рисунок 5 — Рентгеновские абсорбционные  $OK$ -спектры  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,38}$  (ТВСО-5.38),  $\text{TbBaCo}_{1,90}\text{O}_{5,24}$  (ТВСО-5.24) и  $\text{Tb}_{0,95}\text{Ba}_{1,05}\text{Co}_{1,90}\text{O}_{5,21}$  (ТВСО-5.21) и  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$

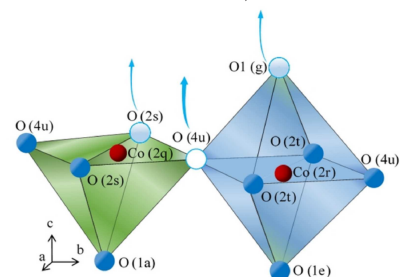


Рисунок 6 — Перераспределение атомов кислорода в октаэдрах и пирамидах  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$

строена в координатах «Co–O<sub>apex</sub>» vs «Co–O<sub>in-plane</sub>». Для октаэдров мы использовали средние расстояния между ионами кобальта и ионами кислорода в планарных (Co (2r) – O (2t) и Co (2r) – O (4u)) и вершинных (Co (2r) – O (1e) и Co (2r) – O (1g)) позициях. В соответствии с этой диаграммой, а также с данными рентгеновского O K-поглощения в октаэдрах реализуется высокоспиновое состояние ионов Co<sup>3+</sup>. Это согласуется с расчётами электронной плотности состояний для TbBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub>, выполненными в работе [26].

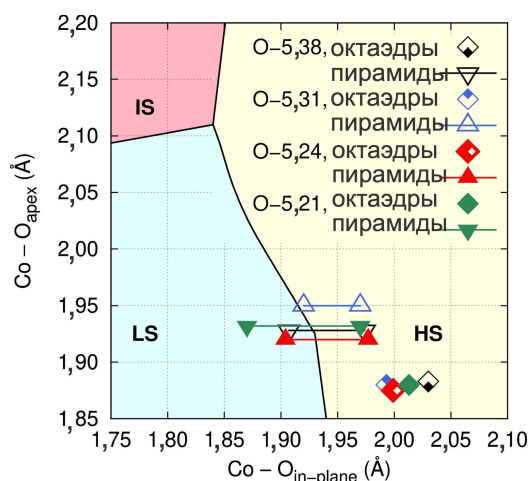


Рисунок 7 — Фазовая диаграмма для ионов Co<sup>3+</sup> как функция длин связей Co – O

поскольку это требует вытягивания октаэдров (пирамид) вдоль оси в направлении к вершине, что экспериментально не наблюдается.

**Шестая глава** посвящена исследованию деформационного воздействия на кобальтиты LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = Eu, Gd).

В первом разделе шестой главы рентгеновская спектроскопия использована для регистрации изменений зарядовых состояний ионов кобальта в EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> после размола керамического образца в шаровой вибромельнице. Известно, что такая обработка порошков оксидов переводит их из крупнозернистого в нанокристаллическое состояние. Исходные крупнозернистые образцы EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> были измельчены в шаровой вибромельнице с шарами из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Время размола варьировали от 1 до 9 часов. Температуру измельчения контролировали; она не превышала 50 °С. Рентгеновские дифракционные исследования не выявили никаких дополнительных дифракционных пиков от примесей. С увеличением времени измельчения образцов кобальтитов наблюдаются небольшой сдвиг и увеличение ширины дифракционных линий. Величина области когерентного рассеяния, характеризующий размер кристаллитов, уменьшалась при увеличении времени размола и составляла примерно 140 нм для образца, измельчённого в течение 9 часов.

Для порошковых кобальтитов после размола возможны следующие процессы: (1) разложение вещества, (2) появление ионов кобальта другой валентности (зарядового состояния) по сравнению с исходным, (3) изменение спинового состояния исходно трёхвалентных ионов кобальта. В порошках 3d-оксидов могут протекать два взаимно конкурирующих процесса: окисление и восстановление. Можно предположить, что эти два конкурирующих процесса будут протекать и в порошках кобальтита после размола. Для выявления изменений в фазовом составе указанных кобальтитов после размола воспользуемся рентгеновскими абсорбционными Co L<sub>2,3</sub>-спектрами, представленными на Рисунке 8. Спектры EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> сравнены со спектром образца Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (LCO), который был получен из дефектного Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, нагретого в вакууме при 200 °С. Показаны результаты расчётов мультиплетов ионов Co<sup>3+</sup> и Co<sup>2+</sup> с учётом кристаллического поля для октаэдрического (O<sub>h</sub>) и тетраэдрического (T<sub>d</sub>) окружений. Спектр Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> воспроизведен суммой мультиплетов Co<sup>2+</sup> (T<sub>d</sub>) и

$\text{Co}^{3+} (O_h)$  в соотношении 1 : 2. Для сравнения показаны спектр монокристалла  $\text{CoO}$  и расчёт мультиплета кристаллического поля для ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом окружении

Для того чтобы выяснить изменения в  $\text{Co } L_{2,3}$ -спектрах кобальтитов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , подвергнутых размолу, мы вычли спектр свежеприготовленного образца, умноженный на некоторый коэффициент, из спектров образцов после размола. Разностные спектры хорошо совпадают со спектром  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Это означает, что продуктом разложения кобальтита  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  после размола является  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

По относительным интенсивностям рентгеновских  $\text{Co } L_3$ -,  $\text{Ba } M_5$ - и  $\text{Eu } M$ -спектров оценено изменение концентраций соответствующих элементов в кобальтитах в зависимости от времени размола, показанное на Рисунке 9. Размол порошка кобальтита в течение одного часа приводит к резкому падению концентрации кобальта. При дальнейшем увеличении времени размола содержание кобальта плавно растёт. Можно предположить, что резкое уменьшение интенсивности максимума спектра, соответствующего образцу после размола в течение 1 часа, связано с образованием двухвалентных ионов кобальта. Относительные интенсивности  $L$ -линий для  $3d$ -оксидов в чисто ионном приближении должны быть пропорциональны вакантным  $3d$ -состояниям, т. е. для ионов  $\text{Co}^{2+}$  (конфигурация  $3d^7$ ) и  $\text{Co}^{3+}$  (конфигурация  $3d^6$ ) интенсивности  $\text{Co } L_3$ -линий должны соотноситься как 3 : 4. Это означает уменьшение интенсивности  $\text{Co } L_3$ -спектра в образце с появлением ионов двухвалентного кобальта. Увеличение времени размола приводит к обратному процессу: к окислению образцов, т. е. к повышению степени окисления части ионов от 2+ до 3+. Это отображается в увеличении интенсивности  $\text{Co } L_3$ -максимумов.

Рентгеновские  $\text{O } K$ -спектры изменились после размола порошков кобальтита.  $\text{Co } 3d$ -состояния проявляются в спектрах благодаря гибридизации с  $\text{O } 2p$ -состояниями. Особенность  $a$  образована  $3d_{xz}$ - и  $3d_{yz}$ -орбиталями в октаэдрах, а также  $d_{yz}, d_{xy}$  и  $d_{3z^2-r^2}$  орбиталями в пирамидах. Особенность  $b$  должна быть связана с  $d_{3z^2-r^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  орбиталями в октаэдрах, а также с  $d_{3z^2-r^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  орбиталями в пирамидах. С увеличением времени размола относительные интенсивности  $a/b$  уменьшаются. Уменьшение интенсивности  $a$ -компоненты в спектрах  $\text{O } K$  XAS со временем размола может свидетельствовать о возрастании доли низкоспиновых ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Этот довольно сильный эффект вряд ли можно отнести к исходному кобальтиту  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , в котором ионы кобальта расположены как в октаэдрах, так и в пирамидах. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект уменьшения интенсивности низкоэнергетической особенности  $K$ -спектров кислорода связан с появлением фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{EuCoO}_3$ , содержание которых увеличивается с увеличением времени размола порошка  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ .

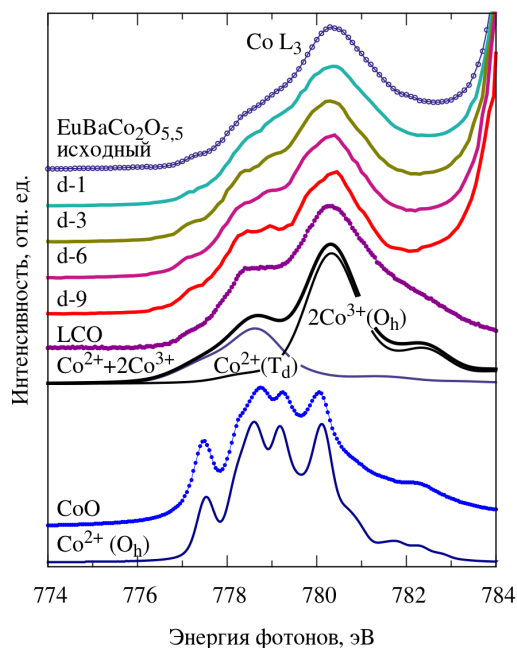


Рисунок 8 — Рентгеновские  $\text{Co } L_3$ -спектры поглощения свежеприготовленного образца  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  и разностные спектры, полученные вычитанием спектра свежеприготовленного  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  из спектров измельчённых образцов (d-1, d-3, d-6 и d-9). Показаны спектр  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (LCO) и результаты расчётов мультиплетов для ионов  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах и ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрах и тетраэдрах

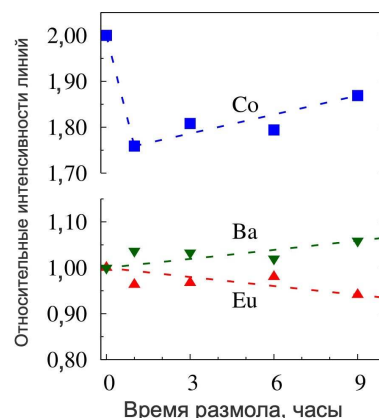


Рисунок 9 — Относительные интенсивности  $\text{Eu } M$ -,  $\text{Ba } M$ - и  $\text{Co } L_3$ -линий в зависимости от времени размола образца  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$

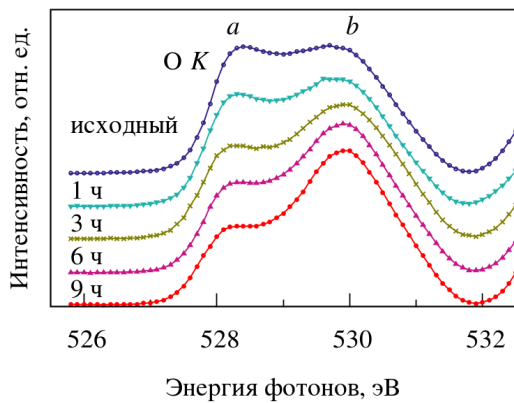


Рисунок 10 — Рентгеновские O K-спектры поглощения свежеприготовленных порошков  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  и порошков  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  после размола в течение 1, 3, 6 и 9 часов после вычитания фона

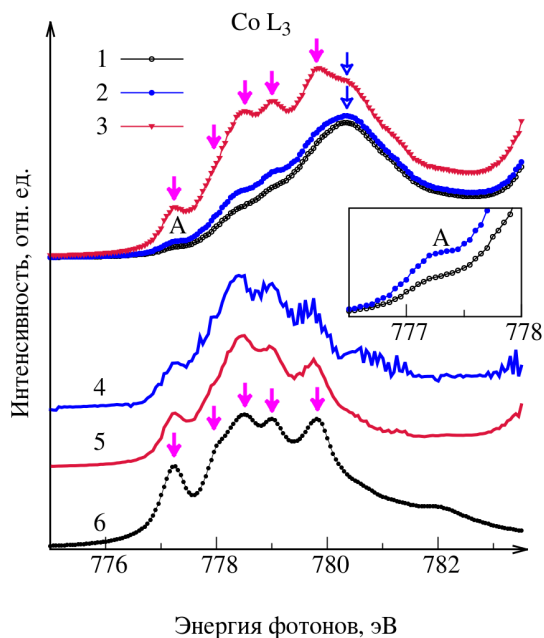


Рисунок 11 — Рентгеновские абсорбционные  $\text{Co } L_3$ -спектры  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  в исходном состоянии и после деформационного воздействия — под давлением 7 ГПа без вращения и после поворота наковален под давлением на угол  $180^\circ$ . Разностные спектры (4 и 5) получены вычитанием спектра исходного образца (1) из спектров образцов после деформации (соответственно спектры 2 и 3). Показан спектр  $\text{CoO}$  (6). На вставке для двух образцов кобальтитов  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  (в исходном состоянии и после деформационного воздействия под давлением 7 ГПа без вращения) показаны спектры в увеличенном масштабе в области пика А.

Данная процедура вычитания позволила получить разностные спектры, хорошо совпада-

Таким образом, измерения рентгеновских абсорбционных  $\text{Co } L_{2,3}$ - и O K-спектров позволили установить, что в результате размола в приповерхностных слоях кристаллитов (5–10 нм) происходит распад  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{EuCoO}_3$ . Этот процесс аналогичен тому, что происходит в слоистых кобальтитах в результате температурных обработок в атмосфере, содержащей  $\text{CO}_2$ .

Во втором разделе шестой главы рентгеновская спектроскопия использована для регистрации изменений зарядовых состояний ионов кобальта в кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , переведённого из исходного крупнозернистого состояния в нанокристаллическое состояние с помощью метода интенсивной пластической деформации одноосным сжатием и, далее, деформацией сдвига под давлением 7 ГПа. Степень деформации характеризовали углом поворота ( $\varphi = 0^\circ - 180^\circ$ ). Рентгеновские дифракционные исследования показали, что деформирование кобальтита  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  сдвигом под давлением, привело к уширению дифракционных линий, характеризующих уменьшение размеров кристаллитов до 58 нм для деформации  $\varphi = 180^\circ$ . Слоистая структура, согласно рентгеноструктурным и рентгеноспектральным данным, сохранялась. По мере увеличения величины деформации размеры кристаллитов уменьшались, степень деформации (микронапряжения) увеличивалась. Образец после деформации сдвигом при  $360^\circ$  претерпел существенные искажения решётки вызванные аморфизацией. Степень нарушения упорядоченной кристаллической структуры этого образца высокая; оценка структурных характеристик этого образца не проводилась.

$\text{Co } L_3$ -спектры образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  после деформации показаны на Рисунке 11. В спектре образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  после деформации, характеризующейся углом поворота наковален на  $180^\circ$ , явно проявляются сигналы от  $\text{CoO}$  (отмечены стрелками). Меньше заметны эти особенности на спектре образца после давления без вращения. Чтобы выделить спектральные сигналы от  $\text{CoO}$  мы вычли спектр исходного образца из спектров образцов, подвергнутых деформации. Из-за отсутствия внутреннего стандарта ( $\text{Ba } M_5$ -линия сохраняет энергетическое положение, но меняется по интенсивности от образца к образцу за счёт неконтролируемого выделения бария на поверхности керамики) вычитание проводили подбором коэффициентов, на которые умножали интенсивности спектров. На Рисунке 11 интенсивности спектров взяты в соответствии с подобранными коэффициентами.

ющие со спектром CoO, как для образца под давлением после вращения наковален на 180°, так и при отсутствии вращения. Таким образом, даже при малой степени деформации под давлением возникает исключительно фаза CoO. Никаких признаков Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> после такой обработки образцов в спектре не наблюдается.

Известно, что устойчивый при комнатной температуре оксид Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температуре около 900 °С превращается в CoO [27, 28]. Как показано выше, размол в шаровой вибромельнице приводит к распаду кобальтита с образованием фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Деформация с помощью сдвига под давлением, как это следует из результатов наших рентгеноспектральных исследований приводит к появлению фазы CoO, которая должна возникнуть при 900 °С. Отсюда следует, что, во-первых, деформация сдвигом под давлением является более интенсивным видом деформации, чем размол в шаровой вибромельнице, во-вторых, деформация сдвигом под давлением аналогична температурному воздействию (не ниже, чем 900 °С).

## ВЫВОДЫ

1. С помощью комплекса рентгеноспектральных исследований — рентгеновской фотоэмиссии, рентгеновских абсорбционных Co  $L_3$ - и O  $K$ -спектров, а также рентгеновских эмиссионных Co  $K\beta$ -спектров — установлено, что ионы Co<sup>3+</sup> в объёме монокристаллического LaCoO<sub>3</sub> при комнатной температуре находятся в низкоспиновом состоянии, а приповерхностные атомные слои содержат ионы HS-Co<sup>2+</sup>, HS-Co<sup>3+</sup> и LS-Co<sup>3+</sup>. Это объясняет неоднозначность литературных данных относительно спиновых состояний ионов кобальта.
2. С помощью рентгеновских абсорбционных O  $K$ -спектров найдено, что при уменьшении содержания кислорода в слоистом кобальтите европия энергетическая щель между занятыми и вакантными состояниями увеличивается: энергетическая щель в EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,25</sub> на 0,3 эВ больше, чем в EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub>.
3. Показано, что при температуре 440 К, что выше точки перехода металл–изолятор, часть низкоспиновых ионов Co<sup>3+</sup> в октаэдрах кобальтита EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> переходит в высокоспиновое состояние. В EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,25</sub> изменений спиновых состояний с изменением температуры нет.
4. Установлено, что при комнатной температуре Co<sup>3+</sup>-ионы в *октаэдрах* кобальтитов Tb<sub>1-y</sub>Va<sub>1+y</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>5+δ</sub> с одним и тем же зарядовым состоянием ионов кобальта, независимо от стехиометрии по катионной подрешётке, находятся в высокоспиновых состояниях; промежуточно-спиновый характер Co<sup>3+</sup>-ионов в *пирамидах* дефектных по катионам и кислороду кобальтитов Tb<sub>1-y</sub>Va<sub>1+y</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>5+δ</sub> не реализуется.
5. Найдены изменения в зарядовом состоянии и фазовом составе слоистых кобальтитов после деформационных воздействий. Размол в шаровой вибромельнице кобальтита EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> приводит к понижению зарядового состояния части ионов кобальта в приповерхностной области частиц от Co<sup>3+</sup> до Co<sup>2+</sup> с образованием фаз Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub> и EuCoO<sub>3</sub>. После деформации кручением под давлением в слоистом кобальтите GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> появляются двухвалентные ионы кобальта с формированием фазы CoO. Механическое действие на кристаллиты кобальтитов аналогично термическому воздействию.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kappatsch, A. Structures et propriétés magnétiques des orthocobaltites de terres rares TCoO<sub>3</sub> / A. Kappatsch, S. Quezel-Ambrunaz, J. Sivardièrre. — Текст: непосредственный // Le Journal de Physique. — 1970. — Vol. 22, № 4. — P. 369–376.
- [2] Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review / E. V. Tsipis, V. V. Kharton. — Текст: непосредственный // J. Solid State Electrochem. — 2008. — Vol. 12. — P. 1039–1060.

- [3] Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells / S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T. H. Shin, Y. W. Ju, H. Y. Jeong, J. Shin. — Текст: непосредственный // Nat. Mater. — 2015. — Vol. 14. — P. 205.
- [4] Овчинников, С. Г. Стабилизация состояния с промежуточным спином за счет ковалентности и особенности магнитной восприимчивости в  $\text{LaCoO}_3$  / С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов // ЖЭТФ. — 2007. — Т. 104. — С. 485–493.
- [5] Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах / Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Ерёмин, Н. В. Казак. — Текст: непосредственный // Успехи физ. наук. — 2009. — Т. 52, № 8. — С. 837–860.
- [6] Аномалии электронной структуры и физических свойств кобальтитов в окрестности спинового кроссовера / В. А. Дудников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, М. С. Платунов, С. Г. Овчинников. — Текст: непосредственный // Письма в ЖЭТФ. — 2016. — Т. 104. — С. 604–616.
- [7] Галахов, В. Р. Рентгеновская спектроскопия кобальтитов. — Текст: непосредственный // В. Р. Галахов // ФММ. — 2021. — Т. 122. — С. 91–124.
- [8] Причины возникновения ферромагнитного состояния и колоссального магнитосопротивления в кобальтитах / И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, В. А. Хомченко, В. В. Сиженко, К. Риттер, С. Шорр. — Текст: непосредственный // Физ. мет. металловед. — 2019. — Т. 120. — С. 352–359.
- [9] Magnetoresistance in the oxygen deficient  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$ ) phases / С. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. — Текст: непосредственный // Appl. Phys. Lett. — 1997. — Vol. 71. — P. 1421–1423.
- [10] Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , closely related to the “112” structure / A. Maignan, С. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. — Текст: непосредственный // J. Solid State Chem. — 1999. — Vol. 142. — P. 247–260.
- [11] Spin structure and magnetic phase transitions in  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  / V. P. Plakhty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvina, S. V. Gavrilov. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 214407.
- [12] Magnetic properties of perovskite-derived air-synthesized  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $R = \text{La} - \text{Ho}$ ) compounds / S. Roy, I. S. Dubenko, M. Khan, E. M. Condon, J. Craig, N. Ali, W. Liu, B. S. Mitchell. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 024419.
- [13] Effect of nonstoichiometry on crystal structure, charge and spin states of cobalt ions in  $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ : Neutron diffraction and soft X-ray absorption spectroscopy studies / S. V. Naumov, V. I. Voronin, I. F. Berger, M. S. Udintseva, V. V. Mesilov, B. A. Gizhevskii, S. V. Telegin, V. R. Galakhov. — Текст: непосредственный // J. Alloys Compd. — 2020. — Vol. 817. — P. 152775.
- [14] Stavitski, E. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges / E. Stavitski, F. M. F. de Groot. — Текст: непосредственный // Micron. — 2010. — Vol. 41, № 7. — P. 687–694.
- [15] Andersen, O. K. Explicit, first-principles tight-binding theory. — Текст: непосредственный // O. K. Andersen, O. Jepsen // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — P. 2571–2574.
- [16] Anisimov, V. I. Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$  / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — P. 943–954.
- [17] Different look at the spin state of  $\text{Co}^{3+}$  ions in a  $\text{CoO}_5$  pyramidal coordination / Z. Hu, H. Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H. J. Lin, T. Lorenz, J. Baier. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 92. — P. 207402.

- [18] Correlating the electronic structure of perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  with activity for the oxygen evolution reaction: The critical role of Co 3d hole state / Z. Shen, M. Qu, J. Shi, F. E. Oropeza, V. A. de la Pena O'Shea, G. Gorni, C. Tian. — Текст: непосредственный // J. Energy Chem. — 2022. — Vol. 65. — P. 637–645.
- [19] Two- and three-dimensional magnetic order in the layered cobalt oxychloride  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  / C. S. Knee, D. J. Price, M. R. Lees, M. T. Weller. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — P. 174407.
- [20] McGlothlin, N.  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ : two layered cobalt oxychlorides / N. McGlothlin, D. Ho, R. J. Cava. — Текст: непосредственный // Mater. Res. Bull. — 2000. — Vol. 35. — P. 1035–1043.
- [21] Spin blockade, orbital occupation, and charge ordering in  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$  / C. F. Chang, Z. Hu, H. Wu, T. Burnus, N. Hollmann, M. Benomar, T. Lorenz. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 116401.
- [22] Spin-state order/disorder and metal–insulator transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : experimental determination of the underlying electronic structure / Z. Hu, H. Wu, T. C. Koethe, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, C. Schüssler-Langeheine. — Текст: непосредственный // New J. Physics. — 2012. — Vol. 14. — P. 123025.
- [23] Особенности поведения оптических свойств  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при переходе металл–изолятор / А. А. Махнев, Л. В. Номерованная, А. О. Ташлыков, С. Н. Барило, С. В. Ширяев. — Текст: непосредственный // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49. — С. 849–853.
- [24] Taskin, A. A. Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping / A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 134414.
- [25] Relation between the Co–O bond lengths and the spin state of Co in layered cobaltates: A high-pressure study / Y.-Y. Chin, H.-J. Lin, Z. Hu, C. Kuo, D. Mikhailova, J.-M. Lee, S.-C. Haw. — Текст: непосредственный // Scientific Reports. — 2017. — Vol. 7. — P. 3656.
- [26] Wu, H. Spin state and phase competition in  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  and the lanthanide series  $\text{LBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) / H. Wu. — Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 64. — P. 092413.
- [27] Tomlinson, W. Neutron diffraction study of spin and charge ordering in  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  / W. Tomlinson, A. Easterlow — Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. Solids. — 1985. — Vol. 46. — P. 151–153.
- [28] Oku, M. In-situ X-ray photoelectron spectroscopic study of the reversible phase transition between CoO and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in oxygen of  $10^{-3}$  Pa / M. Oku, Y. Sato — Текст: непосредственный // Applied Surface Science. — 1982. — Vol. 55. — P. 37–41.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:*

- A1. Определение зарядовых состояний ионов кобальта в наноструктурированных кобальтатах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии / В. В. Месилов, **М. С. Удинцева**, С. Н. Шамин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, Б. А. Гижевский, В. Р. Галахов. — Текст: непосредственный // Физика твердого тела. — 2017. — том 59— вып. 4. — С. 810–815.
- A2. Milling induced chemical decomposition of the surface of  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  powders studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy / V. R. Galakhov, **M. S. Udintseva**, V. V. Mesilov, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov, S. V. Telegin, D. A. Smirnov. — Текст: непосредственный // Appl. Surf. Sci. — 2019. — Vol. 493. — P. 1048–1054.
- A3. Effects of Nonstoichiometry and Plastic Deformation on Charge and Spin States of Cobalt Ions in  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$  (Ln = Tb, Eu): Soft X-ray Absorption Spectroscopy Studies / V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov, **M. S. Udintseva**, and V. V. Mesilov. — Текст: непосредственный // Phys. Met. Metallogr. — 2019. — Vol. 120. — P. 1354–1358.

- A4. Effect of nonstoichiometry on crystal structure, charge and spin states of cobalt ions in  $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-\delta}$ : Neutron diffraction and soft X-ray absorption spectroscopy studies / S. V. Naumov, V. I. Voronin, I. F. Berger, **M. S. Udintseva**, V. V. Mesilov, B. A. Gizhevskii, S. V. Telegin, and V. R. Galakhov. — Текст: непосредственный // J. Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 817.— P. 152775.
- A5. Электронные состояния ионов кобальта в слоистых кобальтитах  $EuBaCo_2O_{5+\delta}$  / **М. С. Удинцева**, А. В. Ефремов, Д. Смирнов, А. Макарова, С. В. Наумов, С. Н. Шамин, В. Р. Галахов. — Текст: непосредственный // Письма в ЖЭТФ. — 2021. — Т. 114. — С. 546–550. [Translated: **M. S. Udintseva**, A. V. Efremov, D. Smirnov, A. Makarova, S. V. Naumov, S. N. Shamin, and V. R. Galakhov. Electronic States of Cobalt Ions in  $EuBaCo_2O_{5+\delta}$  Layered Cobaltites. JETP Letters. — 2021. — Vol. 114.— P. 475–478].
- A6. Рентгеновские абсорбционные Co *L*-спектры для установления зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в кобальтитах  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb$ ) / В. Р. Галахов, **М. С. Удинцева**, С. В. Наумов, С. Н. Шамин, Б. А. Гижевский. — Текст: непосредственный // Письма в ЖЭТФ. — 2022. Т. 116. — С. 358–363. [Translated: X-Ray Absorption Co *L* Spectra for the Determination of the Charge and Spin States of Cobalt Ions in  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  Cobaltites ( $Ln = Eu, Gd, Tb$ ) / V. R. Galakhov, **M. S. Udintseva**, S. V. Naumov, S. N. Shamin, and B. A. Gizhevskii. — Текст: непосредственный // JETP Letters. — 2022. — Vol. 115. — P. 367–371].
- A7. Спиновые состояния ионов кобальта в объеме и на поверхности  $LaCoO_3$  по рентгеновским абсорбционным, эмиссионным и фотоэлектронным спектрам / В. Р. Галахов, **М. С. Удинцева**, Д. А. Смирнов, А. А. Макарова, К. Кюппер. — Текст: непосредственный // Письма в ЖЭТФ. — 2023. — Т. 118. — С. 185–190. [Translated: Spin States of Cobalt Ions in the Bulk and on the Surface of  $LaCoO_3$  Probed by X-ray Absorption, Emission, and Photoelectron Spectra/ V. R. Galakhov, **M. S. Udintseva**, D. A. Smirnov, A. A. Makarova, and K. Kuerper. — Текст: непосредственный // JETP Letters . — 2023. — Vol. 118. — P. 189–194.]

*Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций*

- B1. Зарядовые состояния катионов в наноструктурированных кобальтитах  $GdBaCo_2O_{5.5-\delta}$ , исследованные методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии / **М. С. Удинцева**, В. В. Месилов, В. Р. Галахов, Б. А. Гижевский, С. Н. Шамин, С. В. Наумов, С. В. Телегин. — Текст: непосредственный // Сборник трудов Всероссийской конференции, XI Семинар «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2016» — Екатеринбург, 2016. — С. 311–313.
- B2. Зарядовые состояния катионов в кобальтитах  $GdBaCo_2O_{5.5-\delta}$  и  $EuBaCo_2O_{5.5-\delta}$  после деформации кручением под давлением и размола в вибрмельнице / **М. С. Удинцева**, В. В. Месилов, С. Н. Шамин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, Б. А. Гижевский, В. Р. Галахов. — Текст: непосредственный // Тезисы XXII Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» — Владивосток, 2016. — С. 107.
- B3. Valence states of cations in nanostructured cobaltites  $GdBaCo_2O_{5.5-\delta}$  studied by means of X-ray spectroscopy methods / Vitaly V. Mesilov, **Margarita S. Udintseva**, Boris A. Gizhevskii, Sergey N. Shamin, Sergey V. Telegin, Sergey V. Naumov, Vadim R. Galakhov. — Текст: непосредственный // Proc. of the VI Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2016). — Krasnoyarsk, 2016. — P. 322.
- B4. Crystal structure, charge, spin states of Co ions in  $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-\delta}$  neutron-diffraction and X-ray spectroscopy/ S. V. Naumov, V. I. Voronin, S. V. Telegin, V. R. Galakhov, V. V. Mesilov, **M. S. Udintseva**, E. I. Patrakov, V. S. Gaviko, B. A. Gizhevskii. — Текст: непосредственный // Book of Abstracts of «Moscow simposium of Magnetism (MISM)». — Moscow, 2017. —P. 1035.
- B5. Influence of severe plastic deformation on spin and valence states of cobalt ions in  $EuBaCo_2O_{5.5-\delta}$  studied by means of X-ray absorption spectroscopy / V. V. Mesilov, V. R.

- Galakhov, **M. S. Udintseva**, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov. — Текст: непосредственный // Book of Abstracts of «Moscow simposium of Magnetism (MISM)». — Moscow, 2017. — P. 1037.
- B6. Crystal structure, charge, spin states of Co ions in  $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5,5-\delta}$  neutron-diffraction and X-ray spectroscopy / S. V. Naumov, V. I. Voronin, S. V. Telegin, V. R. Galakhov, V. V. Mesilov, **M. S. Udintseva**, E. I. Patrakov, V. S. Gaviko, B. A. Gizhevskii. — Текст: непосредственный // Book of Abstracts of «Moscow simposium of Magnetism (MISM)». — Moscow, 2017. — P. 1035.
- B7. Influence of severe plastic deformation on spin and valence states of cobalt ions in  $EuBaCo_2O_{5,5-\delta}$  studied by means of X-ray absorption spectroscopy / V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, **M. S. Udintseva**, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov. — Текст: непосредственный // Book of Abstracts of «Moscow simposium of Magnetism (MISM)». — Moscow, 2017. — P. 1037.
- B8. В. Р. Галахов. Рентгеновская спектроскопия кобальтитов  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  (Ln – редкоземельный элемент): зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта / В. Р. Галахов, **М. С. Удинцева**, А. В. Ефремов, Б. А. Гижевский, С. В. Наумов. — Текст: непосредственный // IV Международная научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и ее приложения», Стерлитамак, 22–24 сентября, ISBN: Сборник трудов. — Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ. — 190 с.
- B9. М. С. Удинцева. Валентные и спиновые состояния ионов кобальта в кобальти-тах  $GdBaCo_2O_{5,5}$ , подвергнутых интенсивным внешним воздействиям: рентгеноспек-тральные исследования / **М. С. Удинцева**, В. В. Месилов, В. Р. Галахов. — Текст: непо-средственный // Всероссийская научно-практическая конференция «Физика конден-сированного состояния и ее приложения» (ФКС-18), Стерлитамак, 13–15 сентября, ISBN: Сборник трудов — Уфа: РИЦ БашГУ. — 257 с.
- B10. V. R. Galakhov. Effect of nonstoichiometry and plastic deformation on charge and spin states of cobalt ions in  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  (Ln: Tb, Eu): X-ray absorption spectroscopy studies / V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov, **M. S. Udintseva**, V. V. Mesilov. — Текст: непосредственный // VII Euro-Asian Symp. «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019), Ekaterinburg, 8–13 September, 383 p.
- B11. V. R. Galakhov. Electronic states of Co ions in  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  cobaltites (Ln = rare earth,  $0 < \delta < 1$ ): soft X-ray absorption studies / V. R. Galakhov, **M. S. Udintseva**, S. V. Naumov, B. A. Gizhevskii. — Текст: непосредственный // VIII Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism (EASTMAG-2022), Kazan, 22–26 August, ISBN: Тез. докл. — Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute FRC, Kazan SC RAS. — 69 p.
- B12. E. V. Mostovshchikova. Change in anisotropy of charge subsystem in layered cobaltites  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  / E. V. Mostovshchikova, S. V. Naumov, B. A. Gizhevskii, **M. S. Udintseva**, V. R. Galakhov. — Текст: непосредственный // VIII Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism (EASTMAG-2022), Kazan, 22–26 августа, ISBN: Тез. докл. — Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute FRC, Kazan SC RAS — 53 p.

### Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук Вадиму Ростиславовичу Галахову за всестороннюю помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы, приобретенные знания и опыт.

Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории магнитных полупроводников д.ф.-м.н. Е. В. Мостовщиковой, к.ф.-м.н. Б. А. Гижевскому, к.ф.-м.н. С. В. Наумову и заведующей лабораторией электрических явлений к.ф.-м.н. Т. В. Кузнецовой.

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. №18  
Объем 1,4 п. л. Формат 60×84 1/16  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18