

УДК 538.911

## ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИЕЙ И МЕТОДАМИ, БАЗИРУЮЩИМИСЯ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

© 2020 г. В. В. Сиколенко<sup>a, c, \*</sup>, В. В. Ефимов<sup>a</sup>, Е. А. Левтерова<sup>a, d</sup>, С. И. Тютюнников<sup>a</sup>, И. О. Троянчук<sup>b</sup>, Д. В. Карпинский<sup>b</sup>, М. В. Бушинский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup>ГНПО “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” Минск, 220072 Беларусь

<sup>c</sup>НОЦ “Функциональные материалы” Балтийского федерального университета им. Иммануила Канта, Калининград, 236041 Россия

<sup>d</sup>Государственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

\*E-mail: vadim.sikolenko@jinr.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Представлены результаты исследования кислород-дефицитных сложных допированных оксидов кобальта методами дифракции нейтронов и синхротронного излучения в жестком энергетическом диапазоне при воздействии низких температур и высокого давления. Показано, что магнитные взаимодействия в данных соединениях могут быть объяснены в рамках модели суперобмена между разновалентными ионами кобальта.

**Ключевые слова:** нейтронная дифракция, магнитная структура, рентгеновская дифракция, высокие давления.

DOI: 10.31857/S1028096020010173

### ВВЕДЕНИЕ

Допированные сложные оксиды кобальта привлекают интерес исследователей на протяжении последних десятилетий, что обусловлено рядом необычных физических свойств, интересных как с точки зрения фундаментальной физики, так и для практического применения [1–3]. Например, существенная величина магнитосопротивления открывает возможность использования этих соединений в качестве элементов магнитной памяти, а ионная проводимость способствует их использованию в катализаторах окисления, газовых сенсорах и в качестве катодов для топливных ячеек.

В основе всех этих необычных свойств лежит сильная взаимосвязь между кристаллической структурой, магнитными и транспортными свойствами, что приводит к сложной картине фазовой диаграммы, связанной с температурой, магнитным полем, внешним давлением, содержанием кислорода, концентрацией и типом ионов заместителей. Важнейшей характеристикой иона кобальта, выделяющей его из ряда  $3d$ -элементов, является тот факт, что энергия расщепления кри-

сталлического поля  $\Delta_{cf}$   $3d$ -энергетического уровня иона кобальта имеет тот же порядок величины, что и обменная энергия  $J_h$ . Близость указанных энергетических уровней делает возможными спиновые переходы при изменении температуры, давления, приложении внешнего магнитного поля или при изменении структурных параметров. При этом количество электронов на  $3d$ -оболочке кобальта предполагает возможность трех спиновых состояний в октаэдрическом окружении (в отличие от других  $3d$ -металлов, где возможны только две различные электронные конфигурации). В зависимости от типа и концентрации ионов-заместителей, а также наличия кислородных вакансий может варьироваться соотношение ионов кобальта с окислительными состояниями  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$ . Исходное соединение  $LaCoO_3$  является диамагнитным диэлектриком и содержит ионы  $Co^{3+}$  в низкоспиновом состоянии ( $LS t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ ). При повышении температуры происходит фазовый переход в парамагнитное состояние вследствие возбуждения части ионов в

промежуточно-спиновое ( $IS t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ) или высокоспиновое ( $HS t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ) состояние. При температуре около 500 К происходит фазовый переход диэлектрик–металл.

В допированных кобальтитах  $La_{1-x}A_xCoO_3$  ( $A$  – щелочноземельный элемент) появляется четырехвалентный ион  $Co^{4+}$ , который усложняет картину спиновых переходов, а также структурных свойств и магнитосопротивления. Наиболее хорошо изучена система  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  [4–6], в составах которой при малых концентрациях стронция ( $x < 0.18$ ) наблюдается спин-стекольное поведение при низких температурах, при повышении концентрации  $x$  наблюдается ферромагнитное упорядочение и концентрационный переход диэлектрик–металл. Схожее металлическое ферромагнитное состояние наблюдается также в лантановых кобальтитах при замещении ионами бария при концентрации бария выше 20%. В этих соединениях также наблюдается концентрационный переход из ромбоэдрической структуры (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) в менее симметричную орторомбическую (пр. гр.  $Pbmn$ ) [7–9].

В качестве основных механизмов магнитного упорядочения обычно рассматривают двойной обмен и суперобмен [11–16]. В кислород-дефицитных кобальтитах  $A CoO_{3-\delta}$  присутствие кислородных вакансий играет важную роль в формировании структуры и типа магнитного упорядочения. Ионы  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$  в таких соединениях могут находиться в разном координационном окружении. Так, например, для  $A = Sr$  и  $\delta = 0.5$  кобальтит кристаллизуется в орторомбической симметрии, пространственная группа  $Imma$  ( $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 4a_p$ ) [17] или же группа  $Ima2$  (46) [18]. В такой структуре вакансии кислорода упорядочены в слоях  $CoO_2$ , чередующихся с тетрагональными слоями  $CoO_4$ . При допировании этого соединения барием структура изменяется на орторомбическую  $Ibma$ , содержащую октаэдрические слои  $CoO_6$ , чередующиеся со слоями кислорода с тетрагональной координацией  $CoO_4$ . Уменьшение размера катиона  $A$  приводит к сильным искажениям октаэдра  $CoO_6$  и ослаблению ковалентной связи  $Co-O$  [19].

Изменяя содержание кислорода в допированных кобальтитах типа  $LnBaCo_2O_y$ , от  $y = 4.5$  до  $y = 6$ , можно изменить среднюю степень окисления иона кобальта от  $2+$  до  $3.5+$ . Промежуточные соединения типа  $LnBaCo_2O_{5.5}$  демонстрируют весьма интересные физические свойства, такие, как переход металл–изолятор, переход антиферромагнетик–ферромагнетик, гигантское магнетосопротивление [20–22]. Температура Кюри в

$LaBaCo_2O_{5.5}$  является максимальной для рассматриваемых составов и достигает 326 К [23]. В соединениях  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_y$  удалось снизить величину  $y$  до 2.25, что соответствует номинальной валентности кобальта  $2+$ .

В данной статье представлены результаты исследования структурных и магнитных переходов в кислород-дефицитных бариевых кобальтитах  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-y}$ , полученные коллективом авторов с использованием методов магнитометрии, а также дифракции нейтронов и синхротронного излучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нейтроннографические эксперименты проводились на различных источниках нейтронов. Были использованы дифрактометр HRPT [24, 25] (тепловые нейтроны, высокое разрешение) на нейтронном источнике SINQ в Институте Пауля Шеррера, Швейцария; дифрактометр E9 [26] на реакторе BER-II в Центре Гельмгольца в Берлине, Германия, дифрактометр D20 [27], установленный на высокопоточном реакторе Института Лауэ Ланжевена в Гренобле, Франция. Для синхротронных исследований была использована станция дифракции MS на источнике СИ SLS в Институте Пауля Шеррера. Все дифракционные спектры были проанализированы с помощью программного пакета FullProf. Все измерения с высоким давлением производились с использованием камеры давления типа Париж–Эдинбург [28] с использованием вольфрам-карбидных наковален. Магнитные измерения проводились на СКВИД-магнетометре MPMS-5 Quantum Design.

Образцы изготовлялись методом твердофазных реакций из реактивов высокой частоты, состоящих из смесей соответствующих оксидов, с предварительным синтезом при  $1000^\circ C$ , окончательным при  $-1200^\circ C$  и последующим медленным охлаждением.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для экспериментов было изготовлено два образца: с  $\delta = 0.13$  и  $\delta = 0.5$  [29, 30]. Таким образом, в первом образце присутствует приблизительно 75%  $Co^{3+}$  и 25%  $Co^{4+}$ , а во втором по 50%  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$ .

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности первого образца от температуры, кривые получены после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и после охлаждения в слабом поле в 100 Э (FC). В температурном диапазоне 160–170 К наблюдается резкое изменение величины намагниченности, подтверждающее переход в парамагнитную фазу. Температура пе-

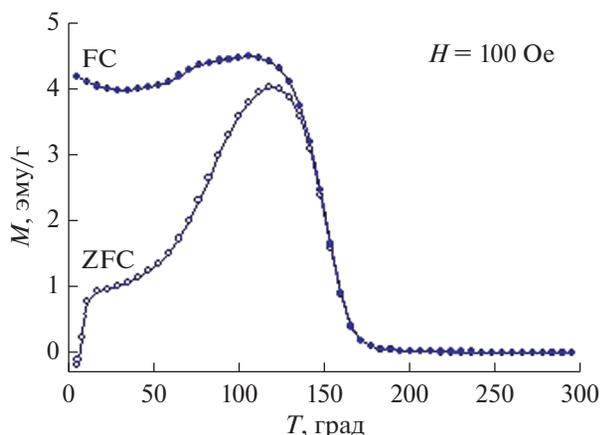


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности состава  $\text{La}_{0.5}\text{Vo}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$ , измеренные в поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в поле 100 Э (FC).

рехода немного ниже, чем в стехиометрическом составе  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$  [9], в котором переход ферромагнетик–парамагнетик происходит при 180 К. При этом магнитный момент на ион кобальта при гелиевой температуре близок к  $1.1 \mu_B$ , что значительно меньше, чем для стехиометрического образца ( $1.9 \mu_B$ ).

Существенная разница в температурном поведении кривых ZFC и FC при низких температурах может быть связана со значительной магнитной анизотропией [31].

Нейтроннографические измерения были проведены в диапазоне температур от 2 до 300 К. На рис. 2 приведены нейтроннограммы, полученные при температуре 2 и 300 К. При комнатной температуре структура хорошо описывается в рамках кубической симметрии, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ . Это означает, что лантан и барий, а также кислородные вакансии статистически равномерно распределены по кристаллической решетке. При температуре ниже 150 К наблюдалось асимметричное уширение брэгговских пиков, особенно сильно этот эффект наблюдался при температурах ниже 120 К.

При температуре ниже 160 К наблюдался ферромагнитный вклад в интенсивность брэгговских пиков. При температурах ниже 80 К было обнаружено расщепление основных пиков при углах  $2\theta > 60^\circ$ , а также появление спутников, отделенных от основных пиков (на рис. 2 обозначены стрелками), и не описывающихся в рамках принятой структурной модели. Для уточнения структуры был проведен дифракционный эксперимент (XRD) на источнике синхротронного излучения, где возможно получить пространственное разре-

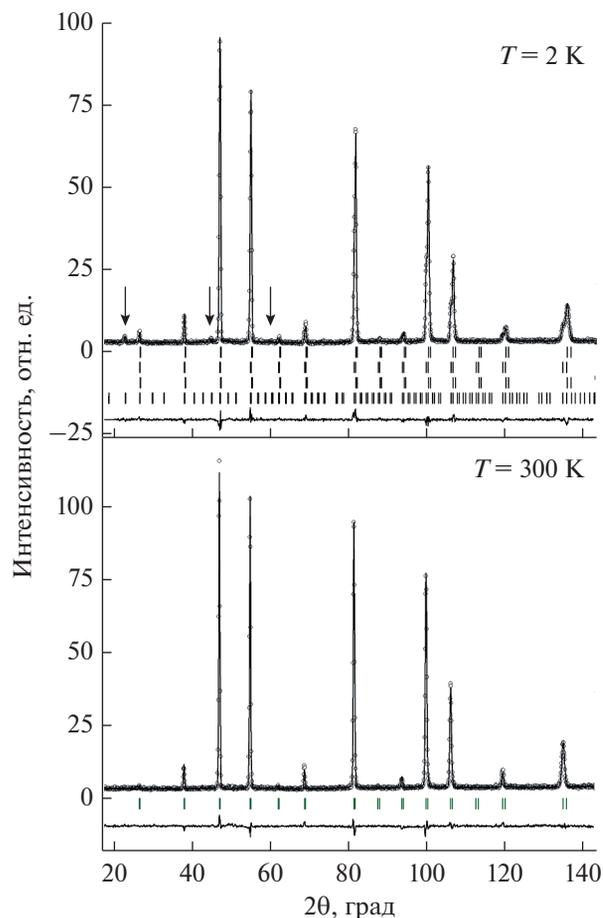
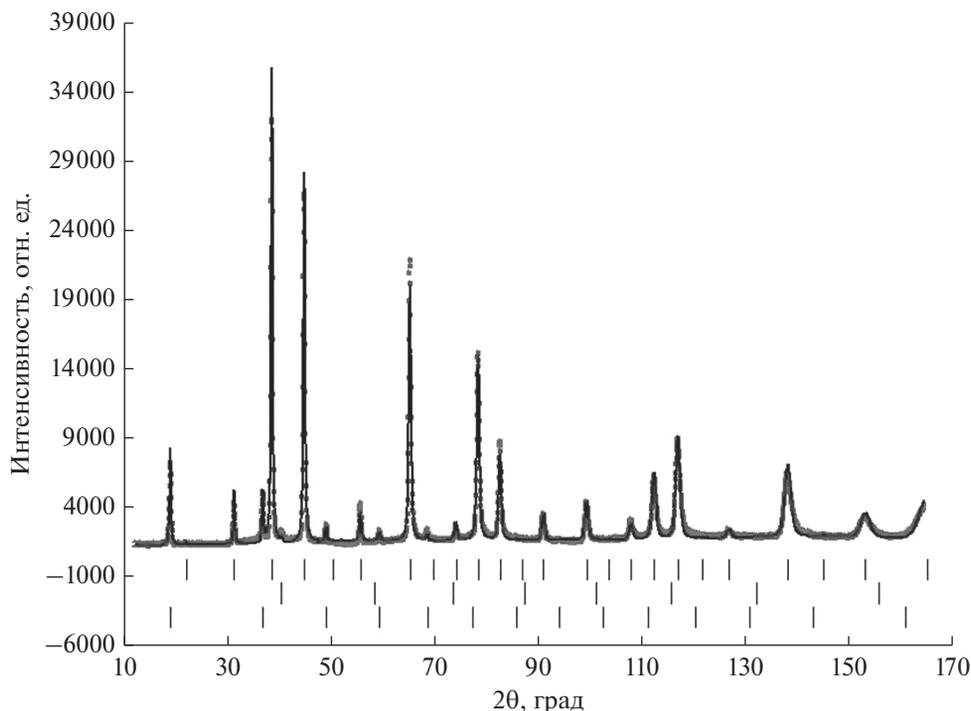


Рис. 2 Нейтроннографические данные, полученные для образца  $\text{La}_{0.5}\text{Vo}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$  при температурах 2 и 300 К. Представлены экспериментальные и расчетные данные, а также разностная кривая. Вертикальные штрихи показывают положения брэгговских структурных пиков, а также положения магнитных пиков для ферромагнитной фазы и антиферромагнитной фазы G-типа.

шение на порядок выше, чем при нейтроннографическом эксперименте.

XRD-спектры снимались в диапазоне температур от 4 до 300 К с интервалом в 5 К. Анализ спектров, проведенный методом Ритвельда показал, что при температурах ниже 150 К спектр хорошо описывается в рамках двухфазной модели, в которой обе фазы являются кубическими с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ , но имеют разные параметры элементарной ячейки. При минимальной температуре соотношение фаз составляет 1 : 2, где фаза с меньшей объемной долей имеет большую элементарную ячейку по сравнению с доминирующей фазой. С ростом температуры процентное содержание неосновной фазы уменьшается, и она полностью исчезает при температуре выше 200 К. Использование полученных дан-



**Рис. 3.** Нейтронографические данные, полученные с использованием дифрактометра E9 для состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.5}$  при  $T = 2$  К. Показаны экспериментальные и расчетные данные (в модели пространственной группы  $Pm\bar{3}m$  и антиферромагнитного упорядочения G-типа). Вертикальные штрихи показывают положение брэгговских пиков. Учтен также вклад в дифракционный спектр от рассеяния на контейнере (средний ряд вертикальных штрихов).

ных XRD для обработки нейтронографических спектров позволяет идентифицировать дополнительные пики как спутники, соответствующие сверхструктуре  $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ , где  $a_p$  — параметр элементарной ячейки первой фазы, что соответствует антиферромагнитному упорядочению G-типа. Таким образом, фазовое расслоение может быть интерпретировано как расслоение на фазы с различными спиновыми состояниями кобальта и разным содержанием кислорода.

Фаза с меньшим содержанием кислорода характеризуется антиферромагнитным упорядочением и большей величиной параметра элементарной ячейки, фаза с большим содержанием кислорода характеризуется ферромагнитным упорядочением и меньшей величиной элементарной ячейки.

Дополнительные нейтронографические эксперименты, проведенные с образцом  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.5}$ , позволили уточнить взаимосвязь между содержанием кислорода и магнитной структурой бариевых кобальтитов. На рис. 3 представлен спектр, полученный при температуре 2 К. Данный спектр хорошо описывается в рамках кубической симметрии (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) и антиферромагнитного упорядочения ионов кобальта

G-типа. На рис. 4 показана температурная зависимость параметров элементарных ячеек для обоих образцов. Таким образом, уменьшение содержания кислорода в кислороддефицитных кобальтитах, допированных барием, ведет к стабилизации антиферромагнитного состояния G-типа (все магнитные моменты ионов кобальта выстроены в противоположном направлении по отношению к ближайшим соседям). В обоих исследованных соединениях половина ионов кобальта находится в пирамидах  $\text{CoO}_5$ , а вторая половина — в октаэдрах  $\text{CoO}_6$ . Данное магнитное упорядочение реализуется, если кобальты, находящиеся в пирамидах, имеют преимущественно высокоспиновое состояние, а в октаэдрических позициях — низкоспиновое. При этом расчетные величины магнитных моментов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом дифракции нейтронов.

Нейтронографические эксперименты по влиянию внешнего давления на структуру и магнитное упорядочение были выполнены для состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ . Спектры были измерены без приложения внешнего давления в температурном диапазоне от 2 до 300 К. Анализ методом Ритвельда показал, что структура может быть описана в

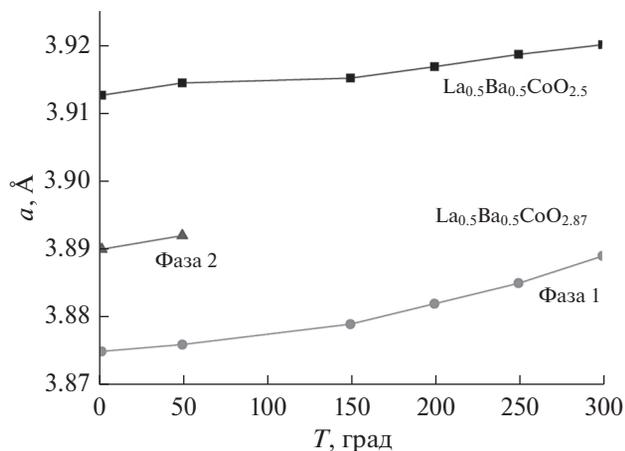


Рис. 4. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для составов  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.5}$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$ .

рамках кубической симметрии (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) во всем диапазоне температур. При температурах ниже 200 К появились спутные пики, соответствующие антиферромагнитному упорядочению G-типа. При температуре 2 К магнитный момент на ион кобальта достиг величины  $1.64 \mu_B$ . На рис. 5 представлена дифрактограмма, полученная при отсутствии внешнего давления при 2 К.

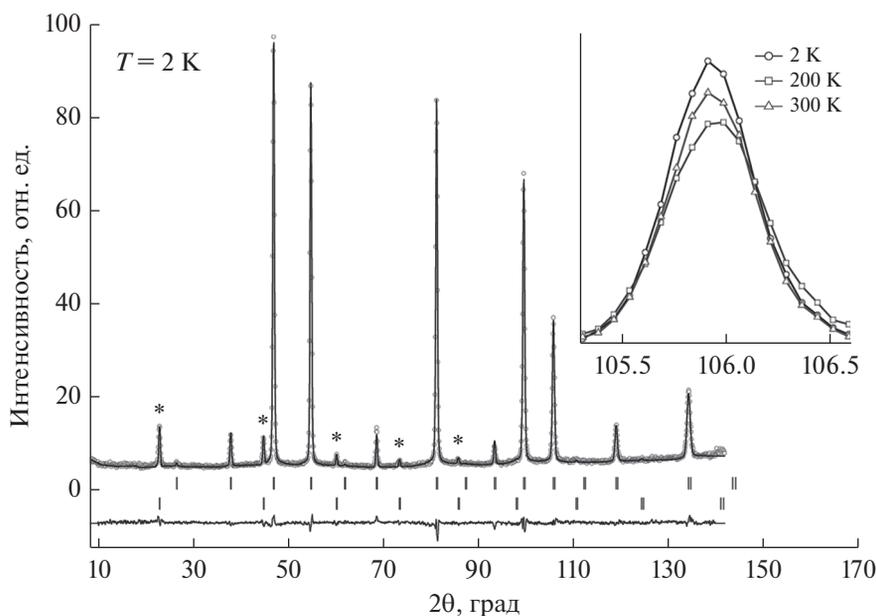
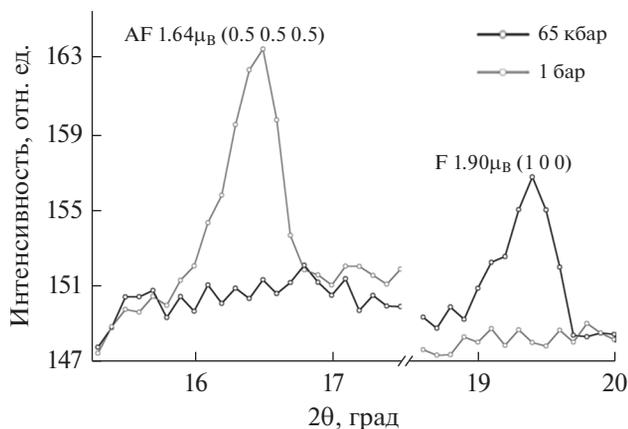


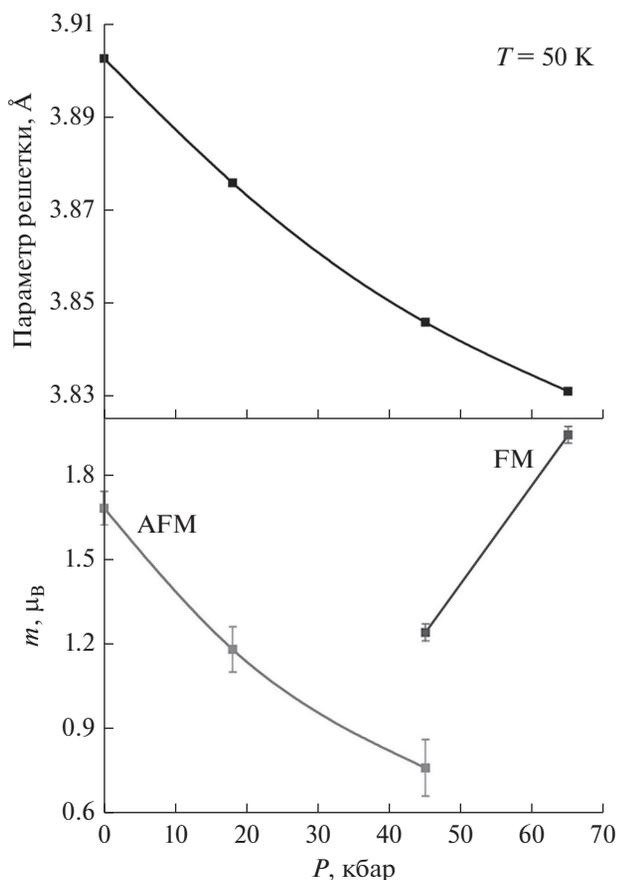
Рис. 5. Нейтронографические данные для состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$  без приложения внешнего давления при  $T = 2$  К. Показаны экспериментальные и расчетные данные (с использованием пространственной группы  $Pm\bar{3}m$  и антиферромагнитного упорядочения G-типа). Вертикальные штрихи показывают положение брэгговских пиков. На вставке показана температурная эволюция пика с магнитным вкладом.

Эксперименты по дифракции при приложенном внешнем давлении были проведены при температурах 50, 100 и 300 К и давлениях 2, 4.5 и 6.5 ГПа [32]. В то время как при отсутствии внешнего давления параметр элементарной ячейки практически не изменяется при уменьшении температуры, приложенное внешнее давление уменьшает его значение с 3.9 до 3.83 Å, что соответствует относительному изменению объема  $\Delta V/V = 5.29\%$ . При температуре 50 К интенсивность антиферромагнитных пиков уменьшается с ростом давления, при давлении в 6 ГПа антиферромагнитные пики исчезают. Одновременно, при величине давления выше 5 ГПа начинает увеличиваться интенсивность рефлексов (110) и (100), что демонстрирует появление ферромагнитного упорядочения с волновым вектором  $k = 0$ . На рис. 6 представлено относительное изменение интенсивностей антиферромагнитного  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  и ферромагнитного (100) рефлексов при 50 К при давлении 6.5 ГПа и при отсутствии давления, на рис. 7 показаны зависимость магнитного момента и параметра решетки от приложенного давления.

Следует отметить, что фазового расслоения (как в случае  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$ ) в этом соединении обнаружено не было. Величина ферромагнитного момента при максимальном давлении достигает  $1.9 \mu_B$  на ион кобальта. Это сравнимо по величине



**Рис. 6.** Интенсивности рефлексов  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}$  (антиферромагнитный вклад) и (100) (ферромагнитный вклад) при 50 К при давлении в 6.5 ГПа и без приложенного давления для соединения  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ .



**Рис. 7.** Параметр элементарной ячейки, магнитный момент (антиферромагнитный и ферромагнитные вклады) при температуре 50 К в зависимости от приложенного внешнего давления для соединения  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ , рассчитанные из данных нейтронной дифракции.

с магнитным моментом, стехиометрического состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$  [8, 9], в котором, тем не менее, величина параметра элементарной ячейки существенно больше, чем в  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$  при давлении 6.5 ГПа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно общепринятой модели ферромагнетизм в кобальтитах и манганитах объясняется в модели двойного обмена (DE) [6, 8, 16, 33]. При воздействии давления в манганитах со смешанной валентностью происходит подавление ферромагнитного порядка и происходит формирование антиферромагнитного упорядочения А-типа, которое связывают с антиферромагнитным сверхобменом. Эффекты внешнего давления можно связать с соревнованием двух механизмов: двойного обмена (DE) и суперобмена (SE).

В кобальтитах  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$  валентность кобальта близка к 3+. По аналогии с манганитами стоило бы ожидать стабилизации антиферромагнетизма при воздействии давления [34], однако эксперимент показывает противоположный результат: подавление антиферромагнитного упорядочения и индуцирование ферромагнетизма. Кроме того, необходимо учитывать, что двойной обмен запрещен в системах с зарядовым упорядочением. Подобный эффект лучше описывается моделью спинового кроссовера. Основное состояние определяется спиновым состоянием, концентрацией ионов-заместителей, дефицитом кислорода и гибридизацией уровней 3d-кобальта и 2p-кислорода. Ионный радиус ионов кобальта 3+ в низкоспиновом состоянии *LS* составляет 0.685 Å, что меньше, чем в промежуточном спиновом состоянии *IS* (0.717 Å), и меньше, чем в высокоспиновом *HS* (0.756 Å). Таким образом, следует ожидать, что приложенное давление приводит к снижению спинового состояния *HS* → *IS*, *IS* → *LS* и *HS* → *LS*.

Ионы кобальта, расположенные в пирамидах  $\text{CoO}_5$ , находятся в высокоспиновом состоянии, в то время как ионы кобальта в октаэдрическом окружении  $\text{CoO}_6$  находятся предпочтительно в низкоспиновом состоянии. Суперобмен между ионами кобальта в *HS*-состоянии должен быть сильным с отрицательным знаком в соответствии с правилами Гуденафа–Канамори [16]. Воздействие внешнего давления приводит к снижению спинового состояния и индуцированный ферромагнетизм можно связать с суперобменом между кобальтом с электронными конфигурациями *IS* и *LS*. Конкуренция между различными спиновыми состояниями кобальта может быть причиной аномального поведения параметров кристалли-

ческой решетки при изменении температуры [32]. Эта же модель хорошо описывает влияние внешнего магнитного поля на  $\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BaO}_{3-\delta}$  [35], которое вызывает переход из диэлектрической антиферромагнитной фазы в проводящую ферромагнитную, что, в свою очередь, приводит к колоссальному магнитосопротивлению при низких температурах.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Prof. Susan Shorr, Prof. Frank Schilling, Dr. Thierry Strässle, Dr. Daniel Töbrens, Dr. Sakura Pascarelli, Dr. Denis Sheptyakov, Dr. Clemens Ritter, Dr. Edmund Welter за помощь в проведении экспериментов, а также проф. А. Боссака, др. Д. Чернышова, проф. Д. Козленко за плодотворные дискуссии и обсуждения результатов экспериментов.

Данная работа была поддержана грантами РФФИ № 18-52-00020 и БРФФИ № Ф18Р-159.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haverkort M.V., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Usieh H.H., Tjeng L.H.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405
2. *Podlesnyak A., Streule S., Mesot J., Medarde M., Pomjakushina E., Conder K., Tanaka A., Haverkort M.W., Khomskii D.I.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 247208.
3. *Klie R., Zheng J., Zhu Y., Varela M., Wu J., Leighton C.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 047203.
4. *Sikolenko V., Pomjakushina E., Istomin S.* // J. Magn. Mater. 2003. V. 258. P. S0304.
5. *Sikolenko V., Sazonov A., Troyanchuk I., Töbrens D., Zimmermann U., Pomjakushina E., Szymczak H.* // J. Phys.-Cond. Matt. 2004. V. 16. P. 7313.
6. *Wu J., Leighton C.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 174408.
7. *Sazonov A., Troyanchuk I., Gamari-Seale H., Sikolenko V., Stefanopoulos K., Nicolaidis G., Atanassova Y.* // J. Phys.-Cond. Matt. 2009. V. 21. P. 156004.
8. *Nakajima T., Ichihara M., Ueda Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2005. V. 74. P. 1572.
9. *Fauth F., Suard E., Caignaert V., Domenges B., Mirebeau I., Keller L.* // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 21. P. 63.
10. *Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Sazonov A., Ritter C., Kuzmin A., Troyanchuk I.* // J. Phys.-Cond. Matt. 2009. V. 1. P. 436002.
11. *Sundaram N., Jiang Y., Anderson I., Belanger D., Booth C., Bridges F., Mitchel F.L., Proffen T., Zheng H.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 026401.
12. *Zener C.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 440.
13. *Zener C.* // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 299.
14. *Kanamori J.* // J. Phys Chem. Solid. 1951. V. 10. P. 87.
15. *Nguen H., Goodenough J.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 8776.
16. *Goodenough J.B., Zhou J.S.* Structure and Bonding. Springer, 2001.
17. *Sullivan E., Hadermann J., Greaves C.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 649.
18. *de la Calle C., Alonso J., Aguadero A., Fernandez-Diaz M.* // Dalton Transactions, 2009. V. 3. P. 4104.
19. *Munoz A., de la Calle C., Alonso J., Botta P., Pardo V., Baldomir D., Rivas J.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 054404.
20. *Troyanchuk I., Kasper N., Khalyavin D., Szymczak H., Szymczak R., Baran M.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 3380.
21. *Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
22. *Soda M., Yasui Y., Ito M., Iikubo S., Sato M., Kakurai K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. V. 73. P. 2857.
23. *Rautama E., Caignaert V., Boullay P., Kundu A., Pralong V., Karppinen M., Ritter C., Raveau B.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 102.
24. *Sikolenko V.V.* Neutron Experimental Facilities for Condensed Matter Investigations at FLNP JINR. Д.: ОИЯИ, 1997.
25. *Fischer P., Grey G., Koch M., Könnicke M., Pomjakushin V., Schefer J., Thut R., Schlumpf N., Bürge R., Greuter U., Bondt S., Berryuer E.* // Physica B. 2000. V. 276. P. 146.
26. *Töbrens D., Stüsser N., Knorr K., Mayer H., Lampert G., Delhez R., Mittemeijer E.* // Powder Diffraction. 2001. V. 378-3. P. 288.
27. *Hansen T., Henry P., Fischer H., Torregrossa J., Convert P.* // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 034001.
28. *Klotz S., Strassle T., Rousse G., Hamel G., Pomjakushin V.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 031917.
29. *Troyanchuk I., Karpinsky D., Bushinsky M., Sikolenko V., Efimov V., Cervellino A.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2011. V. 93. P. 139.
30. *Sikolenko V., Efimov V., Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V., Sheptyakov D.* // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 391. P. 012106.
31. *Nam D., Jonason K., Nordblad P., Khiem N., Phuc N.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 4189.
32. *Troyanchuk I., Bushinsky M., Sikolenko V., Efimov V., Ritter C., Hansen T., Töbrens D.* // Eur. Phys. J. B. 2013. V. 86. P. 435.
33. *Pirogov A., Teplykh A.E., Voronin V.I., Karkin A.E., Balagurov A.M., Pomyakushin V.Yu., Sikolenko V.V., Petrov A.N., Cherepanov V.A., Filonova E.A.* // Phys. Solid State. 1999. V. 41. P. 91.
34. *Zhou J., Uwatoko Y., Matsubayashi K., Goodenough J.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 220402.
35. *Korotin M., Ezhov S., Solovyev I., Anisimov V., Khomskii D., Sawatzky G.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 5309.

## The Study of Doped Complex Cobalt Oxides by Neutron Diffraction and Methods Based on Synchrotron Radiation

V. V. Sikolenko<sup>1,3,\*</sup>, V. V. Efimov<sup>1</sup>, E. A. Levterova<sup>1,4</sup>, S. I. Tiutiunnikov<sup>1</sup>, I. O. Troyanchuk<sup>2</sup>,  
D. V. Karpinsky<sup>2</sup>, M. V. Bushinsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*International Intergovernmental Organization Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia*

<sup>2</sup>*SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus" Minsk, 220072 Belarus*

<sup>3</sup>*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

<sup>4</sup>*Dubna State University, Dubna, 141980 Russia*

\*E-mail: vadim.sikolenko@jinr.ru

We present the results of the study of oxygen deficient doped complex cobalt oxides, made by means of neutron diffraction and methods based on synchrotron radiation. The study has been done in wide region of temperatures and high external pressure. It is shown that the magnetic interaction in these compounds can be explained in the frame of the model of superexchange between cobalt ions with different oxidation states.

**Keywords:** cobalt oxides, oxygen deficient oxides, neutron diffraction, synchrotron radiation.