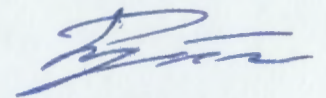


ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ И. М. ФРАНКА

14-2019-59

На правах рукописи



РУТКАУСКАС АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ КОБАЛЬТА

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Отпечатано методом прямого репродуцирования
с оригинала, предоставленного автором.

Подписано в печать 20.12.2019.

Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,56. Тираж 100 экз. Заказ № 59836.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/

Дубна 2019

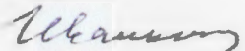
Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка
Объединенного института ядерных исследований

Научный руководитель – **Козленко Денис Петрович**,
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты – **Алексеев Павел Александрович**,
доктор физико-математических наук,
доцент, главный научный сотрудник,
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Садиков Равиль Асхатович,
кандидат физико-математических наук,
исполняющий обязанности заведующего
сектором конденсированных сред,
ведущий научный сотрудник, Институт
ядерных исследований РАН, Москва,
Троицк

С электронной версией диссертации можно ознакомиться на официальном сайте
Объединенного института ядерных исследований в информационно-телекомму-
никационной сети «Интернет» по адресу: <https://dissertations.jinr.ru/>. С печатной
версией диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке
ОИЯИ (г. Дубна, Московская область, ул. Жолио-Кюри, д. 6).

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук  Т. И. Иванкина

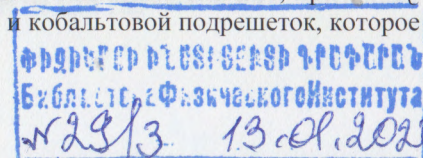
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Среди множества соединений особый интерес на протяжении многих лет проявляется к сложным оксидам кобальта: $R_{1-x}A_xCoO_3$ и $R_{1-x}A_xCoO_{3-\delta}$, где R – редкоземельный (РЗ), А – щелочноземельный элементы. Это связано с большим разнообразием физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях: изменение спиновых состояний ионов кобальта, различные типы магнитного, орбитального и зарядового упорядочения, структурные и магнитные фазовые переходы, эффект гигантского магнетосопротивления. Кроме того, оксиды кобальта являются перспективными материалами для производства твердотельных топливных элементов, магниторезистивных и сверхпроводящих материалов, катализаторов.

В отличие от манганитов и купратов кобальтиты обладают уникальной особенностью – возможностью изменения спиновых состояний ионов Co^{3+} при вариации термодинамических параметров: температуры и давления. В зависимости от баланса сопоставимых по величине внутриатомной обменной энергии J_H и энергии расщепления кристаллического поля Δ_{CF} , могут быть реализованы немагнитное низко-спиновое (НС) ($t_{2g}^6, S = 0$) и магнитное промежуточно-спиновое (ПС) ($t_{2g}^5e_g^1, S = 1$) или высоко-спиновое (ВС) ($t_{2g}^4e_g^2, S = 2$) состояния [4, 5]. Так, в соединениях $La_{1-x}A_xCoO_3$ при $x > 0,18$, наблюдается возникновение ферромагнитного (ФМ) металлического состояния, которое может быть объяснено на основе механизма двойного обмена делокализованных e_g электронов между ионами Co^{3+} , находящихся в ПС ($t_{2g}^5e_g^1, S = 1$) состоянии и Co^{4+} в НС ($t_{2g}^5e_g^0, S = 1/2$) состоянии, посредством ионов кислорода [6, 7]. Более сложные и интересные физические свойства были обнаружены в кислородно-дефицитных оксидах кобальта $R_{1-x}A_xCoO_{3-\delta}$. Наличие кислородных вакансий приводит к формированию новых фаз и существенному изменению физических свойств этих соединений. В таких соединениях обнаружены фазовые переходы диэлектрик-металл, эффект гигантского магнетосопротивления и магнитные фазовые переходы из ФМ в антиферромагнитное (АФМ) состояние [4, 5].

Не менее интересные физические явления наблюдаются в интерметаллидах кобальта, железа и никеля R-TM (R = La, Pr, Nd...Lu, Y; TM = Co, Fe, Ni). В них обнаружены такие явления, как зонный магнетизм, гигантское магнетосопротивление, магнитокалорический эффект, а также магнитоупругий коллапс магнитных состояний. Это делает такие соединения перспективными материалами для магнитных рефрижераторов, постоянных магнитов и т.п. В связи с этим особое внимание уделяется исследованию интерметаллидов. Эти сравнительно простые соединения являются модельными системами для развития теоретических концепций, описывающие магнитные явления в интерметаллидах R-TM. Если R является немагнитным элементом, тогда магнитное упорядочение кобальтовой подрешетки достигается во внешних магнитных полях порядка 75 Тл [5]. В тех случаях, когда R – магнитный элемент, при $T < T_C$ наблюдается магнитное упорядочение РЗ и кобальтовой подрешеток, которое



описывается в рамках модели $4f-5d-3d$ [16]. В зависимости от типа R элемента могут иметь место ФМ или ферримагнитное упорядочения в системах RCO_2 .

Исследования при высоких давлениях являются единственным прямым методом контролируемого изменения магнитных свойств за счет вариации межатомных расстояний и валентных углов, что необходимо для понимания природы механизмов физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях.

Воздействие высокого давления приводит к значительному изменению магнитных и транспортных свойств соединений $R_{1-x}A_xCoO_3$. В них было обнаружено существенное уменьшение температуры Кюри и намагниченности, а также сильное изменение транспортных свойств [7-9]. Не так давно в соединении $La_{0,82}Ba_{0,18}CoO_3$ было обнаружено формирование неколлинеарной АФМ фазы с вектором распространения $[0 - 0,5 0,5]$ [10]. Предполагается, что появление АФМ фазы связано с локальными нарушениями баланса между конкурирующими ФМ и АФМ взаимодействиями между ионами Co^{3+} , находящихся в HS и LS состояниях. В то же время барическое поведение магнитного состояния кобальтитов в критической области $x \sim 0,18$, где наиболее ярко выражена конкуренция магнитных взаимодействий и возможна реализация других типов магнитного состояния мало изучено. Исследования [11] показали в $La_{0,8}Ba_{0,2}CoO_3$ при температуре ниже 150 К сосуществование двух кристаллических фаз: ромбоэдрической $R\bar{3}c$ и орторомбической $Pbnm$ с ФМ упорядочением каждой из них. Однако, их поведение под давлением остается невыясненным. В анион-дефицитном кобальтите $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0,2$) исследования указывают на наличие магнитного фазового перехода при высоком давлении [12]. В то же время, характер барического поведения температур магнитного упорядочения и структурные механизмы наблюдаемых магнитных явлений остаются неясными.

В интерметаллидах RCO_2 давление приводит к смещению температуры Кюри в область более низких температур [13]. В то же время результаты работ [14, 15] указывают на то, что при определенном критическом значении давления возможно подавление магнитного порядка $P3$ и кобальтовой подрешеток. Особый интерес представляет соединение $ErCo_2$, в котором было обнаружено [16] несогласованное поведение магнитных моментов двух подрешеток при воздействии высоких давлений. В работе [17] были представлены результаты исследования влияния высокого давления на магнитную структуру $TbCo_2$ методом нейтронной дифракции при высоком давлении. Данные исследования позволили различить вклады от тербиевой и кобальтовой подрешеток в общую намагниченность системы, а также построить зависимость T_C от давления для каждой подрешетки. Эти результаты показали, что исследование интерметаллидов RCO_2 методом нейтронной дифракции при высоких давлениях дают возможность более подробно изучить механизмы формирования магнетизма в этих соединениях.

Нейтронная дифракция также позволяет изучать кристаллическую структуру соединений, которые содержат легкие элементы или элементы с близкими атомными номерами, что во многих случаях затруднительно сделать с

помощью рентгеновской дифракции. Это очень важно при исследовании сложных оксидов кобальта, где формирование магнитного упорядочения связано с конкуренцией ФМ и АФМ взаимодействий, осуществляемых через ионы кислорода.

Дополнительные исследования, с помощью синхротронного излучения (СИ), дают возможность изучать кристаллическую структуру при давлениях выше 10 ГПа. Это связано с высокой яркостью СИ по сравнению с нейтронными источниками, что позволяет существенно сократить время экспериментов и объем образца.

Целью диссертационной работы является исследование влияния высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру стехиометрических и нестехиометрических лантан-бариевых оксидов кобальта и интерметаллидов кобальта.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследование изменений в кристаллической и магнитной структуре стехиометрических кобальтитов $La_{0,82}Ba_{0,18}CoO_3$ и $La_{0,8}Ba_{0,2}CoO_3$ методом нейтронной дифракции при высоких давлениях.

- Исследование влияния высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры нестехиометрического кобальтита $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_{2,8}$ методами нейтронной и рентгеновской дифракции.

- Изучение воздействия высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры соединений RCO_2 (где R – Dy, Ho и Er) методом нейтронной дифракции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Воздействие высокого давления в $La_{0,82}Ba_{0,18}CoO_3$ приводит к подавлению АФМ-фазы при давлении 1,2 ГПа и ее полному исчезновению при $P \geq 2$ ГПа.

2. В $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_{2,8}$ при давлении $P \geq 2,8$ ГПа происходит структурный переход из кубической структуры с симметрией $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную структуру с пространственной группой $P4/mmm$. Данный переход сопровождается изменениями в магнитном упорядочении из АФМ G – типа в ФМ фазу.

3. Воздействие высокого давления до 5,6 ГПа в $DyCo_2$ вызывает линейное уменьшение T_C . Магнитный момент кобальтовой подрешетки частично подавляется при давлении.

4. Воздействие внешнего давления до 4,6 ГПа на $HoCo_2$ вызывает нелинейное уменьшение T_C . Магнитный момент кобальтовой подрешетки частично подавляется при давлении.

5. Внешнее давление в $ErCo_2$ приводит к подавлению магнитного момента кобальтовой подрешетки. В диапазоне давлений от 0 до 4,1 ГПа T_C для эрбиевой подрешетки остается почти неизменной, а T_C кобальтовой подрешетки линейно уменьшается.

Новизна научных и практических результатов

Для кобальтита $La_{0,82}Ba_{0,18}CoO_3$ получены барические зависимости T_N для АФМ фазы в диапазоне давлений от 0 ГПа до 1,2 ГПа.

Установлено, что магнитная структура $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ является нестабильной к воздействию давления. Это связано с изменением спиновых состояний ионов Co^{3+} из ПС магнитного на НС немагнитное.

В кобальтите $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ обнаружен структурный переход из кубической фазы с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ в тетрагональную с пространственной группой $\text{P4}/\text{mmm}$, и магнитный фазовый переход, который сопровождается изменением основного АФМ состояния G-типа на ФМ.

Для $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ получены барические зависимости T_N и T_C для АФМ и ФМ фаз в диапазоне давлений от 0 ГПа до 6 ГПа.

В интерметаллидах DyCo_2 , HoCo_2 и ErCo_2 построены барические зависимости T_C при различных давлениях для кобальтовой подрешетки и подрешеток, образованных РЗ металлами.

В ErCo_2 обнаружено несогласованное уменьшение T_C при давлении для подрешёток Er и Co.

Впервые для всех соединений получены барические зависимости параметров элементарной ячейки и длин межатомных связей.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о структурных механизмах формирования магнитных явлений, наблюдаемых в сложных оксидах и интерметаллидах кобальта и родственных материалов.

Сложные магнитные оксиды и интерметаллиды имеют перспективные технологические применения в качестве магнитных носителей для хранения информации, магниторезистивных головок для считывания информации, сверхчувствительных датчиков магнитного поля и температуры, постоянных магнитов, элементов полупроводниковых электронных приборов.

Полученные экспериментальные результаты могут служить основой для теоретических расчетов физических свойств данных соединений в зависимости от структурных параметров. Это имеет большое значение для развития структурного дизайна функциональных материалов с заданными физическими свойствами.

Апробация диссертации

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на международных и российских конференциях, на семинарах в отделе Нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, заседаниях программно – консультативного комитета по физике конденсированных сред ОИЯИ и на сессии ученого совета ОИЯИ.

Результаты были апробированы на следующих конференциях: «XVIII, XIX и XXII научная конференция молодых ученых и специалистов», ОИЯИ, Дубна, 2014, 2015 и 2018; «International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2», Дубна, 2014, 2015, 2017; «Совещание и молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах», Петергоф, 2014; «L Школа ПИЯФ по физике кон-

денсированного состояния, ФКС – 2016», Зеленогорск, 2016; «Первый Российский кристаллографический конгресс от конвергенции наук к природоподобным технологиям», ВДНХ, Москва 2016; «17-th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science», Constanta, Romania, 2017; «Workshop on Condensed matter research by means of neutron scattering methods», Constanta, Romania, 2017; «19-th International Seminar on Neutron Scattering Investigation in Condensed Matter», Poznań, Poland, 2018; 39 и 42 сессии программно – консультативного комитета по физике конденсированных сред ОИЯИ, Дубна, 2014 и 2015; 115 сессия ученого совета ОИЯИ, Дубна, 2014.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных рецензируемых журналах, и 11 тезисов докладов на различных научных мероприятиях. Список основных публикаций приводится в конце автореферата.

Структура диссертации

Диссертация состоит из Введения, четырёх глав, Заключение и списка литературы; содержит 112 страниц текста, в том числе 48 рисунков и 12 таблиц. Список литературы включает 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, также кратко рассмотрена структура диссертации.

В **первой главе** содержится обзор литературы по теме диссертации. Представлены сведения о кристаллической и магнитной структуре сложных лантан бариевых оксидов и интерметаллидов кобальта. Рассматривается влияние высокого давления и низких температур на их свойства.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной методики и приборной базы. Основной объём диссертационной работы выполнен на спектрометре ДН-12 (импульсный высокопоточный реактор ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна). Для образца DyCo_2 исследования были выполнены на новом дифрактометре ДН-6 (реактор ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна), который создан для исследования образцов в камерах высоких давлений с алмазными наковальнями, и для образцов с большим коэффициентом поглощения нейтронов. Также были проведены дополнительные эксперименты по исследованию кристаллической структуры кобальтита $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ с помощью рентгеновской дифракции при высоких давлениях на источнике синхротронного излучения 3-ого поколения PETRAIII (DESY, Германия Гамбург) на установке Extreme Conditions Beamline (ECB).

В **третьей главе** представлены результаты исследования сложных оксидов кобальта: $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$.

Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$ представлены на рис.1. Во всём исследуемом диапазоне давлений ($0 \leq P \leq 5,6$ ГПа) и температур ($10 \leq T \leq 300$ К) сохраняется исходная ромбоэдрическая кристалличе-

ская структура симметрии $R\bar{3}c$. Параметры элементарной ячейки и длины связей Co-O уменьшаются линейно при повышении давления. Их коэффициенты линейной сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ при комнатной температуре составили $k_a = 1,5(3) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, $k_c = 2,8(2) \times 10^{-4} \text{ ГПа}^{-1}$, а коэффициент линейной сжимаемости длины связи Co-O $k_{Co-O} = 1,0(2) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$. При этом валентный угол Co-O-Co увеличивается с давлением (Рис.2). Модуль всестороннего сжатия был рассчитан уравнением состояния Бёрча-Мурнагана третьей степени [13]: $P = 3/2B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3}) [1 + 3/4(B' - 4)(x^{-2/3} - 1)]$, где $x = V/V_0$ — относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 — объем элементарной ячейки при $P = 0$, а B_0 — модуль всестороннего сжатия ($B_0 = -V(\partial P/\partial V)_T$) и его производная B' по давлению: $B' = (\partial B_0/\partial P)_T$. Для $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$ модуль всестороннего сжатия составил $B_0 = 178(6) \text{ ГПа}$.

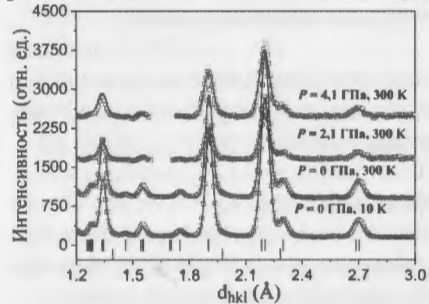


Рис. 1. Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$, полученные при давлениях 0, 2,1 и 4,1 ГПа, при комнатной и низкой (для $P = 0 \text{ ГПа}$, $T = 10 \text{ К}$) температурах, обработанные по методу Ритвельда. Вырезанные участки на спектрах между 1.6 и 1.7 Å соответствуют сапфировым пикам от камеры высокого давления.

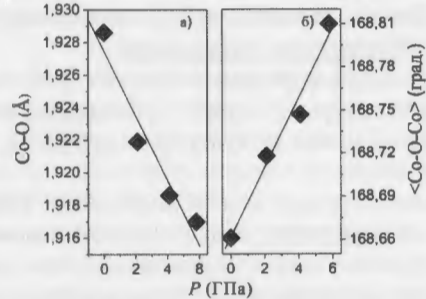


Рис.2 Зависимости длин связей Co-O (а) и валентного угла Co-O-Co (б) $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$ от давления при комнатной температуре.

Появление новых рефлексов или дополнительного вклада в интегральную интенсивность структурных пиков во всём исследуемом диапазоне давлений и температур не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии магнитной фазы в исследуемом образце. Отсутствие магнитной фазы может быть связано с тем, что ионы кобальта Co^{3+} находятся в НС состоянии. Воздействие давления приводит к дальнейшему увеличению расщепления между t_{2g} и e_g энергетическими уровнями, что в свою очередь приводит к локализации ионов Co^{3+} на t_{2g} энергетическом уровне в НС состоянии.

На Рис. 3 представлены участки дифракционных спектров $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$, полученные при различных давлениях и температурах. Во всём исследуемом диапазоне давлений ($0 \leq P \leq 4 \text{ ГПа}$) и температур ($10 \leq T \leq 290 \text{ К}$) сохраняется исходная ромбоэдрическая структура с пространственной группой $R\bar{3}c$. При давлении параметры элементарной ячейки и длина связи Co-O уменьшаются линейно с коэффициентами линейной сжимаемости $k_a = 1,3(1) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, $k_c =$

$1,6(2) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ и $k_{Co-O} = 1,4(1) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$. Модуль всестороннего сжатия составил $B_0 = 150(5) \text{ ГПа}$. Валентный угол Co-O-Co мало зависит от давления, и его величина составляет $\phi_{Co-O-Co} = 169,9^\circ$.

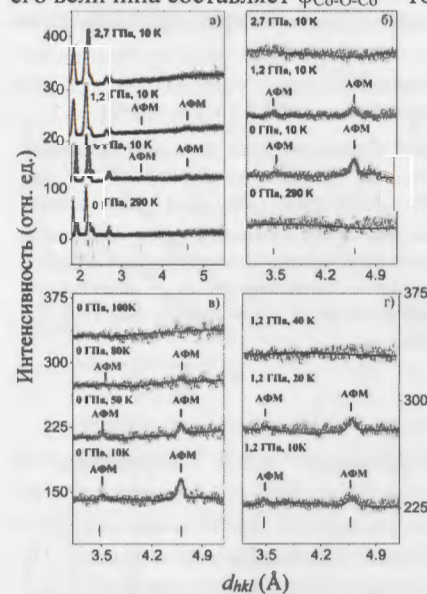


Рис. 3. Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$, полученные при давлениях 0, 1,2 и 2,7 ГПа, при комнатной и низкой ($T = 10 \text{ К}$) температурах, обработанные по методу Ритвельда. Магнитные пики АФМ-фазы обозначены, как АФМ. Вертикальными штрихами внизу обозначены рассчитанные положения структурных пиков при нормальном давлении. (б–г) — Увеличенные фрагменты спектров $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$, содержащие магнитные рефлексы.

При нормальном давлении и при $T < 100 \text{ К}$ на спектрах наблюдается появление новых рефлексов на $d_{hkl} \sim 4,6$ и $3,4 \text{ Å}$, что указывает на формирование АФМ упорядочения. Магнитный вклад в дифракционные спектры описан с помощью модели неколлинеарной АФМ структуры с вектором распространения $[0 - 0,5 0,5]$ и магнитной ячейкой $2a \times 2a \times 2c$ (Рис.4), предложенной в работе [10]. Значение упорядоченного магнитного момента ионов Co в этой АФМ фазе при $T = 10 \text{ К}$ составило $\mu_{Co} = 1,10(5) \mu_B$, что примерно в 2 раза меньше ожидаемого значения для Co^{3+} ($S = 1$). Это указывает на присутствие заметного количества ионов кобальта в немагнитном НС состоянии. Дополнительного вклада в интегральную интенсивность структурных пиков при низких температурах не обнаружено, что указывает на отсутствие ФМ состояния в образце.

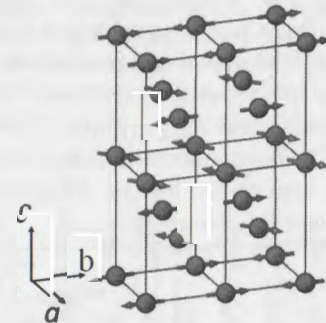


Рис. 4. Схематическое представление магнитной структуры кобальтита $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$. Стрелки указывают направление магнитных моментов кобальта.

При давлении $P = 1,2 \text{ ГПа}$ наблюдается уменьшение интенсивности магнитных рефлексов. В диапазоне давлений от 2 до 4 ГПа они полностью исчезают,

что свидетельствует о подавлении АФМ фазы. Новых рефлексов или увеличения интегральной интенсивности структурных пиков не обнаружено. Зависимости магнитных моментов ионов кобальта Co^{3+} от температуры при давлениях 0 и 1,2 ГПа показаны на Рис. 5. Эти данные были интерполированы функцией:

$$\mu/\mu_0 \sim [1 - (T/T_{\text{ФМ(АФМ)}})^{\alpha}]^{\beta}, \quad (1)$$

где $\alpha = 2,2$ и $\beta = 0,30$ – рассчитанные коэффициенты, ФМ $\rightarrow T_C$, АФМ $\rightarrow T_N$.

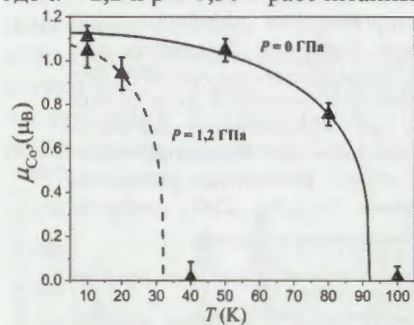


Рис. 5. Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Co для АФМ-фазы в $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ при различных давлениях. Сплошная линия – интерполяция экспериментальных данных для $P = 0$ ГПа. Штриховая линия – ожидаемая температурная зависимость для $P = 1,2$ ГПа.

Можно предположить, что формирование АФМ структуры в $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ связано с наличием конкурирующих ФМ взаимодействий Co^{3+} (ПС) – O^{2-} – Co^{4+} (НС) между ближайшими соседями и АФМ взаимодействий Co^{3+} (ПС) – O^{2-} – Co^{3+} (НС) между следующими за ближайшими соседями. Повышение давления вызывает изменение спинового состояния ионов Co^{3+} с магнитного ПС на немагнитное НС, что приводит к ослаблению конкурирующих магнитных взаимодействий и разрушению дальнего магнитного порядка.

На Рис. 6 представлены участки рентгеновских дифракционных спектров $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$, измеренные при давлениях $P \leq 29$ ГПа и комнатной температуре. При нормальных условиях данное соединение имеет кубическую структуру перовскита симметрии $\text{Rm}\bar{3}\text{m}$. При давлении $P = 2,8$ ГПа наблюдается расщепление структурных пиков (200) и (220) на углах рассеяния $2\theta = 8,5^\circ$ и $12,0^\circ$. Наилучшее описание спектров при $P = 2,8$ ГПа дает модель тетрагональной структуры (пр. гр. $\text{P4}/\text{mmm}$), которая сохраняется во всем исследуемом диапазоне давлений.

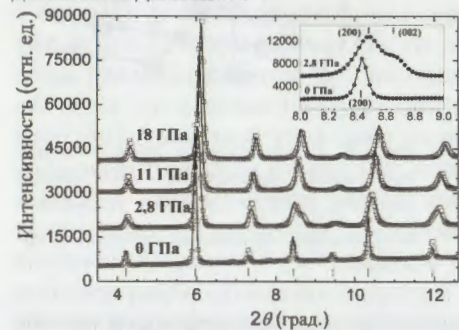


Рис. 6. Участки рентгеновских дифракционных спектров $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ полученные при различных давлениях и комнатной температуре, обработанные по методу Ритвельда. На вставке представлено расщепление структурного пика (200) при фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу.

Сжимаемость параметров тетрагональной ячейки $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ носит анизотропный характер (Рис. 7). При увеличении давления соотношение параметров c/a изменяется с 0,979 до 0,991. Зависимость объема элементарной ячейки от давления интерполировалась уравнением состояния Бёрча-Мурнагана. Вычисленный модуль всестороннего сжатия для $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ $B_0 = 235(5)$ ГПа при фиксированных значениях $B' = 4$ и $V_0 = 61,3(1) \text{ \AA}^3$.

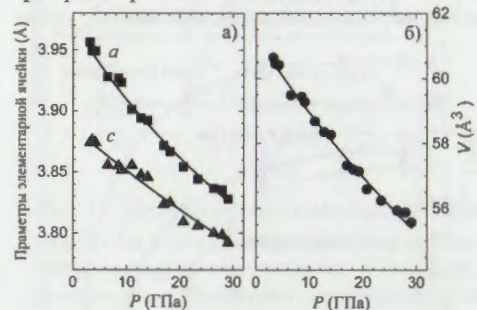


Рис. 7. Барические зависимости параметров (а) и объема элементарной ячейки, интерполированного уравнением Берча – Мурнагана (б) $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$. Ошибки не превышают размеров символов.

Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$, измеренных при давлениях $P \geq 0$ ГПа и низкой температуре ($T = 10$ К) представлены на Рис. 8.

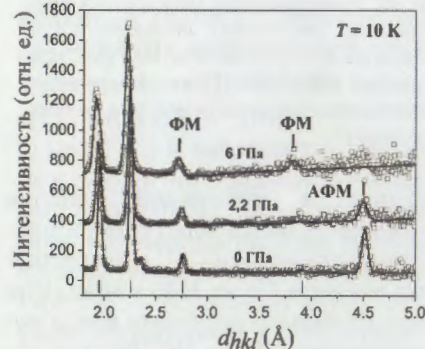


Рис. 8. Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ полученные при давлениях 0, 2,2 и 6,0 ГПа и температуре $T = 10$ К, обработанные по методу Ритвельда. Характерные магнитные пики указаны как АФМ и ФМ. Вертикальными штрихами обозначены рассчитанные положения структурных пиков кубической фазы при нормальном давлении.

При $P = 0$ ГПа и $T = 150$ К наблюдается появление магнитного рефлекса $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ на $\sim 4,51 \text{ \AA}$, характерного для АФМ состояния G-типа с $2a \times 2a \times 2a$ магнитной подрешеткой (рис.9). Рассчитанное значение магнитного момента ионов кобальта Co $\mu_{\text{АФМ}} = 1,60(5) \mu_B$ при температуре $T = 10$ К меньше, чем ожидаемое для ионов кобальта находящихся только в ВС ($S = 2$) или ПС ($S = 1$) состояниях. Это указывает на присутствие заметного количества ионов кобальта в немагнитном НС состоянии. При увеличении давления наблюдалось заметное уменьшение интенсивности магнит-

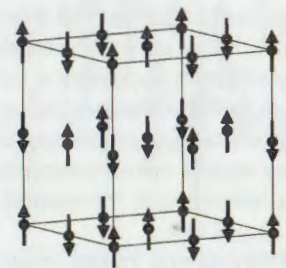


Рис. 9. Магнитная структура кубической АФМ фазы G типа в $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$

ного пика (1/2 1/2 1/2). При давлении $P = 6$ ГПа обнаружено полное исчезновение данного магнитного пика и одновременно зафиксировано появление магнитного вклада в структурные пики на $2,72 \text{ \AA}$ и $3,82 \text{ \AA}$ (Рис. 8). Данное поведение указывает на изменение типа магнитного упорядочения в $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ с АФМ G-типа на ФМ под давлением.

На Рис. 10 показаны зависимости магнитных моментов АФМ и ФМ от температуры при различных давлениях, которые были интерполированы с помощью функции (1). Температуры Нееля для исходной АФМ фазы G-типа составили $T_N = 215 \text{ К}$ ($P = 0$ ГПа) и 193 К ($P = 2,2$ ГПа). Также был рассчитан барический коэффициент $dT_N/dP = -12 \text{ К/ГПа}$. Температура Кюри для ФМ фазы составила $T_C = 158(5) \text{ К}$ при $P = 6$ ГПа. Величина магнитного момента Co для ФМ фазы составила $\mu_{\text{Co}} = 1,05(8) \text{ \mu_B}$ при $P = 6$ ГПа и $T = 10 \text{ К}$, что примерно на 35% меньше по сравнению со значением для АФМ состояния при нормальном давлении и указывает на увеличение концентрации ионов Co^{3+} в HS состоянии при высоком давлении.

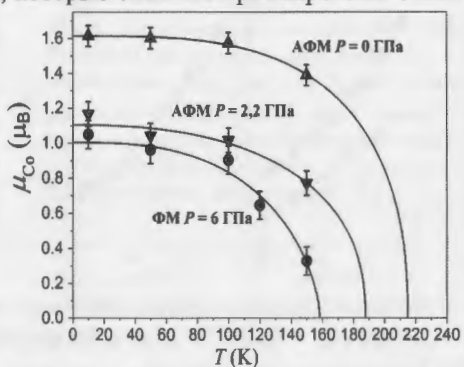


Рис. 10. Температурная зависимость упорядоченных магнитных моментов Co в $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ для АФМ и ФМ фаз при различных давлениях. Сплошные линии – интерполяция экспериментальных данных функцией (1).

Формирование АФМ состояния G-типа в кубической решетке $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ при нормальном давлении осуществляется через сверхобменное взаимодействие между ближайшими соседними ионами Co^{3+} в ВС состоянии. Наблюдаемое уменьшение магнитного момента Co на 35% в диапазоне давлений $0 - 6$ ГПа указывает на изменение спинового состояния ионов кобальта Co^{3+} в пирамидальном окружении кислорода с ВС на HS. Данный эффект, происходящий на фоне тетрагонального искажения кристаллической решетки, вызывает подавление АФМ сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями и усиление роли ФМ взаимодействий между следующими за ближайшими соседями, а также $\text{Co}^{3+}(\text{BC})-\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{Co}^{3+}(\text{BC})$ взаимодействий в формировании магнитных свойств $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$. Изменение баланса между этими конкурирующими взаимодействиями в пользу ФМ и является возможной причиной индуцированного давлением ФМ состояния в $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$.

В четвертой главе представлены результаты исследования интерметаллидов RCO_2 (где $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) при высоких давлениях.

Фрагменты нейтронных дифракционных спектров интерметаллида DyCo_2 , полученные при различных давлениях и температурах, представлены на Рис. 11. При нормальных условиях исследуемое соединение имеет кубическую

структуру с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}m$, где Dy имеет положение $8a$ ($1/8; 1/8; 1/8$), а $\text{Co} - 16d$ ($1/2; 1/2; 1/2$).

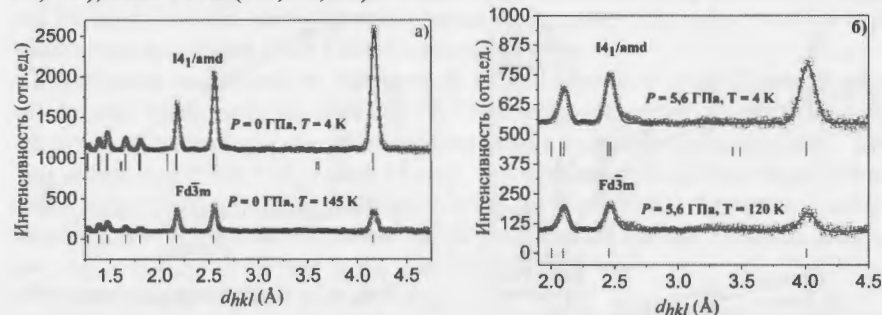


Рис. 11. Участки нейтронных дифракционных спектров DyCo_2 , полученные при давлениях 0 ГПа и $5,6$ ГПа, обработанные по методу Ритвельда. ФМ фаза имеет вклад во все структурные пики спектра при $T = 4 \text{ К}$. Вертикальными штрихами внизу обозначены рассчитанные положения структурных пиков при $T = 290 \text{ К}$.

При низких температурах наилучшее описание спектров даёт модель тетрагональной кристаллической структуры с пространственной группой $I4_1/amd$, где Dy занимает положение $4b$ ($0, 1/4; 3/4$), а $\text{Co} - 8c$ ($0; 0; 0$). Параметры элементарной ячейки и длины связей Dy-Co и Co-Co линейно уменьшаются при давлении. Их коэффициенты линейной сжимаемости составили следующие значения: $k_a = 6(1) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, $k_c = 8(1) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, $k_{\text{Dy-Co}} = 7,3(1) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ и $k_{\text{Co-Co}} = 6,9(1) \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$.

При $T = 5 \text{ К}$ наблюдается дополнительный вклад в интегральную интенсивность всех структурных пиков, что указывает на формирование магнитного упорядочения в исследуемом образце. Магнитная структура DyCo_2 образована двумя подрешетками: диспрозиевой и кобальтовой, которые антипараллельны друг другу (Рис. 12). Температурные зависимости магнитных моментов Dy и Co при различных давлениях, которые были интерполированы с помощью функции (1), представлены на Рис. 13. Расчёт барических зависимостей магнитных моментов диспрозия и кобальта показал, что температура Кюри при нормальном давлении для диспрозиевой и кобальтовой подрешёток составила $T_C \approx 138(2) \text{ К}$. При давлениях $P \leq 4,8$ ГПа наблюдается согласованное сме-

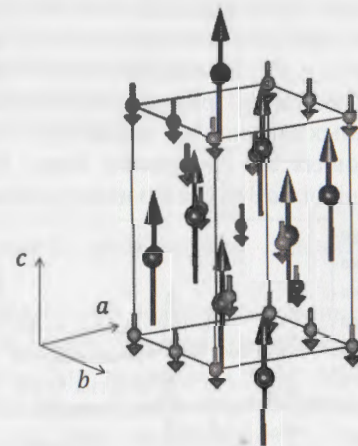


Рис. 12. Магнитная структура DyCo_2 . Длинные стрелки-момент диспрозия, короткие стрелки-момент кобальта.

шение температуры T_C для обеих подрешеток в область более низких температур (Рис. 13) с одинаковым коэффициентом $dT_C/dP = -4,6(2)$ К/ГПа.

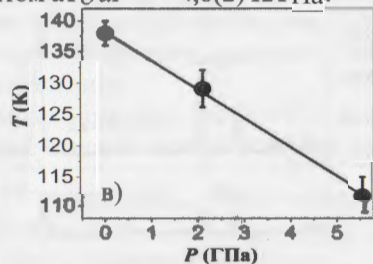
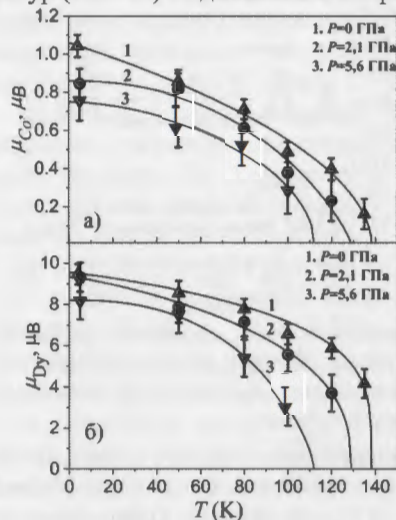


Рис. 13. Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Со (а) и Ду (б) при различных давлениях. Линии – интерполяция экспериментальных данных функцией (1). Зависимости T_C кобальтовой и диспризиевой подрешёток от давления (в).

При высоком давлении в DyCo_2 происходит уменьшение магнитных моментов двух подрешеток, соответствующее одинаковой температуре Кюри (Рис. 13). Связанные с этим изменения в плотности электронных состояниях были рассмотрены в работе [19], где было показано, что при высоких давлениях уменьшается обменное расщепление двух подзон $3d$ электронов кобальта со спином вверх и спином вниз, что приводит к подавлению магнитного момента кобальта. Эти данные согласуются с линейной зависимостью момента кобальта μ_{Co} от энергии обменного расщепления, как сообщалось ранее в [20].

Участки нейтронных дифракционных спектров HoCo_2 , полученные при различных давлениях и температурах, представлены на Рис. 14. При нормальных условиях это соединение имеет кубическую структуру с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, где Ho имеет положение $8a$ ($1/8; 1/8; 1/8$), а Co $16d$ ($1/2; 1/2; 1/2$).

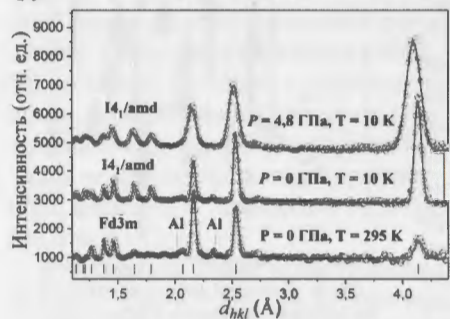


Рис. 14. Участки нейтронных дифракционных спектров HoCo_2 , полученные при давлениях 0 и 4,8 ГПа, при комнатной и низкой ($T = 10$ К) температурах, обработанные по методу Ритвельда. ФМ фаза имеет вклад во все структурные пики спектров при $T = 10$ К. Вертикальными штрихами внизу обозначены рассчитанные положения структурных пиков при $P = 0$ ГПа и $T = 295$ К.

Как и в DyCo_2 , при низких температурах наилучшее описание спектров даёт модель тетрагональной кристаллической структуры с пространственной группой $I4_1/amd$, где Ho занимает положение $4b$ ($0; 1/4, 3/8$), а Co – $8c$ ($0; 0; 0$). Расположение атомов Ho и Co в позициях $4b$ и $8c$.

Барические зависимости параметров элементарной ячейки и межатомных расстояний представлены на Рис. 15. Параметр элементарной ячейки a линейно уменьшается при повышении давления, в то время как вдоль оси c имеется излом при $P = 1,7$ ГПа (Рис. 15 (а)). Это сказывается на барическом поведении межатомных расстояний Ho-Co и Co-Co (Рис. 15 (б)). Средние значения коэффициентов линейной сжимаемости длин связей Ho-Co и Co-Co следующие: $k_{\text{Ho-Co}} = 4(2) \times 10^{-3}$ ГПа $^{-1}$ и $k_{\text{Co-Co}} = 2,8(8) \times 10^{-3}$ ГПа $^{-1}$.

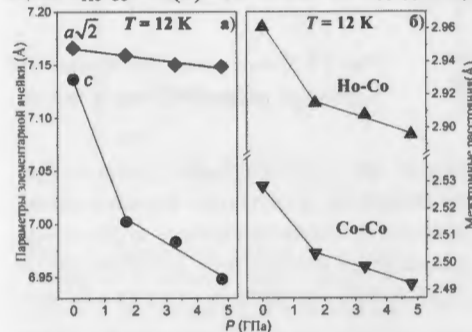


Рис. 15. Барические зависимости параметров элементарной ячейки HoCo_2 (а) и межатомных расстояний: Ho-Co и Co-Co (б) при $T = 12$ К. Ошибки не превышают размеров символов. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных.

При температуре 12 К на дифракционных спектрах наблюдается рост интегральной интенсивности всех структурных пиков, что указывает на формирование магнитного упорядочения в HoCo_2 . Магнитная структура HoCo_2 аналогична DyCo_2 (Рис. 12). Она образована двумя подрешетками: гольмиевой и кобальтовой, которые являются ФМ и антипараллельными друг другу.

Температурные зависимости магнитных моментов Ho и Co при различных давлениях (Рис. 16) были интерполированы функцией:

$$\frac{\mu_{\text{ФМ}}}{\mu_{\text{ФМ0}}} = B_s \left(\frac{3S}{S+1} \frac{\mu_{\text{ФМ}}}{T_C} \right), \quad (2)$$

где B_s – функция Бриллюэна, S – спин ионов Co или Ho и $\mu_{\text{ФМ0}}$ – магнитный момент ФМ фазы при $T = 0$ К.

Температура Кюри для гольмиевой и кобальтовой подрешётки нелинейно уменьшается с давлением (Рис. 17). При нормальном давлении для гольмиевой и кобальтовой подрешёток $T_C \approx 78$ К. В диапазоне давлений $0 \leq P \leq 4,8$ ГПа наблюдается согласованное смещение температуры T_C для обеих подрешеток в область более низких температур (Рис. 16). При давлении до 1,7 ГПа T_C уменьшается с коэффициентом $dT_C/dP = -6,2(8)$ К/ГПа. В диапазоне давлений 1,7 – 4,8 ГПа T_C уменьшается с меньшим коэффициентом $dT_C/dP = -2,3(5)$ К/ГПа. Среднее значение уменьшения T_C составило $dT_C/dP = -4(1)$ К/ГПа.

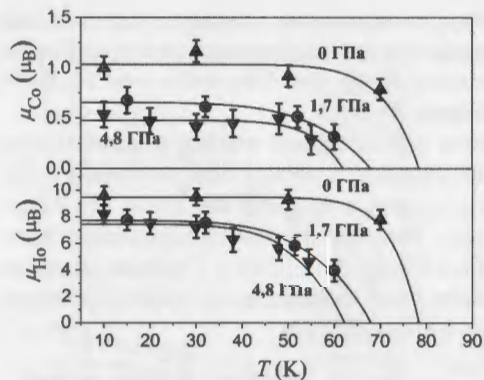


Рис. 16. Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Ho и Co при различных давлениях. Линии – интерполяция экспериментальных данных функцией (1).

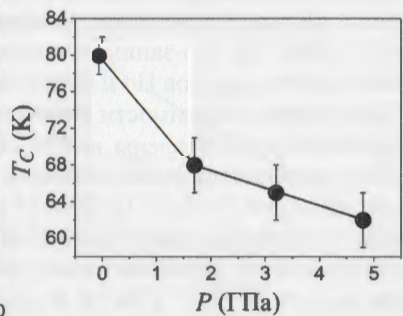


Рис. 17. Зависимости T_C кобальтовой и эрбиевой подрешёток от давления.

В работе [21] было теоретически показано, что с увеличением давления происходит смещение подзон $3d$ электронов кобальта, приводящее к уменьшению плотности состояний вблизи уровня Ферми и, соответственно, подавлению магнитных моментов кобальта. При дальнейшем увеличении давления до некоторого критического значения (> 5 ГПа) можно ожидать полное подавление магнитных моментов кобальта.

Нейтронные дифракционные спектры интерметаллида ErCo_2 , полученные при различных температурах и давлениях, представлены на Рис. 18. При нормальных условиях исследуемое соединение имеет кубическую структуру с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}m$, где Er находится в положении $8a$ ($1/8; 1/8; 1/8$), а Co – $16d$ ($1/2; 1/2; 1/2$).

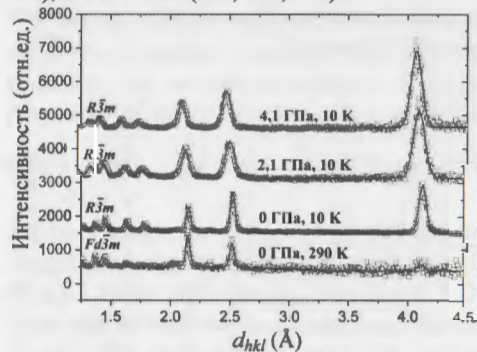


Рис. 18. Участки нейтронных дифракционных спектров ErCo_2 , полученные при давлениях 0 ГПа, 2,1 ГПа и 4,1 ГПа. ФМ фаза имеет вклад во все структурные пики спектра при $T = 10$ К, обработанные по методу Ритвельда. Вертикальными штрихами внизу обозначены рассчитанные положения структурных пиков при $T = 290$ К.

При $T = 10$ К наилучшее описание спектров ErCo_2 даёт модель ромбоэдрической кристаллической структуры с пространственной группой $R\bar{3}m$, где атомы Er имеют положение $6c$ ($0; 0; z$), а Co две позиции: $9e$ ($1/2; 0; 0$) и $3b$ ($0; 0; 1/2$), что приводит к образованию двух неэквивалентных связей Er-Co и одной Co-Co. Параметры элементарной ячейки уменьшаются линейно (Рис. 19)

с коэффициентами линейной сжимаемости: $k_a = 7,2(2) \times 10^{-4}$ ГПа $^{-1}$ и $k_c = 5(1) \times 10^{-3}$ ГПа $^{-1}$.

Из Рис. 20 видно, что имеется сильная анизотропия сжатия связей Er-Co. Средние значения коэффициентов линейной сжимаемости длин межатомных расстояний составили: $k_{\text{Er-Co}(3b)} = 8(2) \times 10^{-4}$ ГПа $^{-1}$, $k_{\text{Er-Co}(9e)} = 2,7(6) \times 10^{-3}$ ГПа $^{-1}$ и $k_{\text{Co}(3b)\text{-Co}(9e)} = 3,8(5) \times 10^{-3}$ ГПа $^{-1}$.

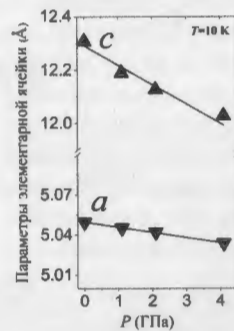


Рис. 19. Барические зависимости параметров элементарной ячейки ErCo_2 при $T = 10$ К. Ошибки не превышают размеров символов. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных.

При температуре 10 К наблюдается дополнительный вклад в интегральную интенсивность всех структурных пиков, что указывает на формирование магнитного упорядочения в исследуемом образце. Магнитная структура образована двумя подрешетками: эрбиевой и кобальтовой антипараллельными друг другу (Рис. 21).

Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Er и Co при различных давлениях представлены на Рис. 22. Они были интерполированы функцией (1). Температура Кюри для Er и Co при нормальном давлении соответствует 36 К. При воздействии давления обнаружено несогласованное поведение T_C для эрбиевой и кобальтовой подрешеток. T_C для

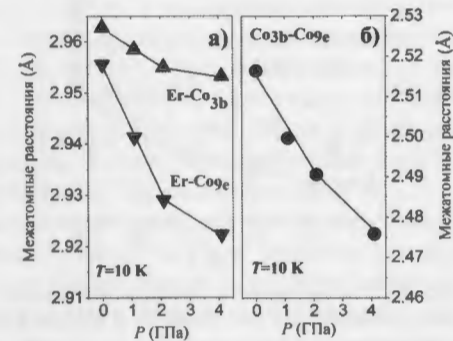


Рис. 20. Барические зависимости межатомных связей $\text{Co}_{3b}\text{-Er}$, $\text{Co}_{9e}\text{-Er}$ и $\text{Co}_{9e}\text{-Co}_{3b}$ в ErCo_2 при $T = 10$ К. Ошибки не превышают размеров символов. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных.

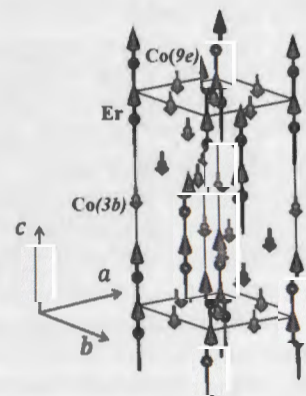


Рис. 21. Магнитная структура ErCo_2 . Длинные стрелки – момент эрбия, короткие стрелки – моменты кобальта.

Er остаётся почти неизменной, в то время как для Co смещается в область более низких температур с коэффициентом $dT_C(\text{Co})/dP = -3,5(3)$ К/ГПа (рис.23).

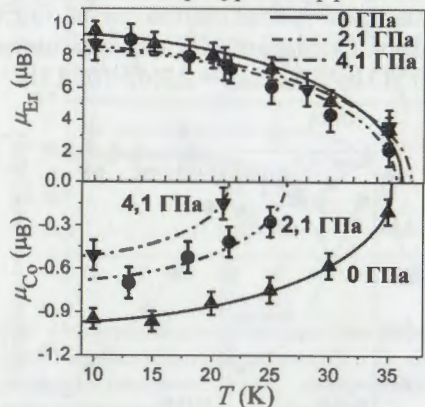


Рис. 22. Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Er и Co при различных давлениях. Сплошные линии – интерполяция экспериментальных данных функцией (1).

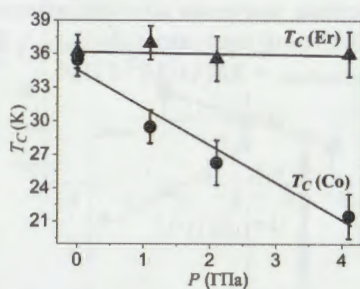


Рис. 23. Зависимости T_C кобальтовой и эрбиевой подрешёток. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных.

Механизм образования магнитного момента кобальта в ErCo_2 при нормальном давлении при $T \leq T_C$ подобен тому, как это наблюдалось в HoCo_2 и DyCo_2 . Однако под давлением поведение магнитной структуры в ErCo_2 существенно отличается от HoCo_2 и DyCo_2 . При давлениях больших 1 ГПа проявляется неустойчивость магнитной системы кобальтовой подрешетки и в соединении наблюдается два фазовых перехода с различными температурами Кюри $T_C^{\text{Co}} < T_C^{\text{Er}}$ (Рис. 23). Таким образом, полученные в работах [22, 23] нелинейные зависимости температуры Кюри от давления отражают не поведение всей магнитной системы, а коллапс магнитных моментов кобальтовой подрешетки в интервале $T_C^{\text{Co}} \leq T \leq T_C^{\text{Er}}$. Экстраполяция магнитных моментов кобальта, полученных из дифракционных данных при низких температурах, до $\mu = 0 \mu_B$ приводит к критическому значению давления в 9,5 ГПа при температуре около 10 К, что согласуется с данными теоретических расчетов в работе [24]. Причины такого поведения при давлении кобальтовой и эрбиевой подрешеток рассматриваются в работе [24], где несогласованное подавление магнитных моментов кобальта с увеличением давления связывается с малой величиной значения критического внутреннего магнитного поля, необходимого для установления магнитного упорядочения в кобальтовой системе.

В **заключении** изложены основные результаты работы и приведен список основных публикаций по теме диссертации.

Основные выводы по работе:

1. В кобальтите $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ воздействие высокого давления до 1,2 ГПа приводит к существенному уменьшению температуры Нееля исходной АФМ фазы. При давлениях выше 2,7 ГПа наблюдалось полное подавление АФМ фазы. Данное явление обусловлено изменением спинового состояния ионов

кобальта Co^{3+} с магнитного ПС на немагнитное НС, вызывающим ослабление конкурирующих магнитных взаимодействий и подавление дальнего магнитного порядка. Исходная ромбоэдрическая фаза $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ с пространственной группой $R\bar{3}c$ сохраняется во всём исследуемом диапазоне давлений.

2. Установлено, что при давлениях $P = 2,8$ ГПа в нестехиометрическом кобальтите $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ происходит структурный переход из кубической фазы с симметрией $R\bar{3}m$ в тетрагональную с пространственной группой $P4/mmm$. Этот структурный фазовый переход сопровождается магнитным фазовым переходом из исходного АФМ состояния G-типа в ФМ состояние. Данное изменение основного магнитного состояния обусловлено конкурирующим характером АФМ и ФМ сверхобменных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими соседями. Баланс этих взаимодействий контролируется стабилизацией немагнитного НС состояния ионов Co^{3+} .

3. Обнаружено, что воздействие высокого давления для интерметаллида DyCo_2 вызывает линейное уменьшение T_C для Dy и Co подрешеток с коэффициентом $dT_C/dP = -4,6(2)$ К/ГПа. Также наблюдается подавление магнитных моментов Co, которое связано с изменениями в плотности электронных состояний $3d$ электронов при увеличении давления, приводящими к уменьшению энергии обменного расщепления.

4. Установлено, что приложение высокого давления вызывает нелинейное уменьшение T_C в интерметаллиде HoCo_2 со средним коэффициентом $dT_C/dP = -4(1)$ К/ГПа. Магнитные подрешетки Ho и Co имеют схожий характер изменения температуры Кюри от давления. Наблюдаемое подавление магнитных моментов Co связано с изменениями в плотности электронных состояний $3d$ электронов при увеличении давления, приводящими к уменьшению энергии обменного расщепления.

5. Обнаружено, что высокое давление приводит к несогласованному поведению T_C для Er и Co подрешеток в интерметаллиде ErCo_2 . Температура Кюри Er подрешетки не изменяется под высоким давлением, в то время как для Co подрешетки наблюдается линейное уменьшение T_C с коэффициентом $dT_C^{\text{Co}}/dP = -3,5(3)$ К/ГПа. Несогласованное поведение T_C обусловлено меньшими по сравнению с HoCo_2 и DyCo_2 значениями внутреннего магнитного поля, что проявляется в слабой корреляции R и Co решеток. Механизм подавлению магнитных моментов Co аналогичен HoCo_2 и DyCo_2 .

Список публикаций по теме диссертации

1. Подавление антиферромагнитного состояния в кобальтите $\text{La}_{0,82}\text{Ba}_{0,18}\text{CoO}_3$ при высоком давлении / А.В. Руткаускас, Д.П. Козленко, И.О. Троянчук, С.Е. Кичанов, Е.В. Лукин, Б.Н. Савенко // Письма в ЖЭТФ – 2015. – 101, № 6. – с. 423– 428.
2. Индуцированный давлением переход антиферромагнетик–ферромагнетик и изменение спинового состояния Co в $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$ / Д. П. Козленко, А. В. Руткаускас, Н. Т. Данг, Н. О. Голосова, С. Е. Кичанов, Л. С.

- Дубровинский, Х. П. Лиерманн, В. Моргенрот, Б. Н. Савенко // Письма в ЖЭТФ – 2014. – 100, № 6. – с. 919-927
- Magnetic properties, electronic structures and pressure effects of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$ compounds / E. Burzo, P. Vlais, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, N.T. Dang, A.V. Rutkauskas, B.N. Savenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 584. – P. 393–401.
 - Crystal structure and magnetic behavior of DyCo_2 compound at high pressures / E. Burzo, P. Vlais, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, A.V. Rutkauskas, B.N. Savenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 724. – P. 1184-1191.
 - Collapse in ErCo_2 : Beyond the limits of itinerant electron metamagnetism / D. P. Kozlenko, E. Burzo, P. Vlais, S. E. Kichanov, A. V. Rutkauskas, B. N. Savenko // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 8620(1-6).

Литература

- Magneto-resistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$) phases / C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin and B. Raveau // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 71, № 10. – P. 1421-1423.
- Raveau, B. Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics / B. Raveau, M. Seikh. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, 2012. – 344 c.
- Yan J.-Q. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in LCoO_3 ($\text{L}=\text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$) / J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J.B. Goodenough // *Physical review B* – 2004. – V. 69, № 13. – P. 134409 (1-6).
- Senaris-Rodriguez M. A. Magnetic and Transport Properties of the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.50$) / M. A. Senaris-Rodriguez and J.B. Goodenough // *Journal of Solid State Chemistry* – 1995. – V. 118, №2. – P. 323-336.
- Burzo, E. Exchange interactions in heavy rare-earths RCo_2 compounds / E. Burzo // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 848. – P. 012004(1-7).
- Pressure-induced insulating state in $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ / R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S.S. Saxena, M. Ellerby, D.I. Khomskii., H. Micklotz, T. Lorenz and M.M Abd-Elmeguid // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69, №14. – P. 140403 (1-4).
- Pressure-tuned spin state and ferromagnetism in $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$). / I. Fita, R. Szymczak, R. Puzniak., I.O. Troyanchuk, J. Fink-Finowicki., Y.M. Mukovskii, V.N. Varyukhin, H. Szymczak. // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71, № 21. – P. 214404 (1-8).
- Transport and magnetic studies on the spin state transition of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ up to high pressure. / T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimojo, N. Igawa, Y. Ishii, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi and M. Takata // *Journal of the Physical Society of Japan* – 2004. – V. 73, №7 – P. 1987-1997.
- Hauser R. Pressure-dependent electrical resistivity of RCo_2 compounds ($\text{R}=\text{rare earth}$) / R. Hauser, E. Bauer, and E. Gratz // *Physical Review B* – 1998. – V. 57, № 5. – P. 2904-2914.

- A complex magnetic structure in the magnetoresistive $\text{La}_{0.82}\text{Ba}_{0.18}\text{CoO}_3$ / P. Tong, Q. Huang, M. Kofu, M.C. Lehman, J. Yu, D. Louca // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – V. 251. – P. 012015(1-4)
- Neutron diffraction study and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2$ and 0.3) / A.P. Sazonov, I.O. Troyanchuk, H. Gamari-Seale, V.V. Sikolenko, K.L. Stefanopoulos, G.K. Nicolaidis, and Y.K. Atanassova // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2009. – V. 21, № 15 – P. 156004 (1-9).
- Pressure induced antiferromagnet-ferromagnet transition in $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ cobaltite / I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, and D. M. Tobbens // *European Physical Journal B* – 2013. – V. 86, № 10. – P. 435 (1-7).
- Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo_2 -based Laves phase compounds / K. Niraj, K.G. Singh, A.K. Suresh, S.K. Nigam, S.K. Malik, A.A. Coelho, S. Gama // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – V. 317. – 66 -79.
- Pressure dependence of magnetic states in Laves Phase RCo_2 ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{and Er}$) compounds probed by XMCD / S Watanabe, N Ishimatsu, H Maruyama, J Chaboy, M A Laguna-Marco, R Boada and N Kawamura // *Journal of Physics: Conference Series* – 2009. – V. 190. –P. 012021 (1-4).
- Experimental evidence of pressure-induced suppression of the cobalt magnetic moment in ErCo_2 / N. Ishimatsu, S. Miyamoto, H. Maruyama, J. Chaboy, M. A. Laguna-Marco, and N. Kawamura // *Physical Review B* – 2007. – V. 75, № 18, – P. 180402(1-4).
- Magnetic properties, electronic structures and pressure effects of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$ compounds / E. Burzo, P. Vlais, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, N.T. Dang, A.V. Rutkauskas, B.N. Savenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 584. – P. 393–401.
- Magnetic properties of TbCo_2 compound at high pressures / E. Burzo, P. Vlais, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, N.T. Dang, E.V. Lukin, B.N. Savenko // *Journal of Alloys and Compounds* – 2013. – V. 551. – P. 702 – 710.
- Birch, F.J. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain / F.J. Birch // *Journal of Geophysical Research*. – 1986. V. 91. – P. 4949-4954.
- Turek, I. Local spin-density theory of itinerant magnetism in crystalline and amorphous transition metal alloys / I. Turek, C. Becker, H. Hafner // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1992. – V. 4, № 35. – P. 7257-7284.
- Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo_2 -based Laves phase compounds / K. Niraj, K.G. Singh, A.K. Suresh, S.K. Nigam, S.K. Malik, A.A. Coelho, S. Gama // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – V. 317. – 66 -79.
- Crystal structure and magnetic behavior of DyCo_2 compound at high pressures / E. Burzo, P. Vlais, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, A.V. Rutkauskas, B.N. Savenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 724. – P. 1184-1191.

22. Decoupling of the magnetic ordering of the rare-earth and the Co sublattice in $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ compounds driven by substitution or pressure / R. Hauser, E. Bauer, E. Gratz, H. Müller, M. Rotter, H. Michor, G. Hilscher, A. S. Markosyan, K. Kamishima, T. Goto // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – P. 1198-1210.
23. Magnetism in rare earth Co_2 compounds under high pressures / O. Syshchenko, V. Sechovský, M. Diviš, T. Fujita, R. Hauser, H. Fujii // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 89. – P. 7323-7325.
24. Collapse in ErCo_2 : Beyond the limits of itinerant electron metamagnetism / D. P. Kozlenko, E. Burzo, P. Vlaic, S. E. Kichanov, A. V. Rutkauskas, B. N. Savenko // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 8620(1-6).