

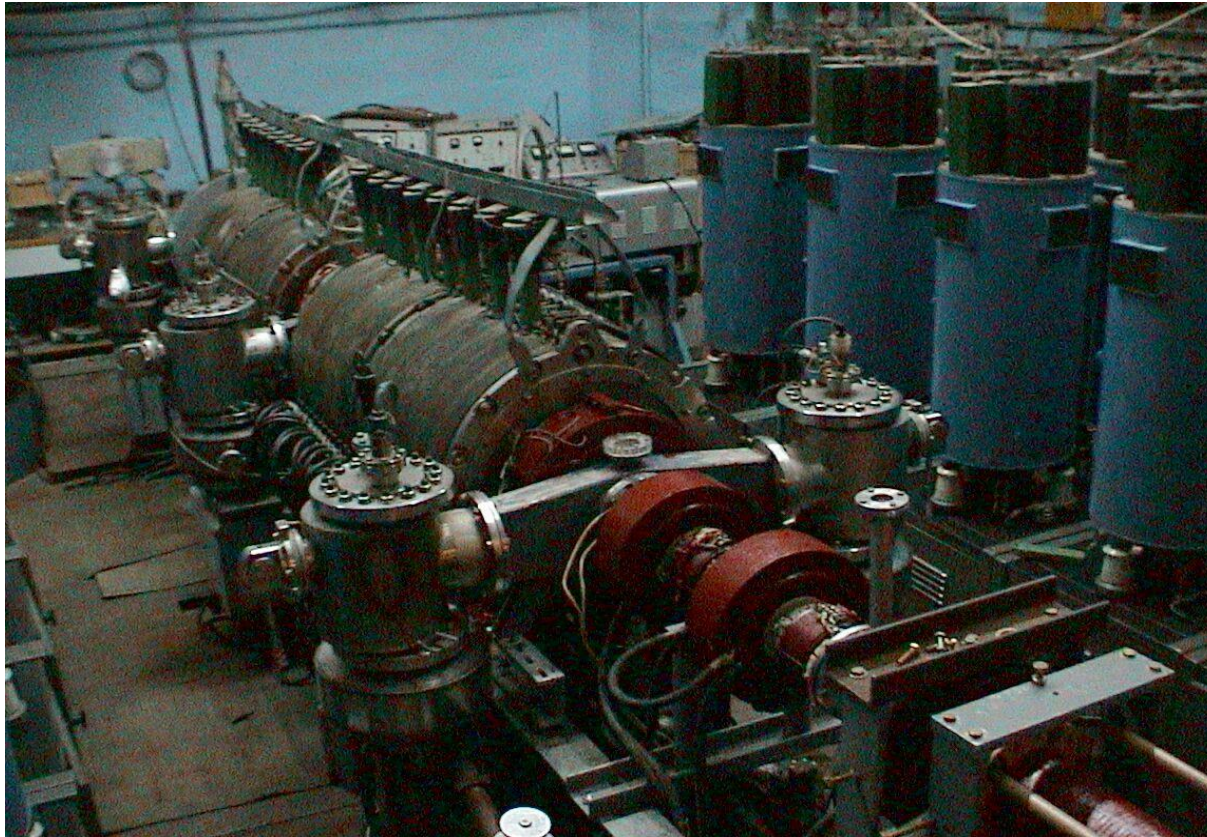


НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ"

Эффект импульсного электронного
и ионного облучения на магнитные свойства
метастабильного соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$
и ВТСТТ лент

В. Ефимов, С.И. Тютюнников, В.Н. Шаляпин, В.В. Кобец, В.Тюлькин,
В.В. Сиколенко, Е.А. Клевцова,
Я. Зубавичус, А. Великжанин и Р. Светогоров

Linear Inductive Accelerator (LIU - 3000)



Parameters of high-current pulsed electron beam

Number of pulses	Doses	Energy	Current	Duration	F	Beam Size
	el/cm ²	keV	A	ns	Hz	∅, cm
1	6×10 ¹⁴	800	200	200	-	2
10	6×10 ¹⁵	800	200	200	0.5	2

Calculated temperature of the heated sample with thickness about
50 μm after 1 pulse and 10 pulses

$$T = \frac{2W \tau}{R_e C S \rho}$$

W = 1.6 · 10⁸ W - power,

S ≈ 4 cm² - square of irradiated sample,

C ≈ 0,8 J/g·°C – heat capacity,

ρ = 7,4 g/cm³ – density

Penetration depth of high-current pulsed electrons
 into PLZT X/65/35

$$R_e = 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{U^{5/3}}{\rho}$$

R_e ≈ 50 μm

U – energy [keV],

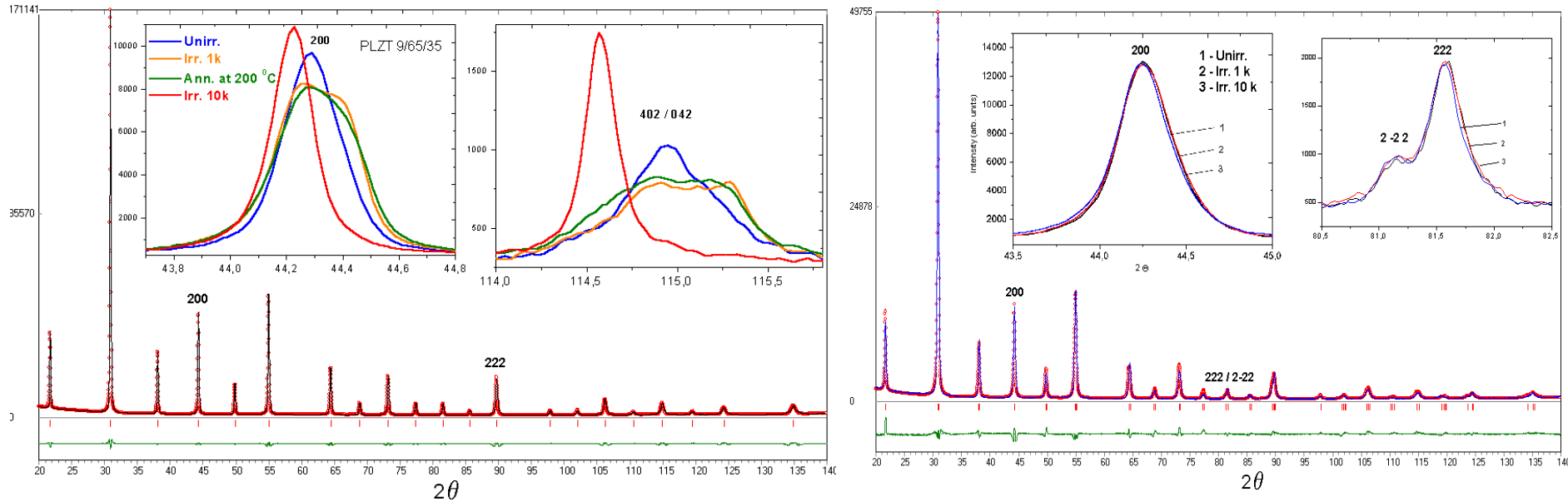
ρ – density of sample [g/cm³]

Number of pulses	Exp., °C
1	~ 64
10	~ 553

Synchrotron X-ray diffraction spectra

Rietveld refinement plot for unirradiated PLZT 9/65/35 and PLZT 4/65/35

The insets in figures highlight the behavior of the (200) and (222) reflections for unirradiated and irradiated by **1** pulse and then **annealed** at **200 °C** and **10** pulses samples ($k = 6 \cdot 10^{14}$ el./cm²)



Structural parameters obtained from Rietveld refinement for unirradiated (**Unirr.**) PLZT 9/65/35 and PLZT 4/65/35 powder and irradiated (**Irr.**) by **1** and **10** pulses

Sample	PLZT 9/65/35				PLZT 4/65/35		
	Unirr.	Irr. -1k	Ann. 1k	Irr. -10k	Unirr.	Irr. -1k	Irr. -10k
Sp. gr.	Pm 3m	Pmmm	Pmmm	Pm 3m	R3m	R3m	R3m
a (Å)	4.0859 (3)	4.0912 (3)	4.0895 (3)	4.0943 (3)	4.0869 (3)	4.0872 (3)	4.0871 (3)
b (Å)	4.0859 (3)	4.0826 (3)	4.0836 (3)	4.0943 (3)	4.0869 (3)	4.0872 (3)	4.0871 (3)
c (Å)	4.0859 (3)	4.0726 (3)	4.0761 (3)	4.0943 (3)	4.0869 (3)	4.0872 (3)	4.0871 (3)
α (deg)	90.000	90.000	90.000	90.000	89.807	89.801	89.805
V (Å ³)	68.212	68.023	68.072	68.634	68.268	68.274	68.272
Strain,	0.000784	0.000952	0.000903	0.000373	0.00049	0.00055	0.00051
Size, nm	63.4	58.2	59.7	71.4	47.7	45.3	46.1
R_{wp} (%)	7.89	8.45	8.11	7.12	8.32	9.07	9.26

План доклада

- I** Объект исследования – базовое кобальтитое соединение LaCoO_3 с замещённым $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-d}$
- II** Рентгеновская спектроскопия поглощения
 - описание методов EXAFS, XANES, XMCD
 - экспериментальные данные XAFS на *K*-крае кобальта,
- III** Рентген-дифракционные порошковые исследования
- IV** Эффект импульсного электронного облучения с различной энергией и плотностью тока на магнитные свойства
- V** Анализ полученных экспериментальных результатов
- VI** Выводы

Почему кобальтиты привлекательны для изучения?

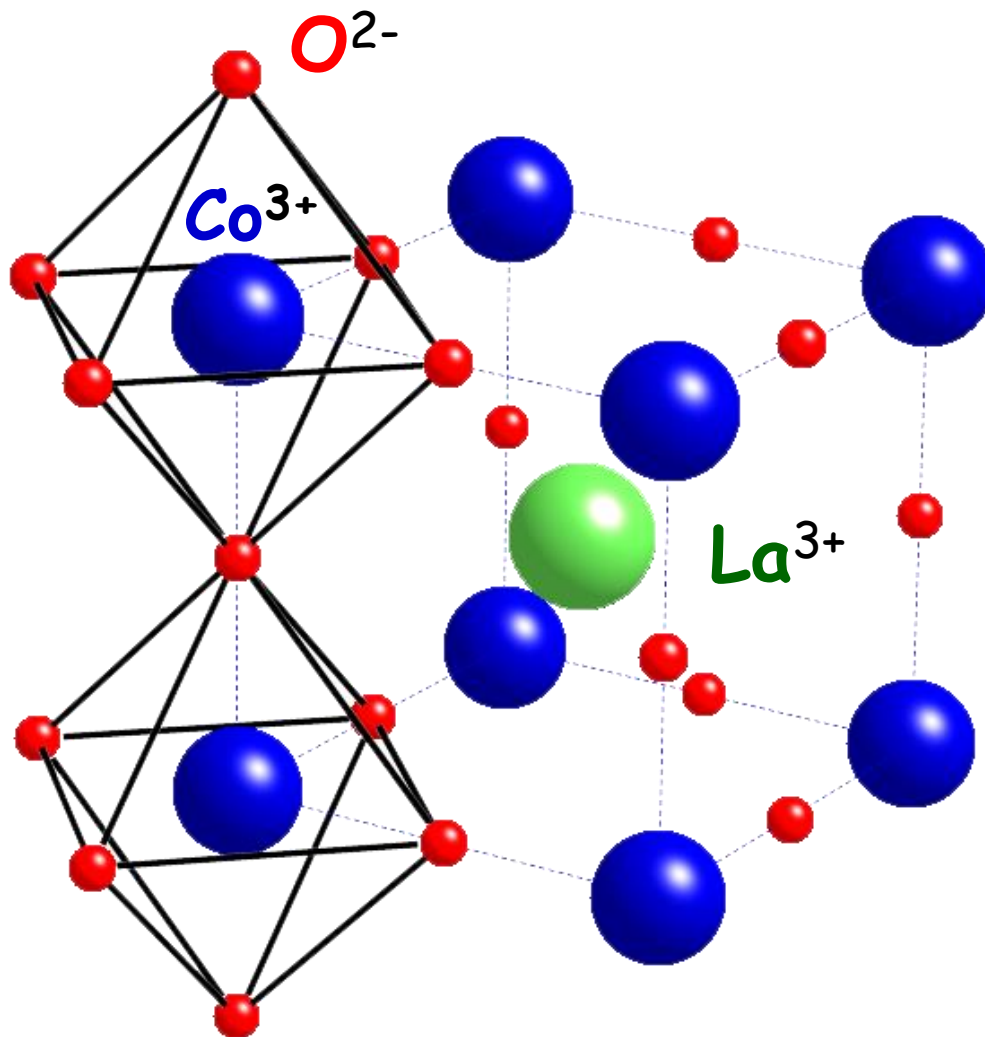
- обладают эффектом колоссального магнитосопротивления
- фазовые переходы диэлектрик-металл, конкуренция антиферромагнитных и ферромагнитных, парамагнитных фаз
- проявляют взаимосвязь спиновых и орбитальных степеней свободы
=> конкуренция спиновых состояний, которые ответственны за основные особенности кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства

Основные применения кобальтитов:

- магнитные головки записи информации, увеличение плотности записи на жестких дисках, хранение информации, десятки гигагерц скорость переключения доменных стенок ФМ-АФМ магнитных фаз, что перспективно для спинтроники, магноники, наноэлектроники
- катализаторы химических реакций, топливные ячейки, в мембранах по разделению газов

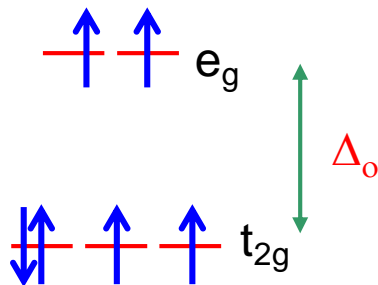
Какие основные объяснения их уникальных свойств существуют в настоящее время?

Перовскитная структура базового кобальтооксидного соединения LaCoO_3



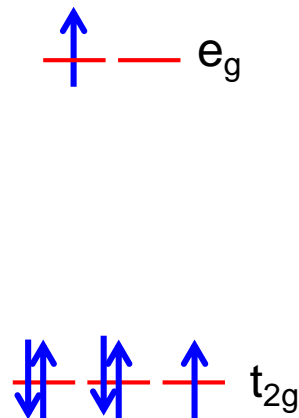
Спиновые переходы в кобальтатах

High spin state

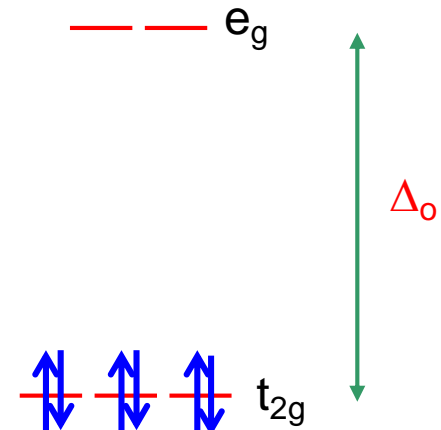


$$\Delta_o < P$$

Intermediate spin state



Low spin state



$$\Delta_o > P$$

Разница энергии между уровнями e_g и t_{2g} называется

параметром расщепления кристаллического поля Δ_o

P есть энергия необходимая для образования пары электронов

Температурная зависимости восприимчивости и электрического сопротивления

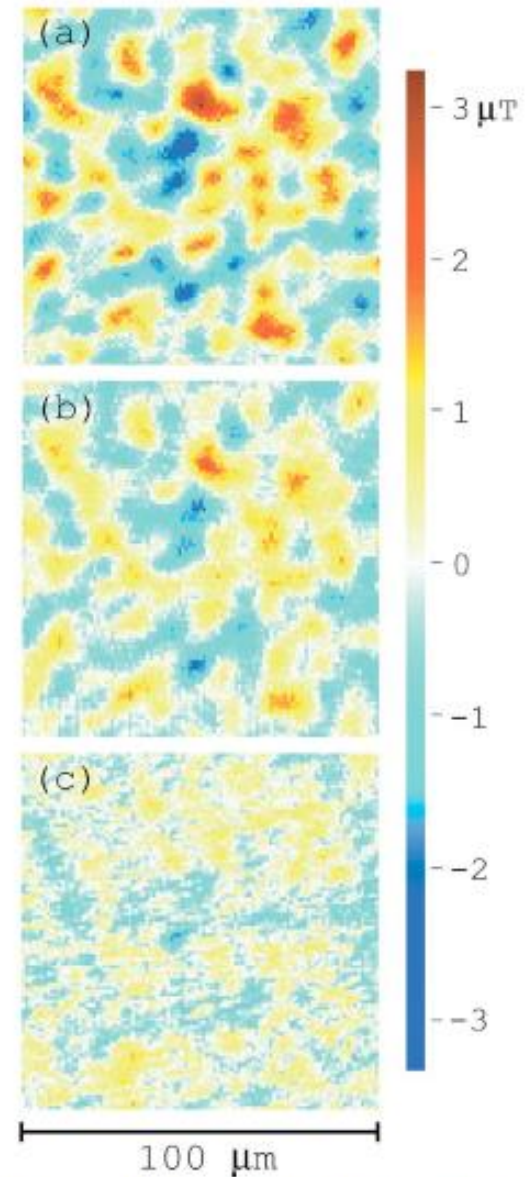
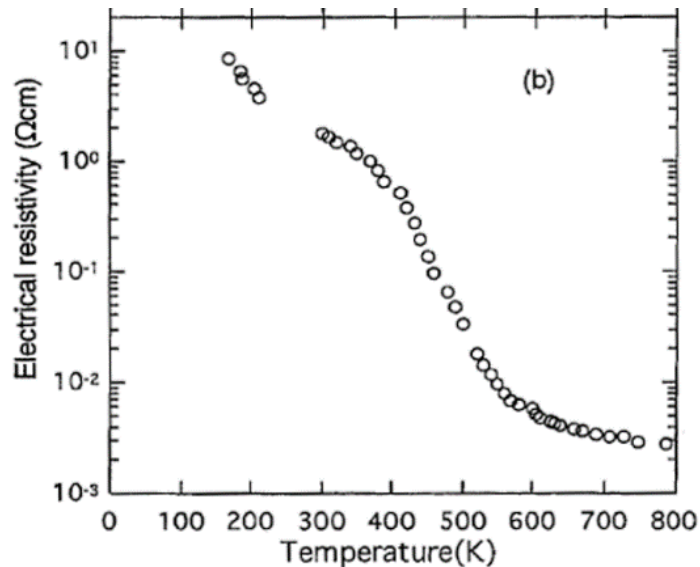
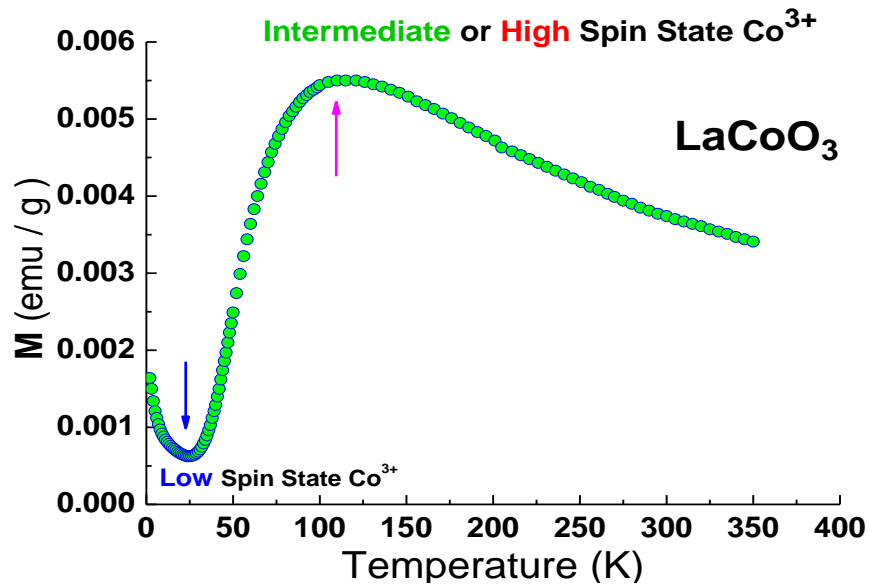
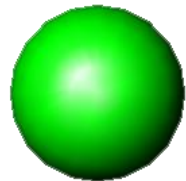


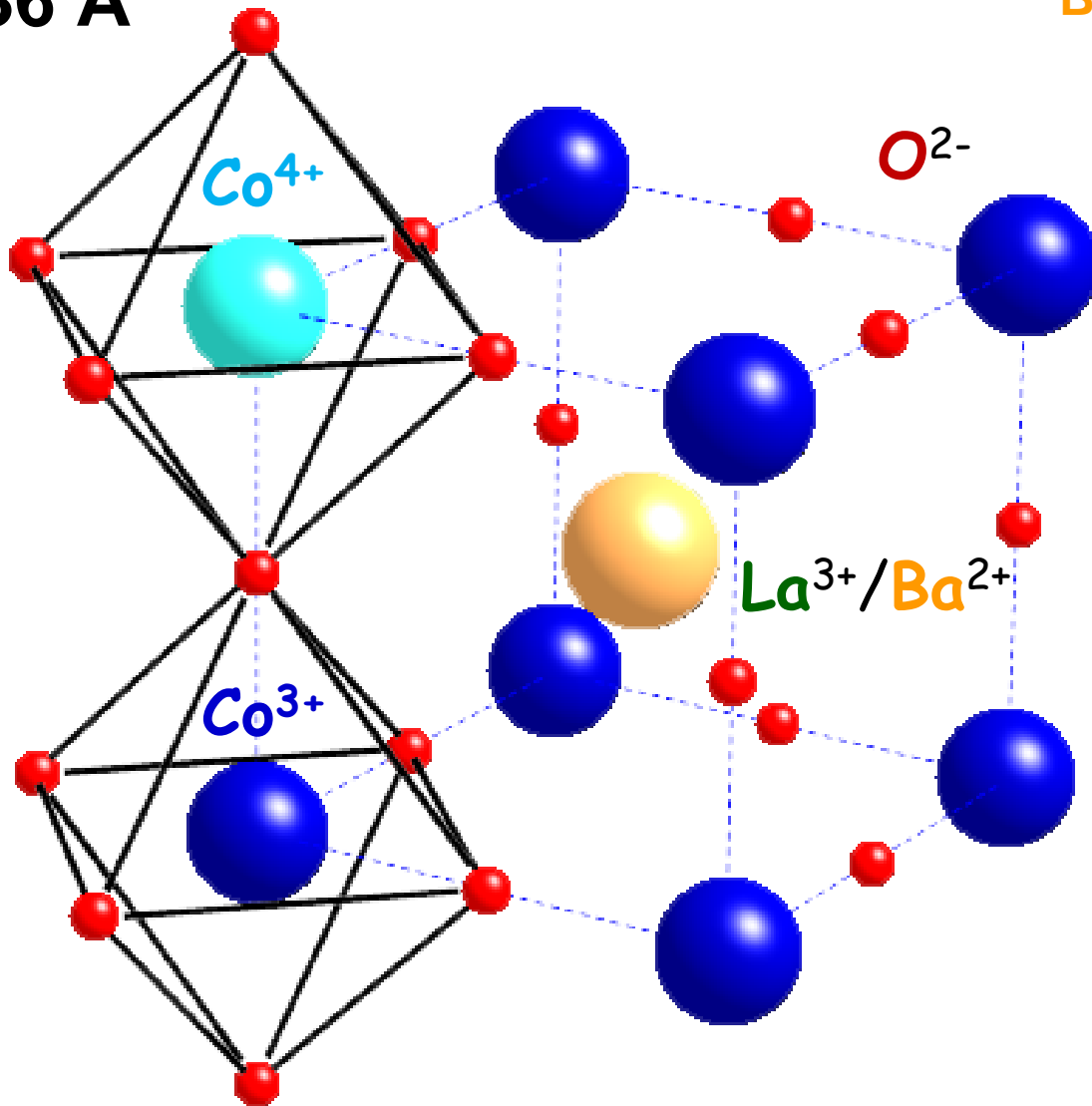
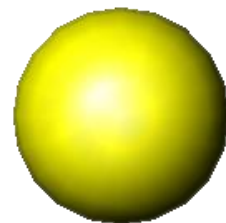
FIG. 1. (Color online) Scanning SQUID microscopy images of a LaCoO_3 single crystal taken at (a) 5, (b) 48, and (c) 81 K.



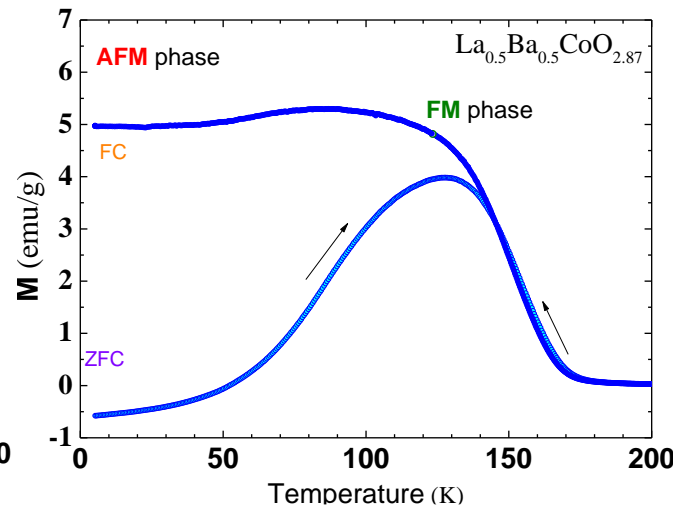
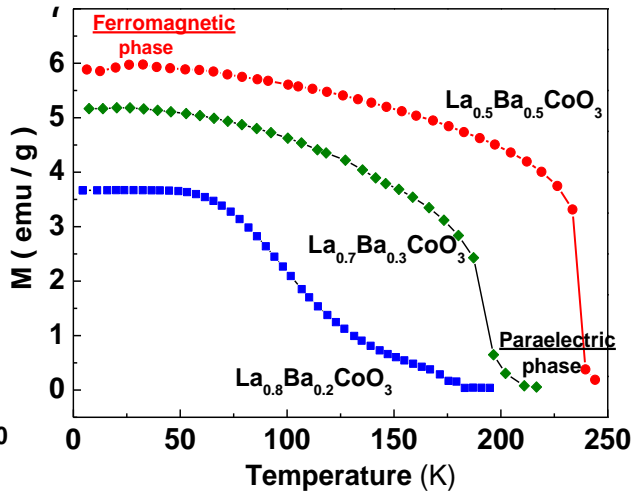
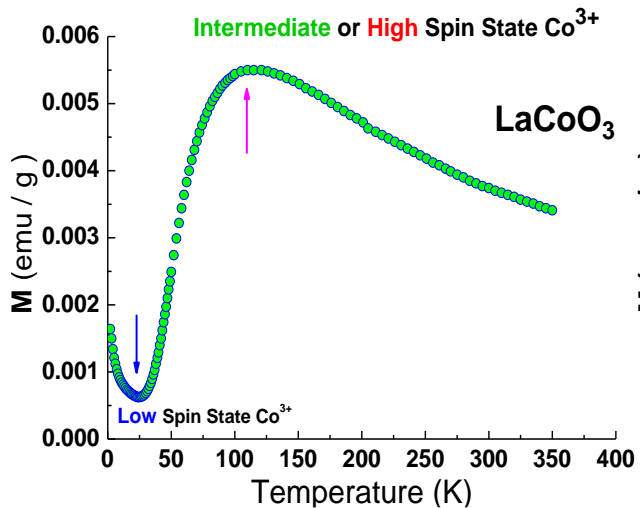
$$R_{\text{La}^{3+}} = 1.36 \text{ \AA}$$



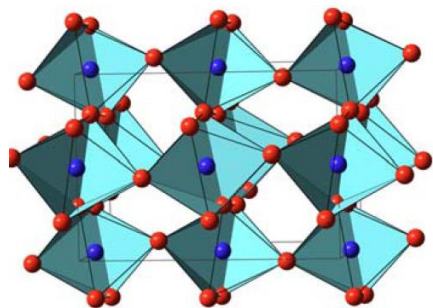
$$R_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$$



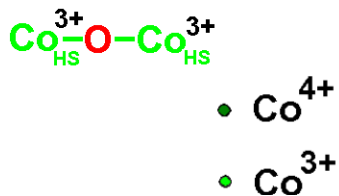
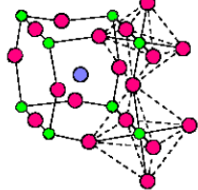
Температурные зависимости восприимчивости $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-d}$



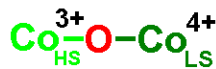
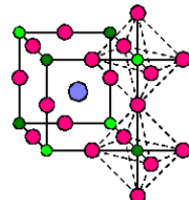
парамагнитная фаза



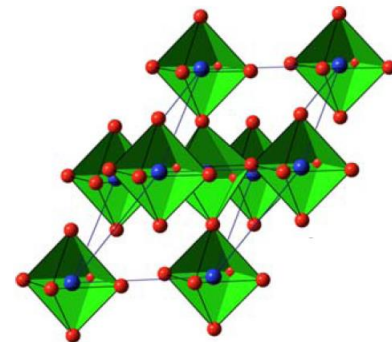
LaCoO_3



$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$



ферромагнитное состояние



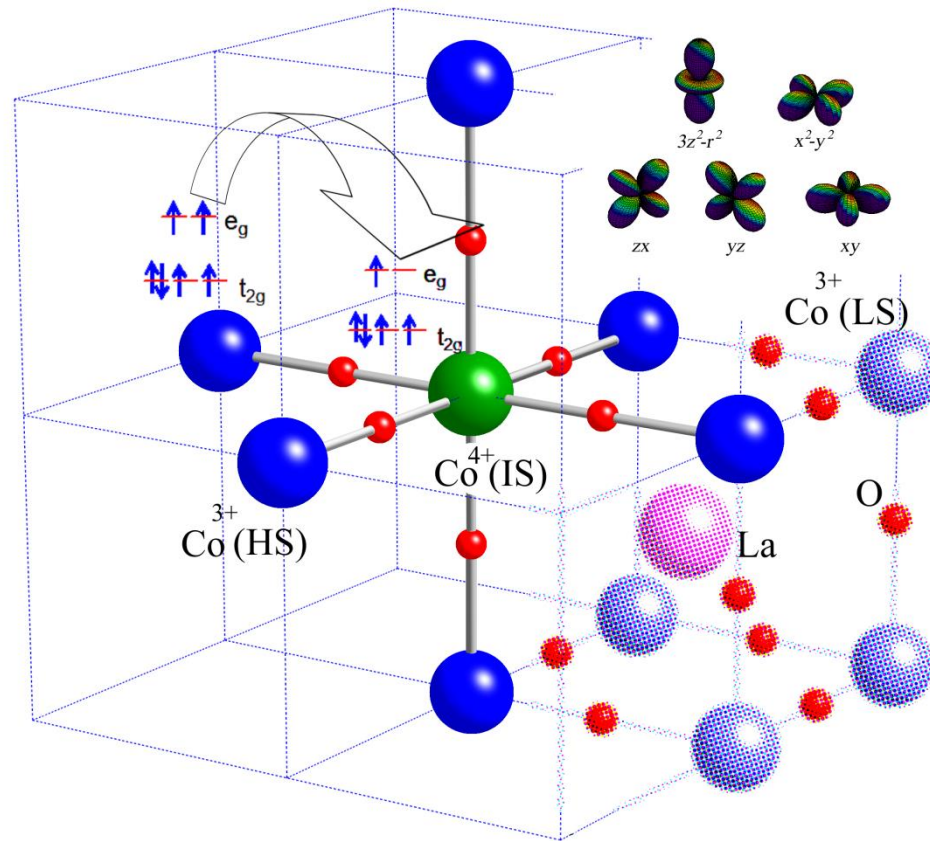
Spin-state puzzle in the cobaltites



Ground state electron configuration: $[\text{Ar}].3d^7.4s^2$

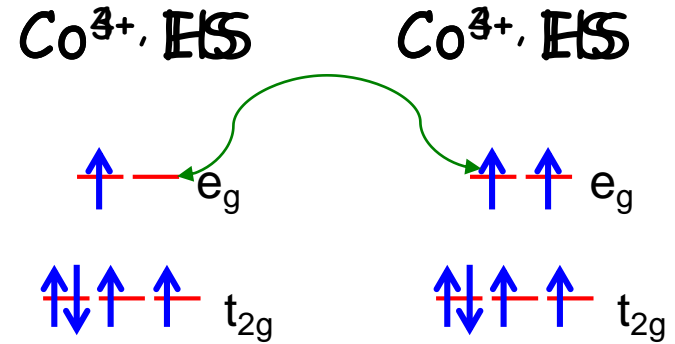
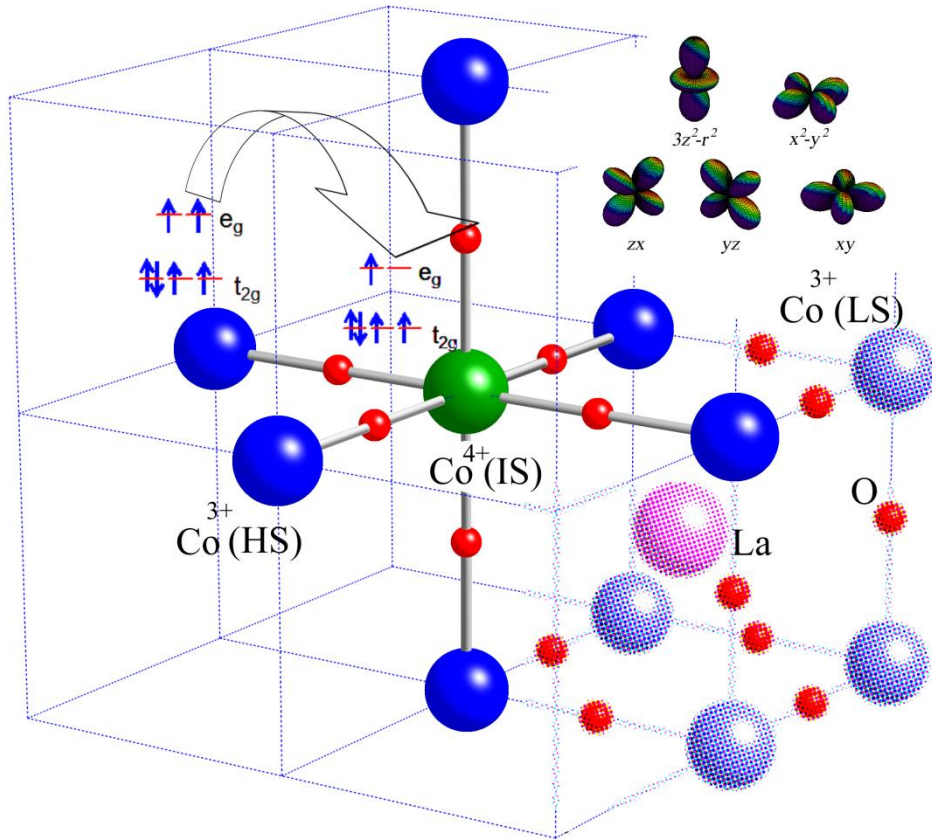
	<u>Low</u> spin state	<u>Intermediate</u> spin state	<u>High</u> spin state
Co^{2+} ($3d^7$)	 $S=1/2$ $1 \mu_b$		 $S=3/2$ $3 \mu_b$
Co^{3+} ($3d^6$)	 $S=0$ $0 \mu_b$	 $S=1$ $2 \mu_b$	 $S=2$ $4 \mu_b$
Co^{4+} ($3d^5$)	 $S=1/2$ $1 \mu_b$	 $S=3/2$ $3 \mu_b$	 $S=5/2$ $5 \mu_b$

Magnetic polaron in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$



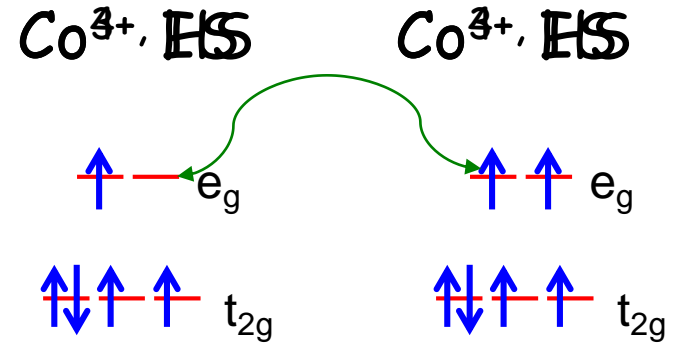
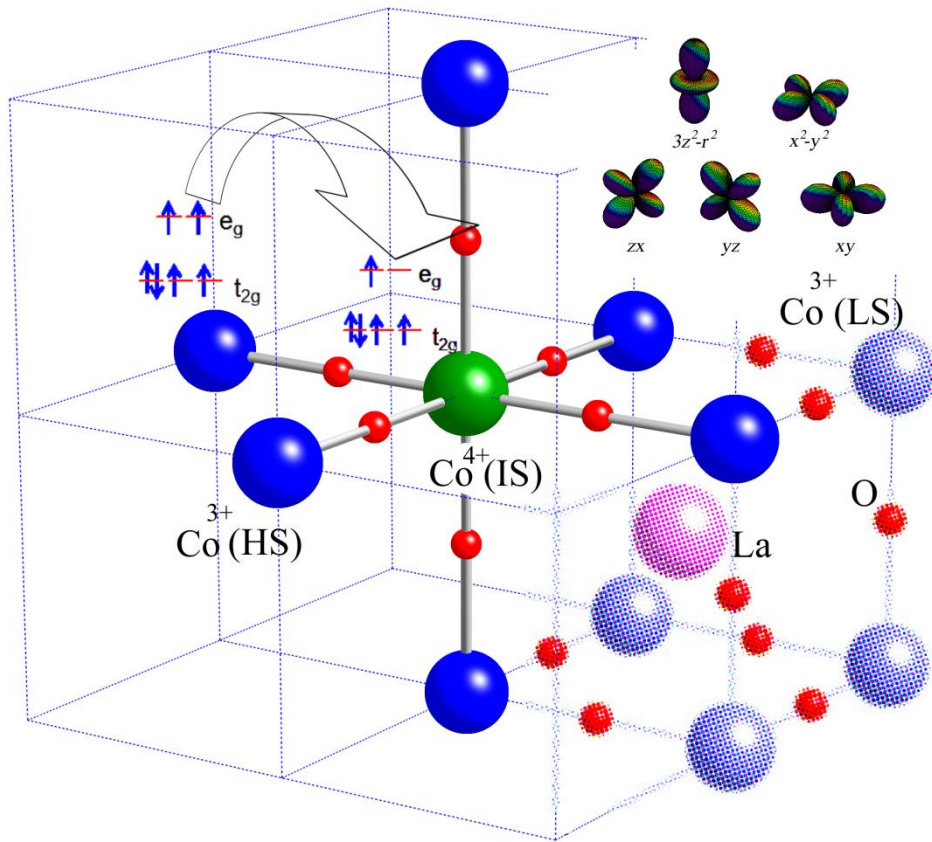
$\text{Co}^{4+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ double exchange interaction due to Sr-doping

Magnetic polaron in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$



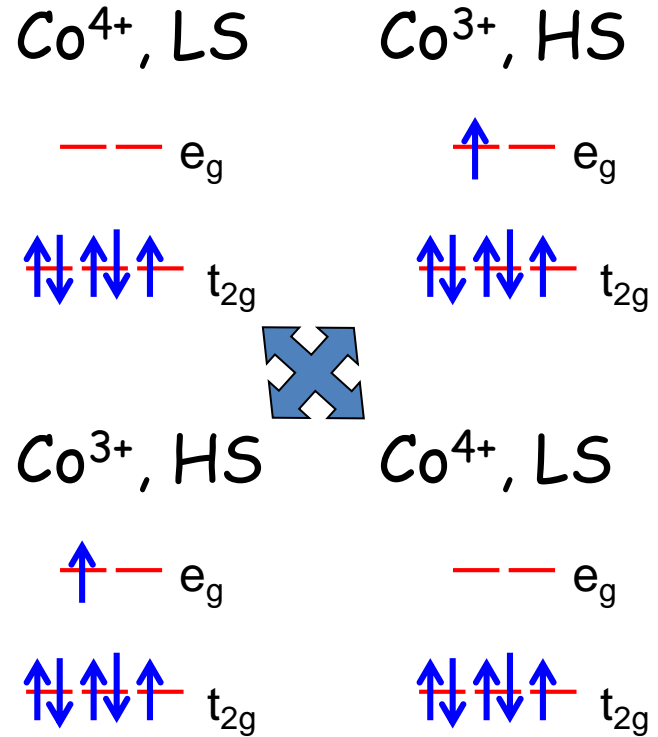
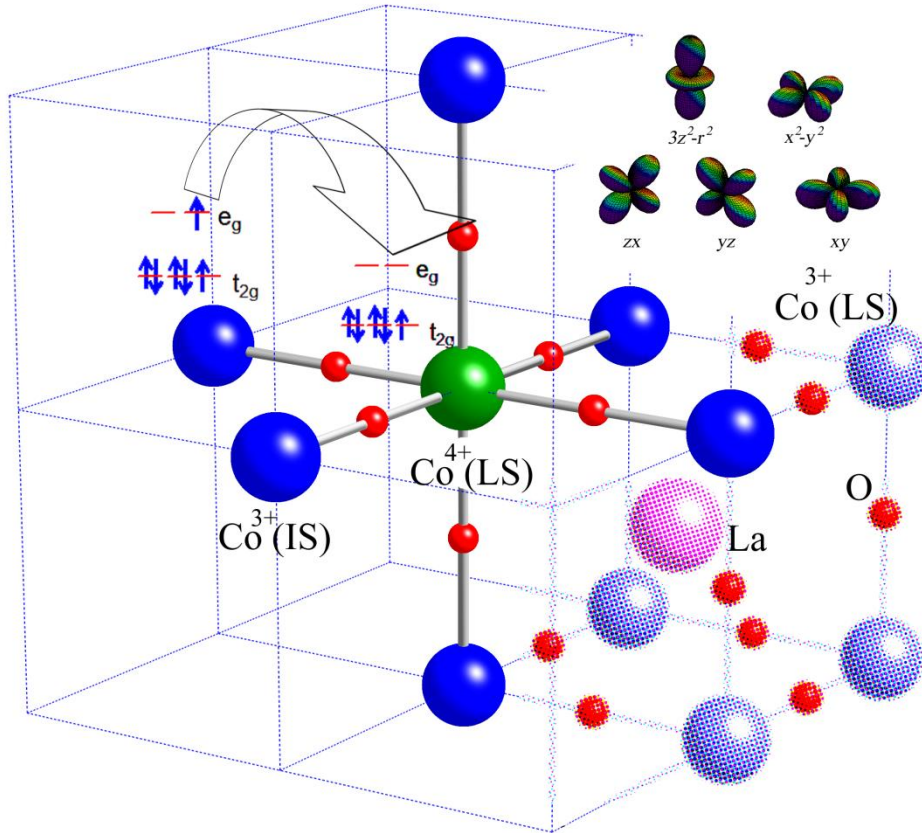
The first possible hopping image between **IS** Co^{4+} and **HS** Co^{3+}

Magnetic polaron in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$



The first possible hopping image between **LS** Co^{4+} and **HS** Co^{3+}

Magnetic polaron in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$



The second possible hopping image between **LS** Co^{4+} and **HS** Co^{3+}

Магнитная восприимчивость в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}/\text{Y}/\text{Ca}_x\text{CoO}_3$

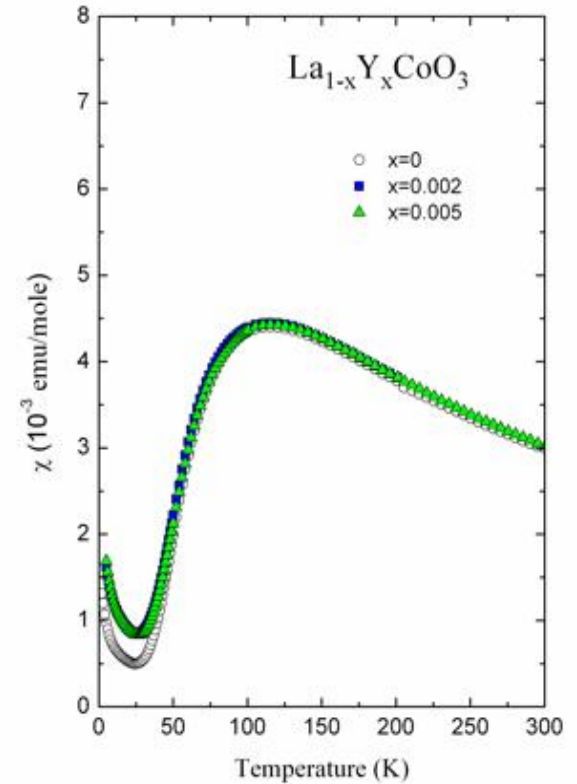
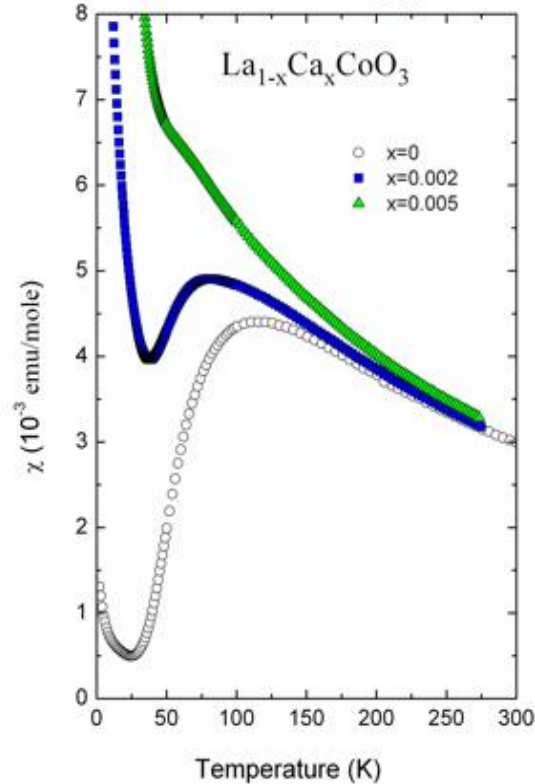
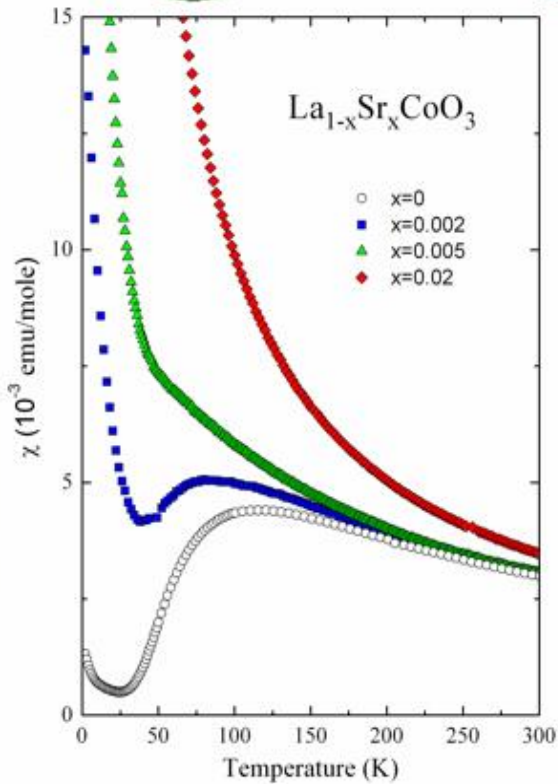
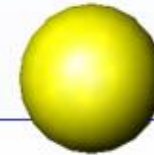
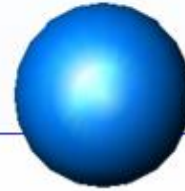
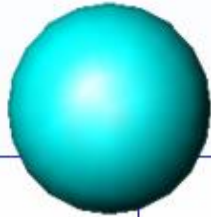
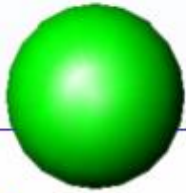
A comparison of radii for La^{3+} , Y^{3+} , Sr^{2+} , Ca^{3+}

La^{3+} 1.36Å

Sr^{2+} 1.44Å

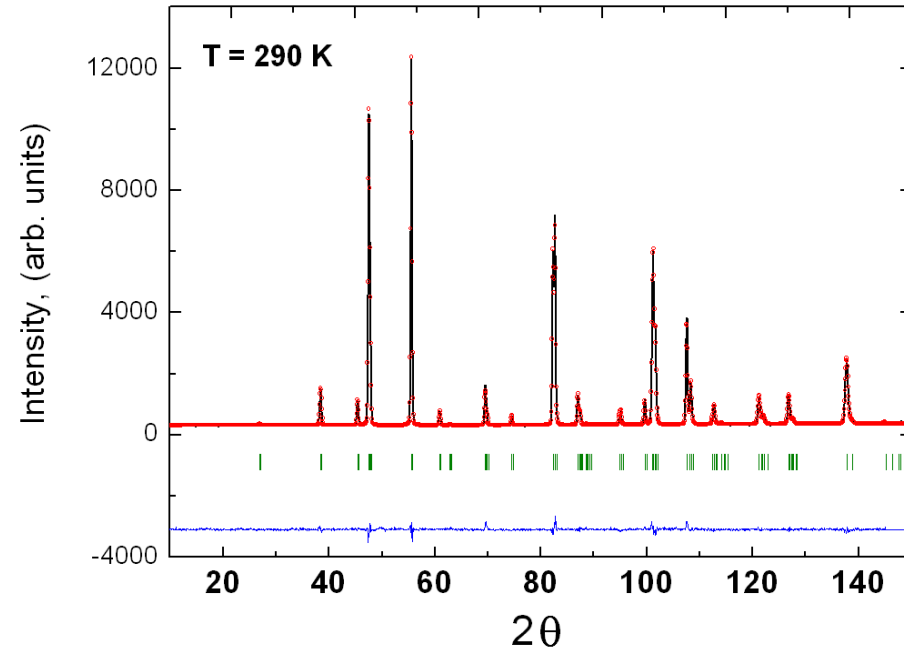
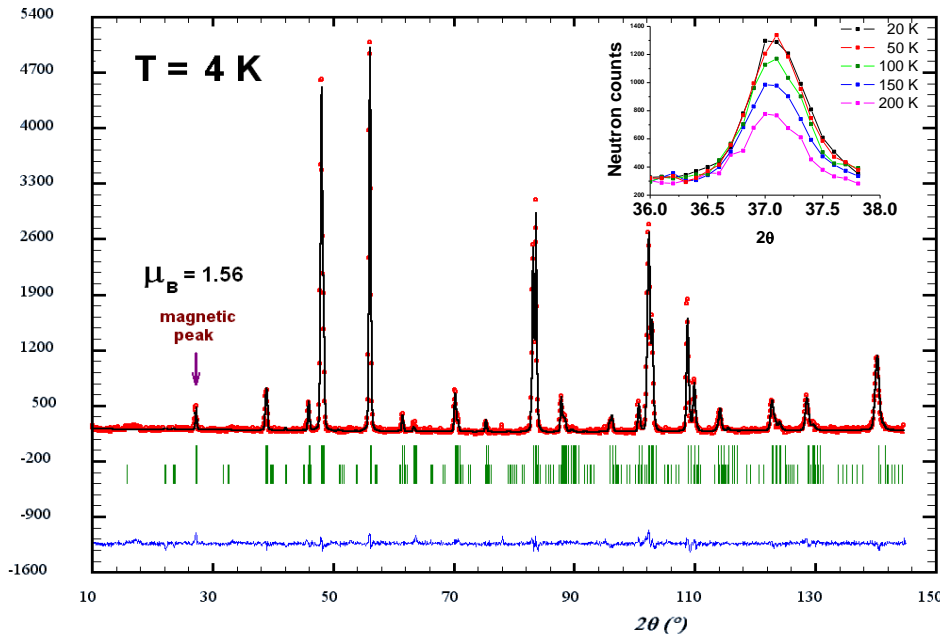
Ca^{2+} 1.34Å

Y^{3+} 1.08Å



Результаты нейтрон-дифракционных исследований на $\text{La}_{0.5}\text{Va}_{0.5}\text{CoO}_3$

Обработка нейтрон-дифракционных спектров методом Ритвельда



Наблюдаемые и **вычисленные** дифрактограммы показаны соответственно сплошными линиями и точками

Вертикальные палочки – положение расчётных рефлексов в рамках пр. гр. R-3c

Кривая внизу показывает разницу между вычисленными и экспериментальными дифрактограммами

$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{IS}} = 0.56 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{HS}} = 0.61 \text{ \AA}$$

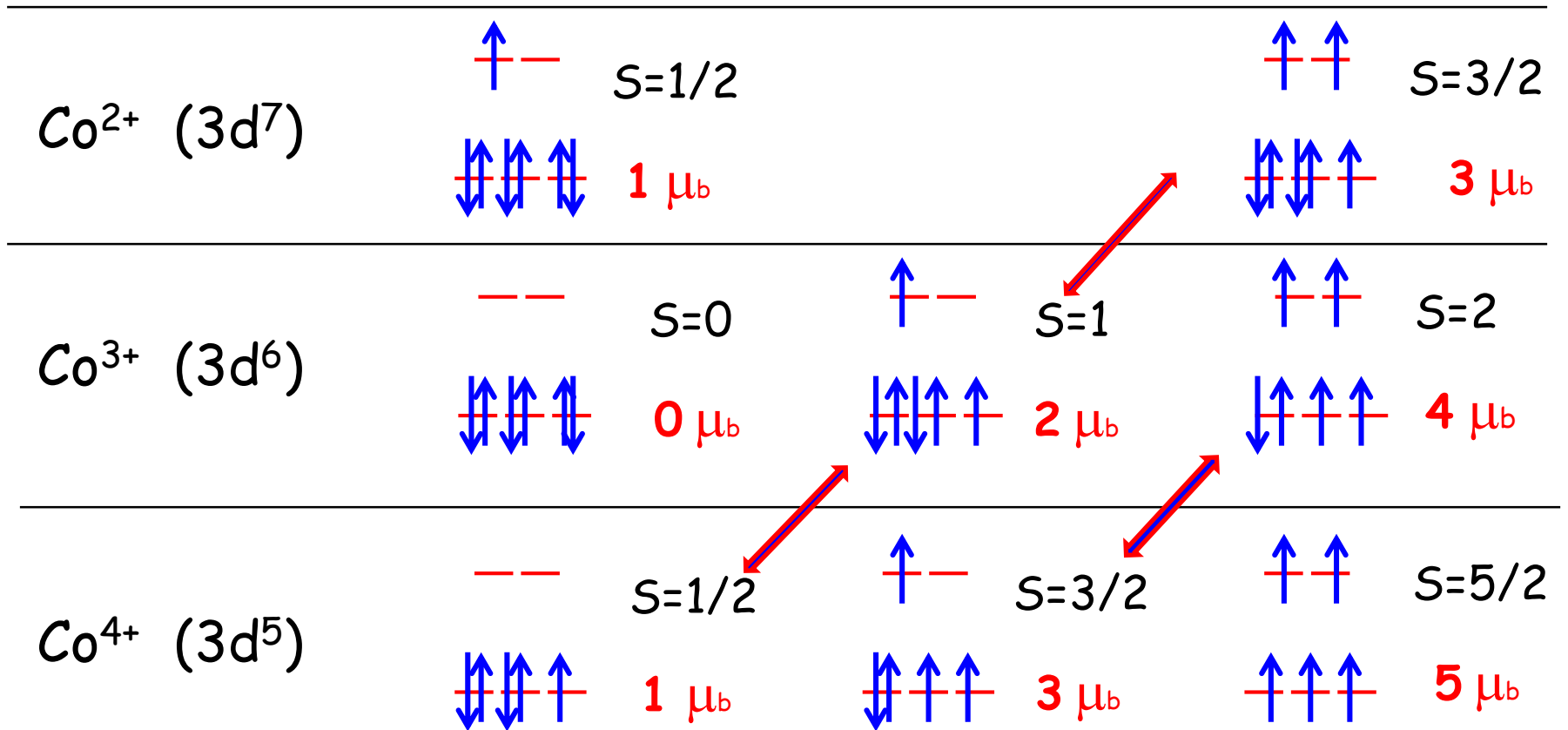
$$R(\text{Co}^{4+})_{\text{LS}} = 0.45 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Co}^{4+})_{\text{IS}} = 0.48 \text{ \AA}$$

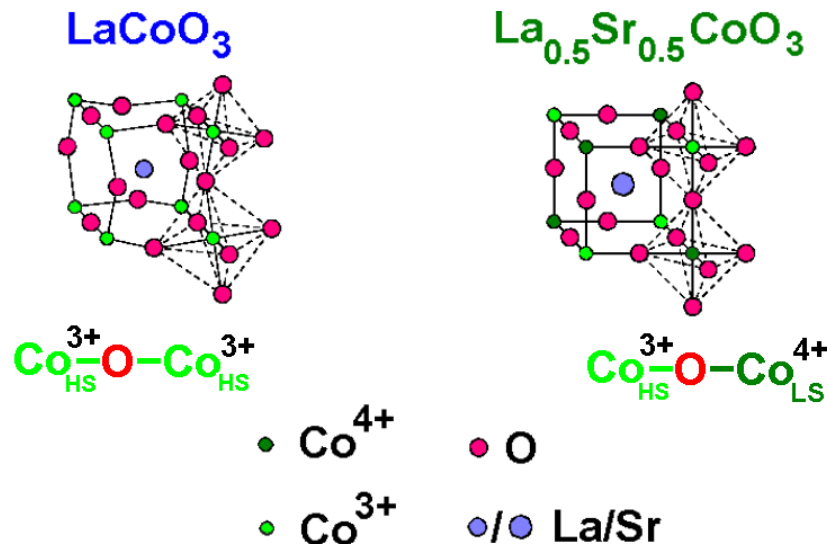
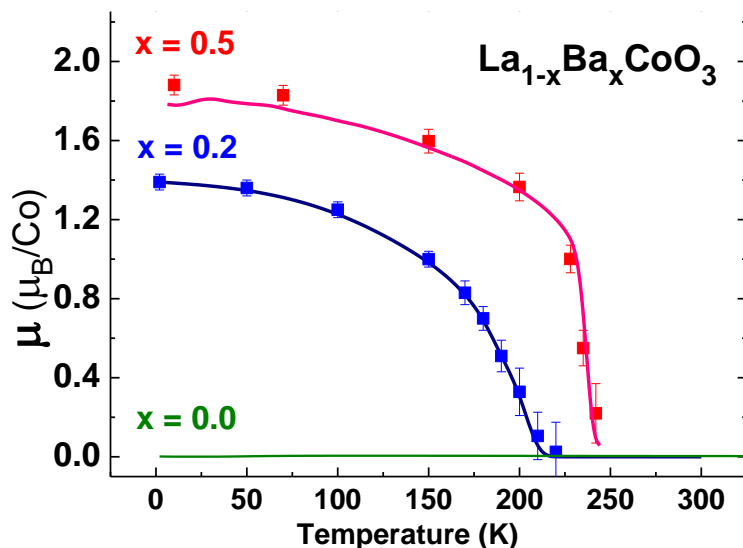
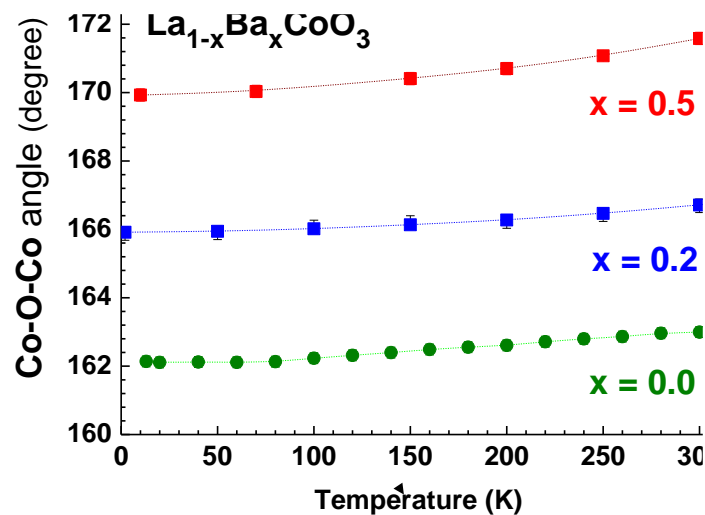
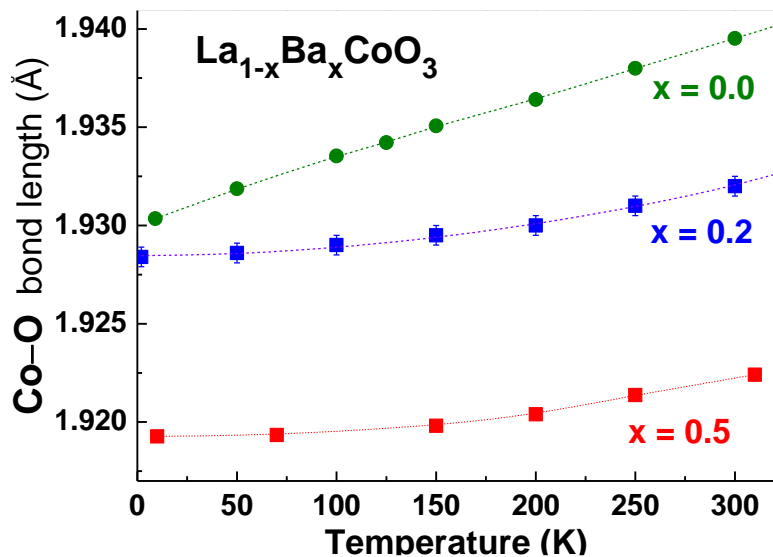
Low spin state

Intermediate
spin state

High spin state



Структурные параметры, рассчитанные по методу Ритвельда для $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0 \div 0.5$)

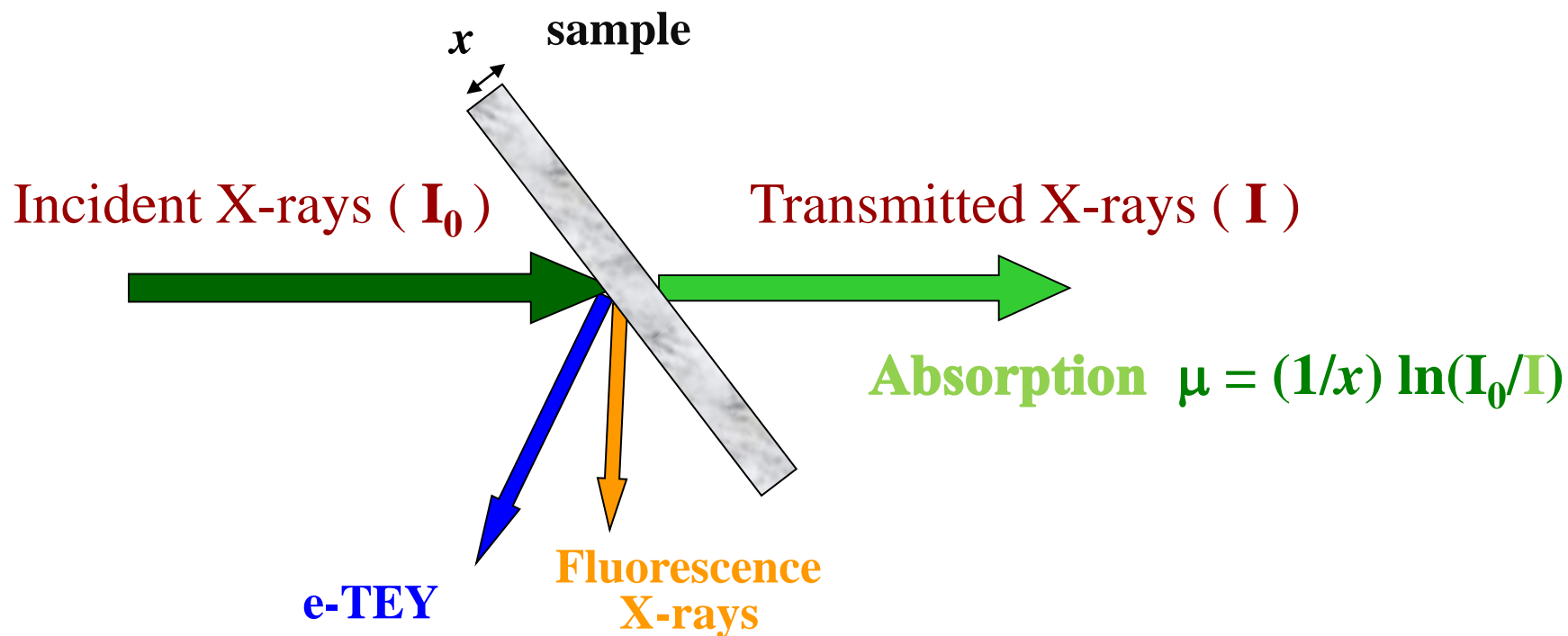


Рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП или XAS)

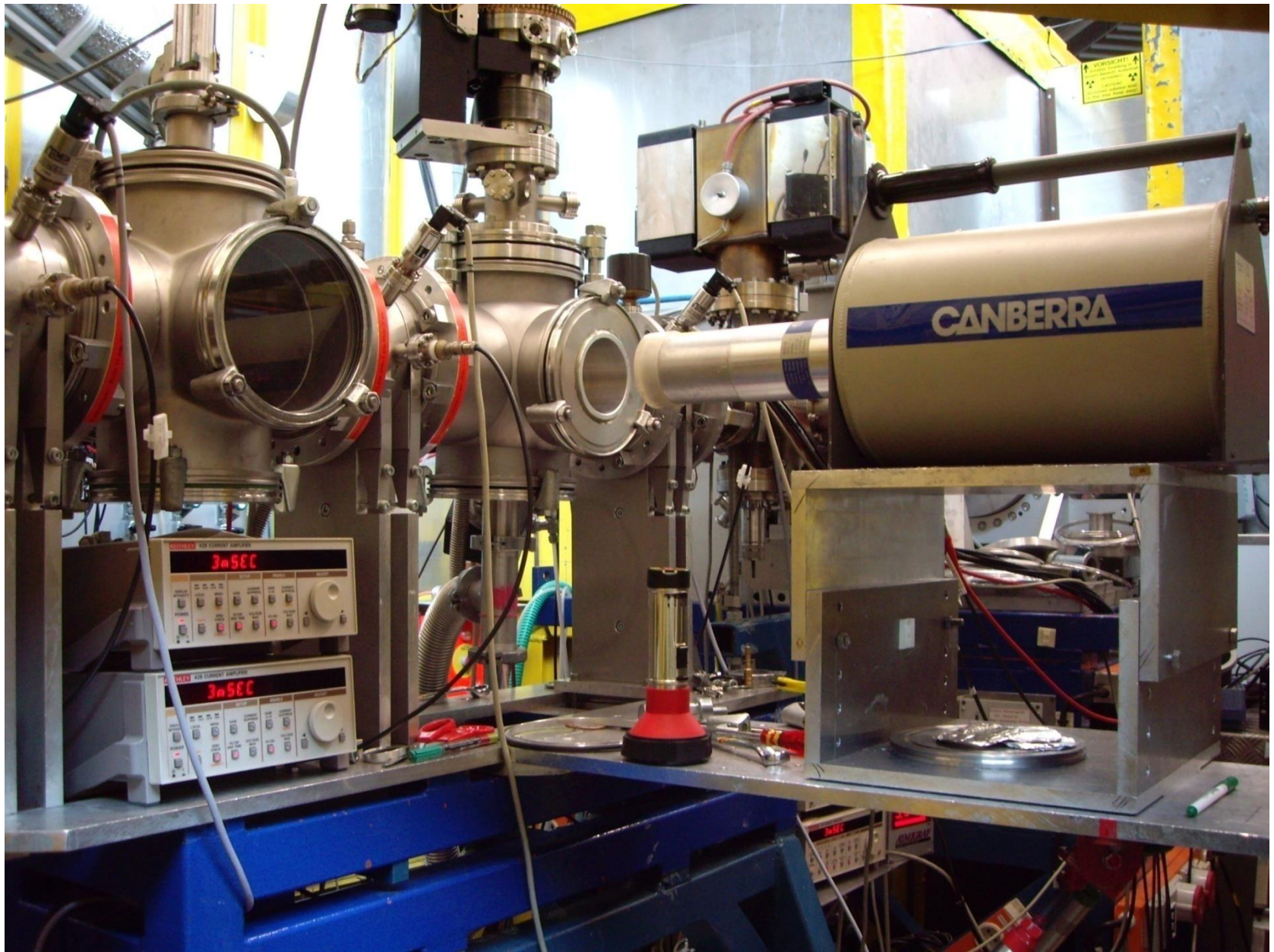
Основные преимущества РСП как метода исследования твёрдого тела

- селективность / избирательность по типу химического элемента
- чувствительность к плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми;
- высокая концентрационная чувствительность ($10 \div 100$ частиц на моль вещества) и относительно короткое время измерения (от миллисекунд до десятков минут) экспериментального спектра;
- типы образцов - поли- и монокристаллы, порошки, стеклоподобные материалы, тонкие плёнки, жидкости, газы
- малый объём образца (менее 40 мкг/см^2)

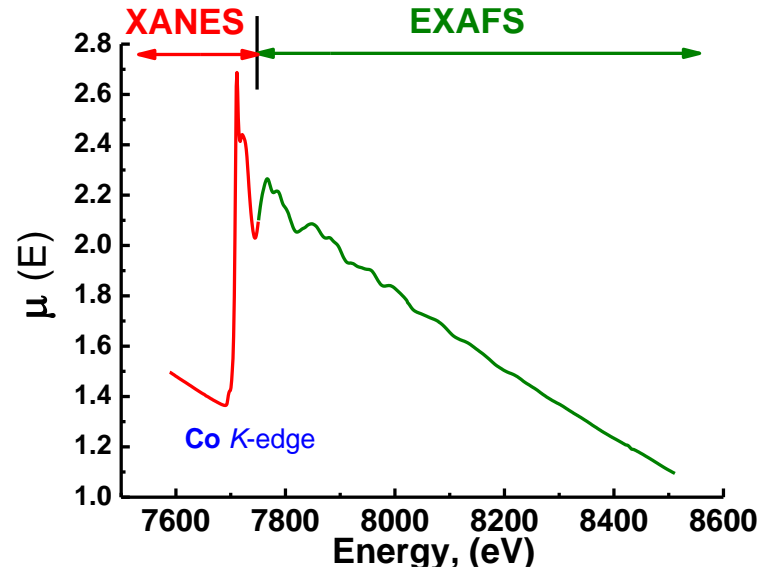
Рентгеновская спектроскопия поглощения



E4 beamline (HASYLAB, DESY)



Структура рентгеновского спектра поглощения (или XAFS) на K-крае Co



Околопороговая структура РСП (или XANES)

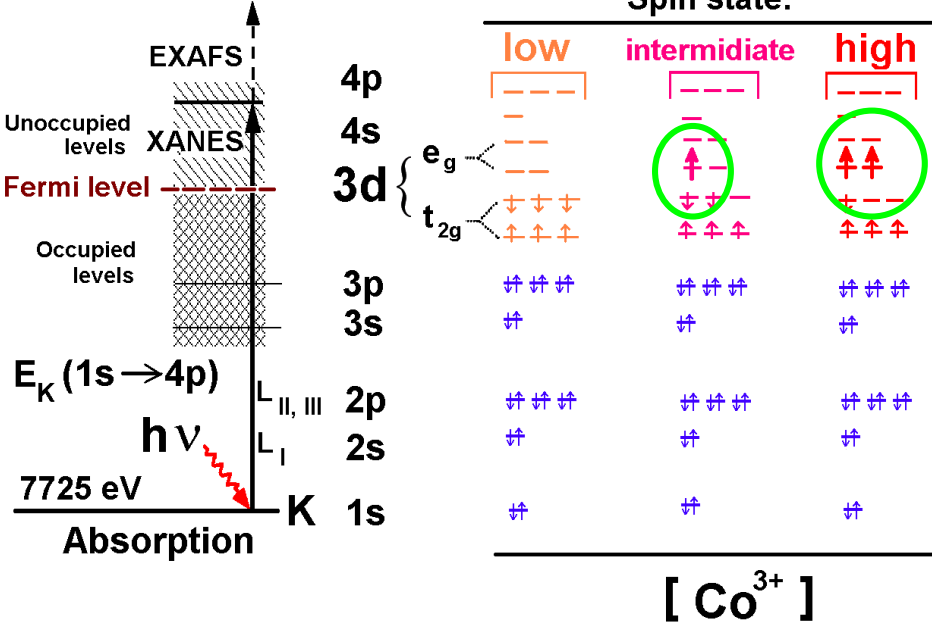
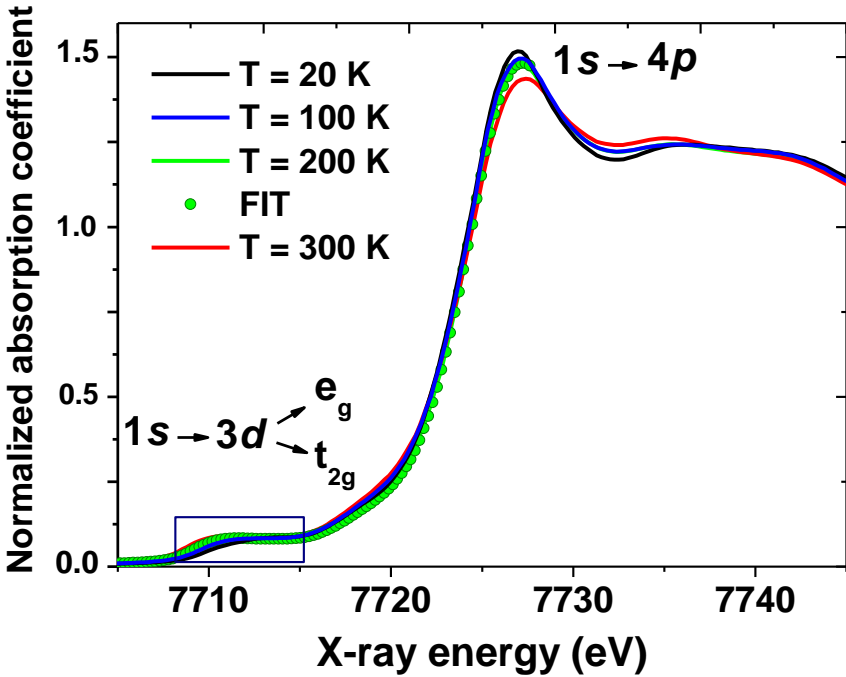
- локальная электронная структура
- валентность и плотность электронных состояний атома поглотителя
- информация о незаполненных состояниях вблизи уровня Ферми

Протяжённая тонкая структура РСП (или EXAFS)

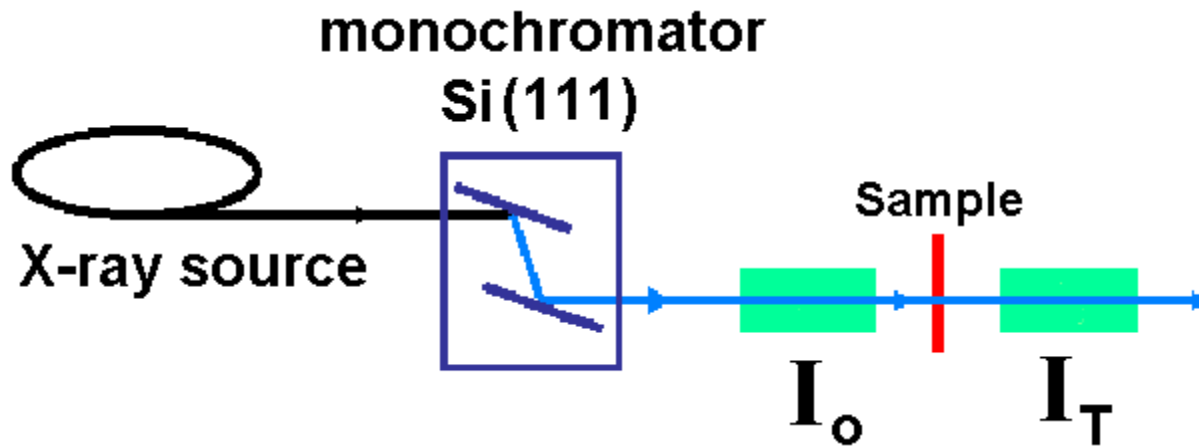
- локальная атомная структура
- длины связей между атомом поглотителем и его ближайшими соседями, фактор Дебая-Валлера
- тип атомов ближайших соседей и их координационное число

Структура рентгеновского спектра поглощения на К-крае кобальта в LaCoO_3

Процессы рентгеновского поглощения и возможные спиновые переходы в LaCoO_3

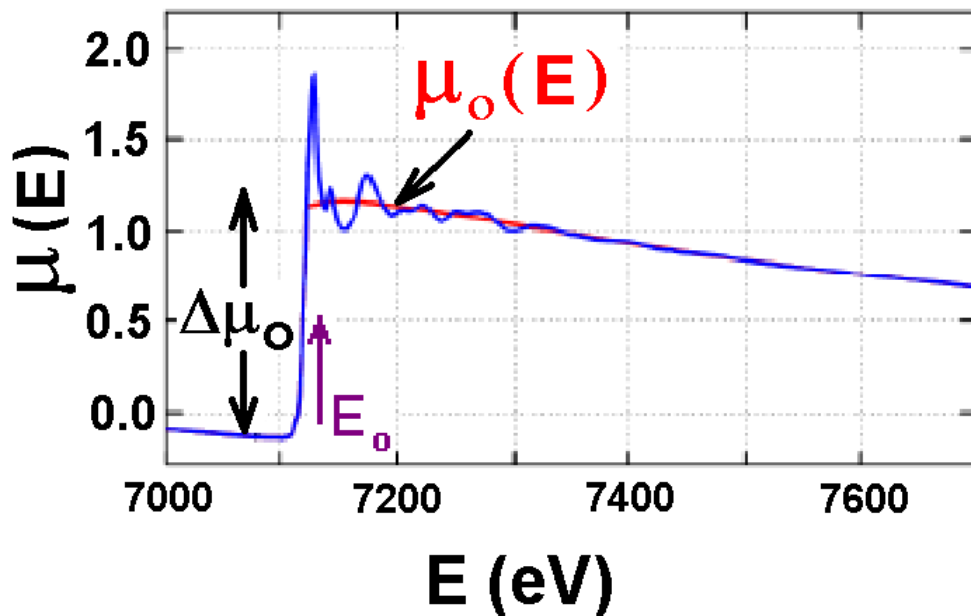


Scheme of XAS experiment by using the classical EXAFS spectrometer



$$I_T = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

$$\mu(E)t = -\ln(I_T/I_0)$$



$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

$\mu_0(E)$ – absorption coefficient without contribution from neighboring atoms

$\Delta\mu_0(E_0)$ – evaluated at the edge step

E_0 – threshold energy

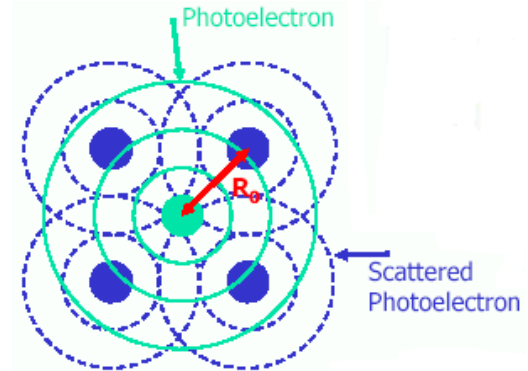
An existence of XAFS is a consequence of *interference effect*, and depends on the wave-nature of the photoelectron.

It's convenient to analyse XAFS in terms of **photo-electron wavenumber, k** , rather than x-ray energy:

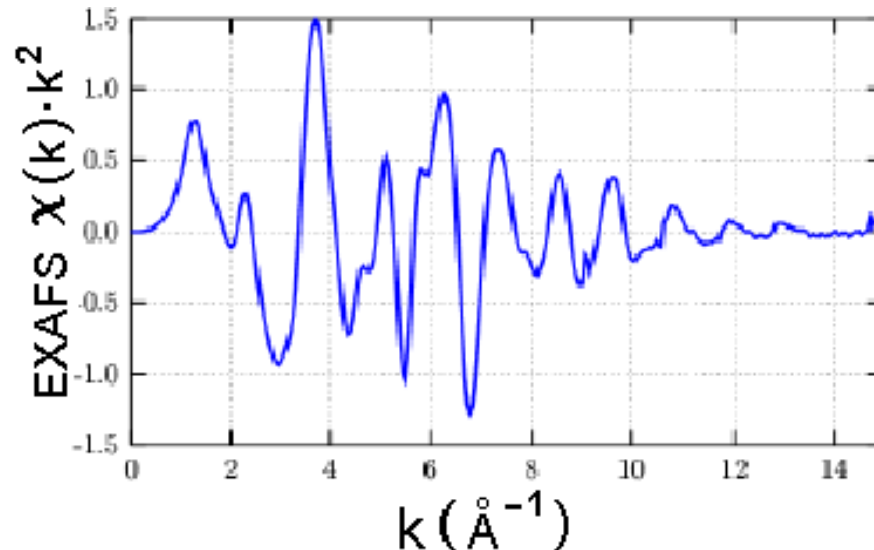
Identify the threshold energy E_0 we convert from E to k space:

$$k^2 = \frac{2m_e(E - E_0)}{h^2}$$

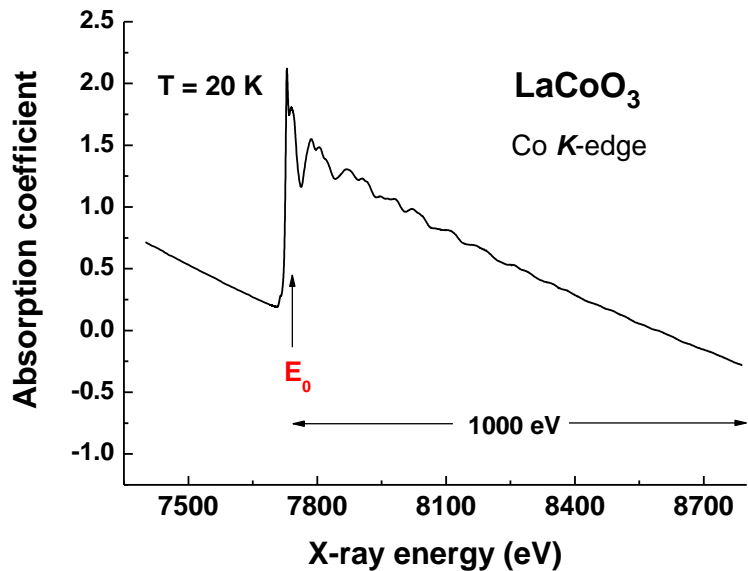
E_0 - threshold energy



EXAFS $\chi(k)$ is usually weighted by k^2 or k^3 to amplify the oscillations at high k :

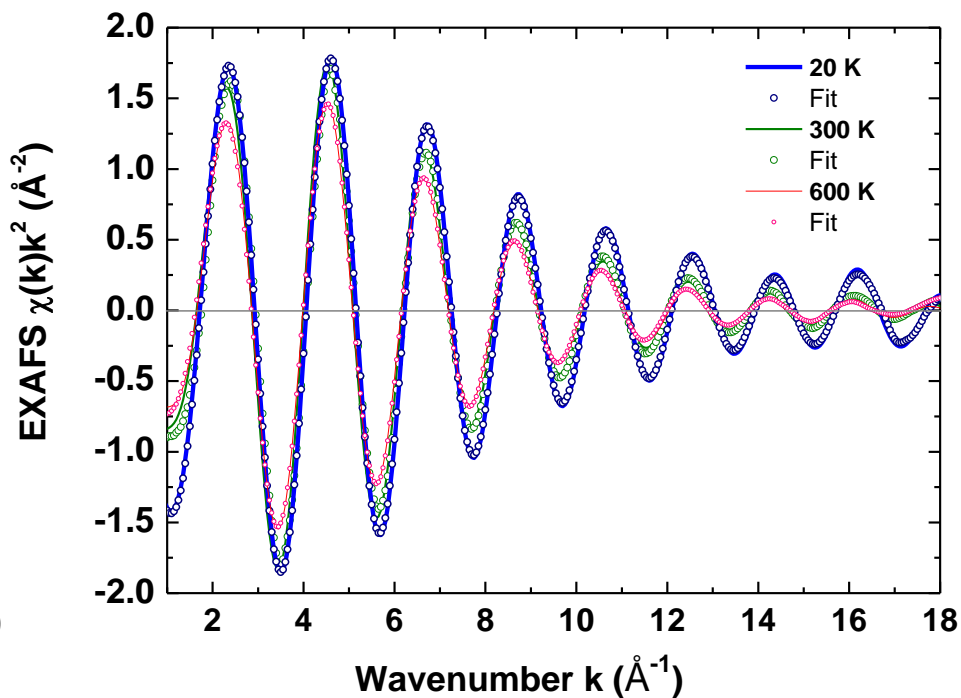
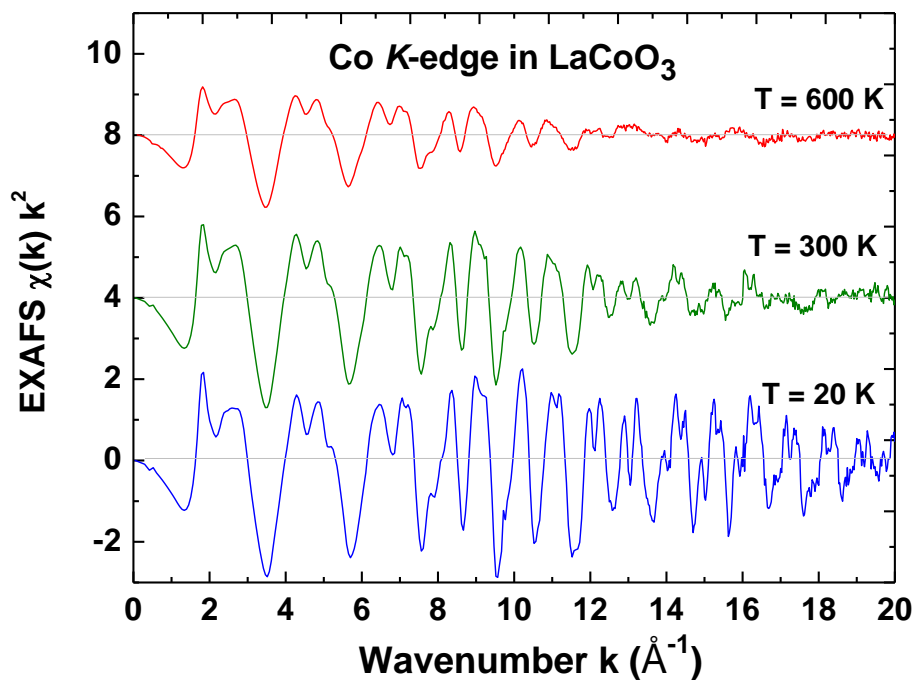


Экспериментальные рентгеновские спектры поглощения

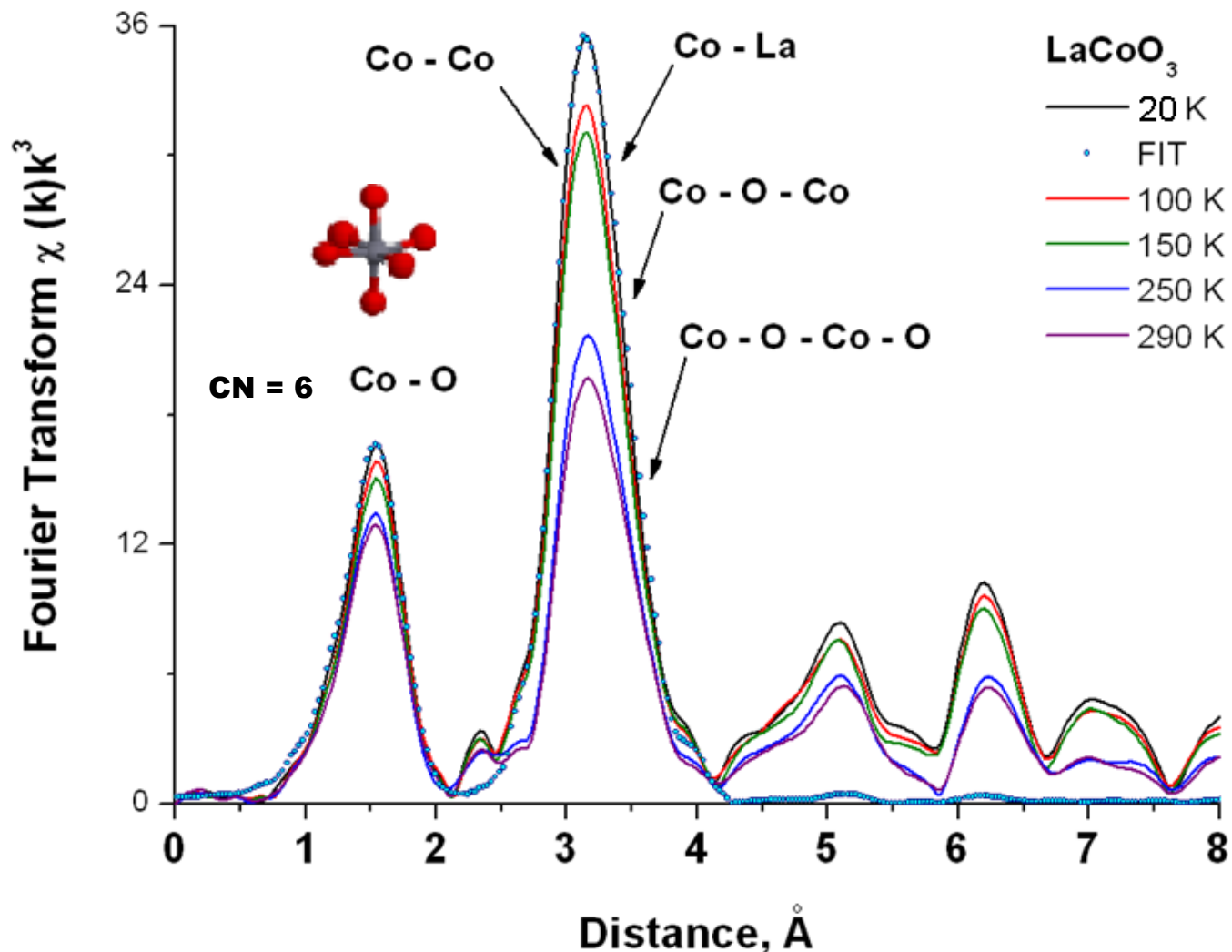


$$k = [(2me/\hbar^2)(E - E_0)]^{1/2}$$

$$\Delta r \sim \frac{\pi}{2k_{\text{max}}}$$



Фурье преобразование экспериментальной EXAFS $\chi(k)k^2$ на К-крае кобальта в интервале температур от 20 до 290 К



Совместный анализ дифракционных и EXAFS данных: Co-O расстояние (Å)

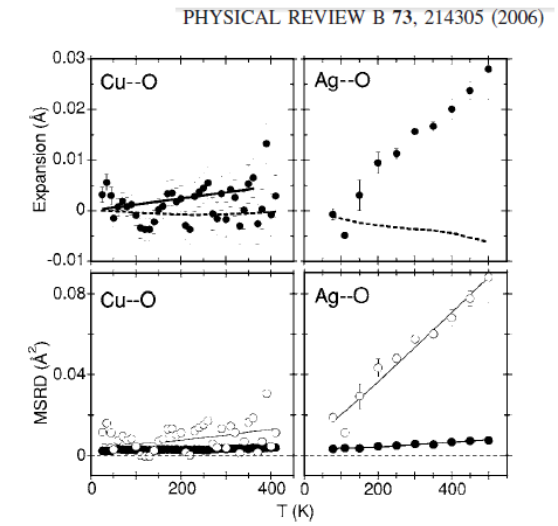
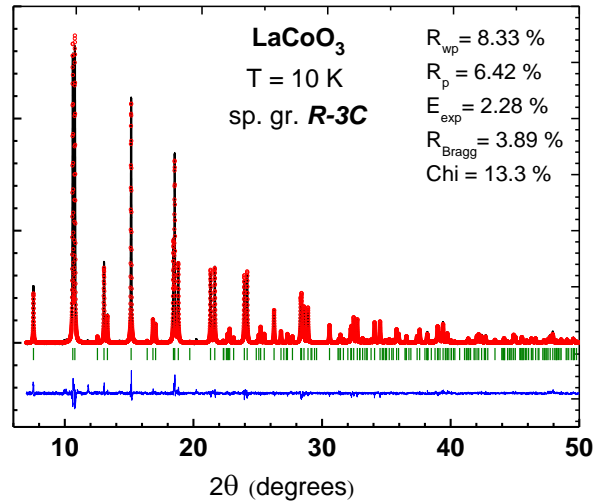
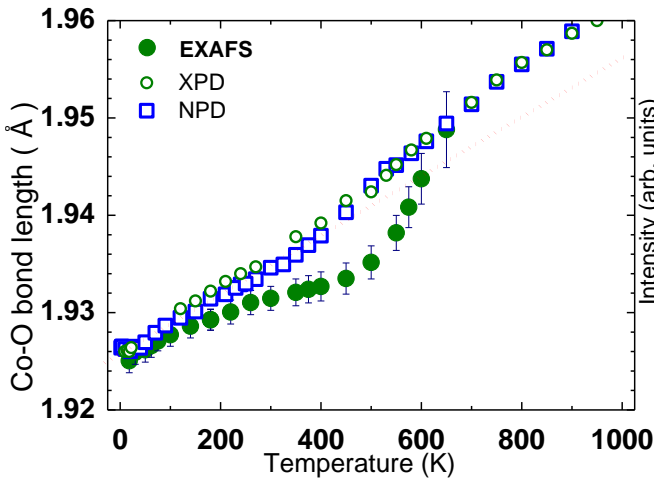
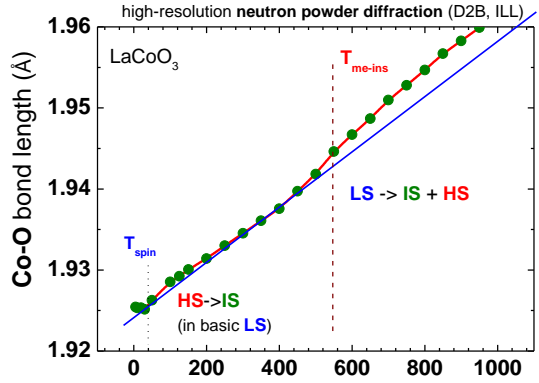
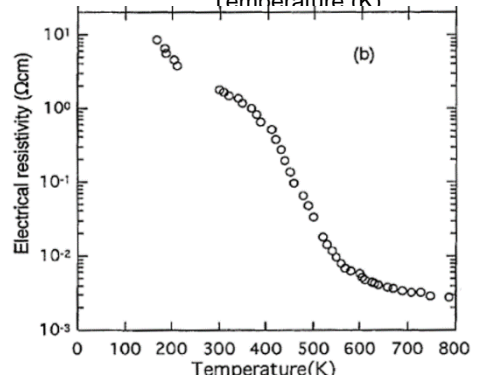


FIG. 8. First shell of M atoms (M=Cu,Ag) in Cu₂O (left) and Ag₂O (right). Top panels: Thermal expansion measured by EXAFS (dots) and diffraction (dashed lines); the continuous line for Cu₂O is a linear best fit to EXAFS data. Bottom panels: parallel MSRD $\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle$ (closed circles) and perpendicular MSRD $\langle \Delta u_{\perp}^2 / 2 \rangle$ (open circles).



Наблюдаемые и **вычисленные** дифрактограммы показаны соответственно сплошными линиями и точками
Вертикальные палочки – положение расчётных рефлексов в рамках пр. гр. R-3c
Кривая внизу показывает разницу между вычисленными и экспериментальными дифрактограммами

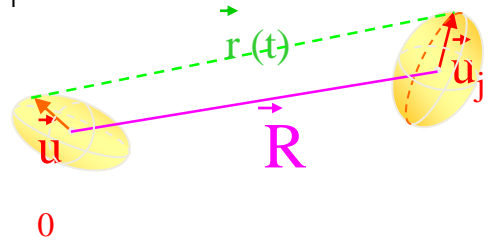
$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA} \quad R(\text{Co}^{3+})_{\text{IS}} = 0.56 \text{ \AA} \quad R(\text{Co}^{3+})_{\text{HS}} = 0.61 \text{ \AA}$$



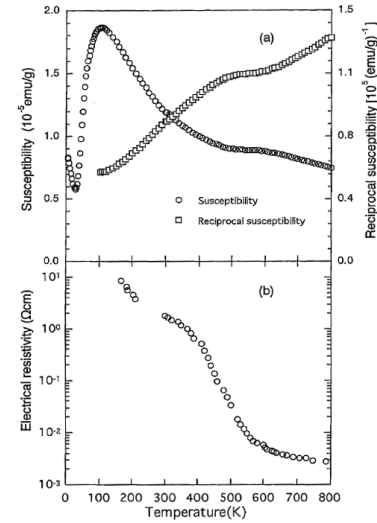
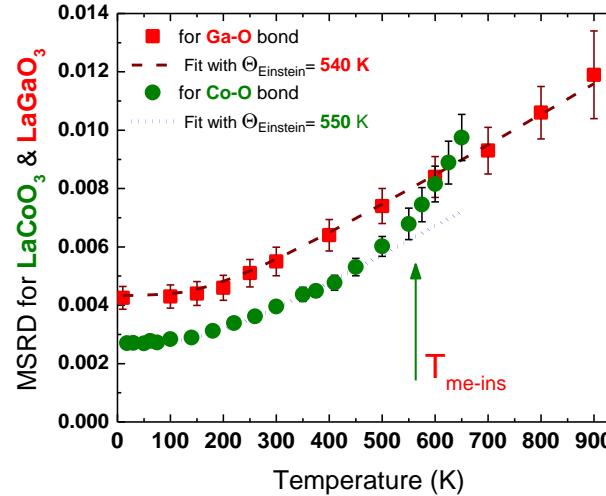
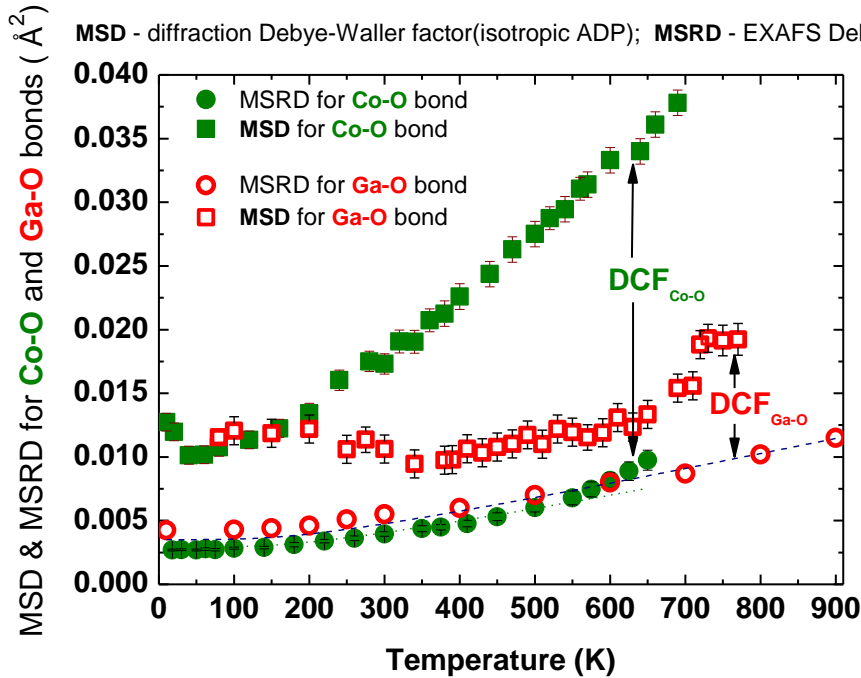
EXAFS
 $\langle r \rangle = \langle |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rangle$

Diffraction
 $R_c = \langle |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rangle$

$$\langle r \rangle = R_c + \frac{\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle}{2R_c}$$



Совместный анализ дифракционных и EXAFS данных: изотропные тепловые параметры смещения (ADP или MSD) с EXAFS Дебай-Валлер фактором (MSRD) для $\text{Co}/\text{Ga}-\text{O}$ связи

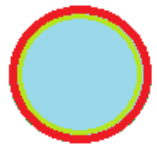


DCF (displacement correlation function) – есть корреляционная функция, анализ температурного поведения которой позволяет понять насколько велико корреляционное движение кобальта и ближайших к нему атомов кислорода и, как следствие, оценить жёсткость химической ковалентной связи между кобальтом и ближайшими атомами кислорода.

HS (поверхность) + LS (основная фаза) + IS (между HS и LS)

Порошинки $\sim 0.5 \text{ мкм}$

HS + LS + IS



$5 \text{ K} < t < 80 \text{ K}$

HS \rightarrow IS

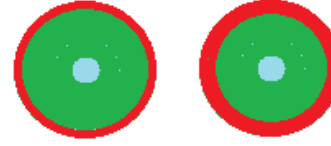


LS \rightarrow IS



$100 \text{ K} < t < 550 \text{ K}$

IS \rightarrow HS



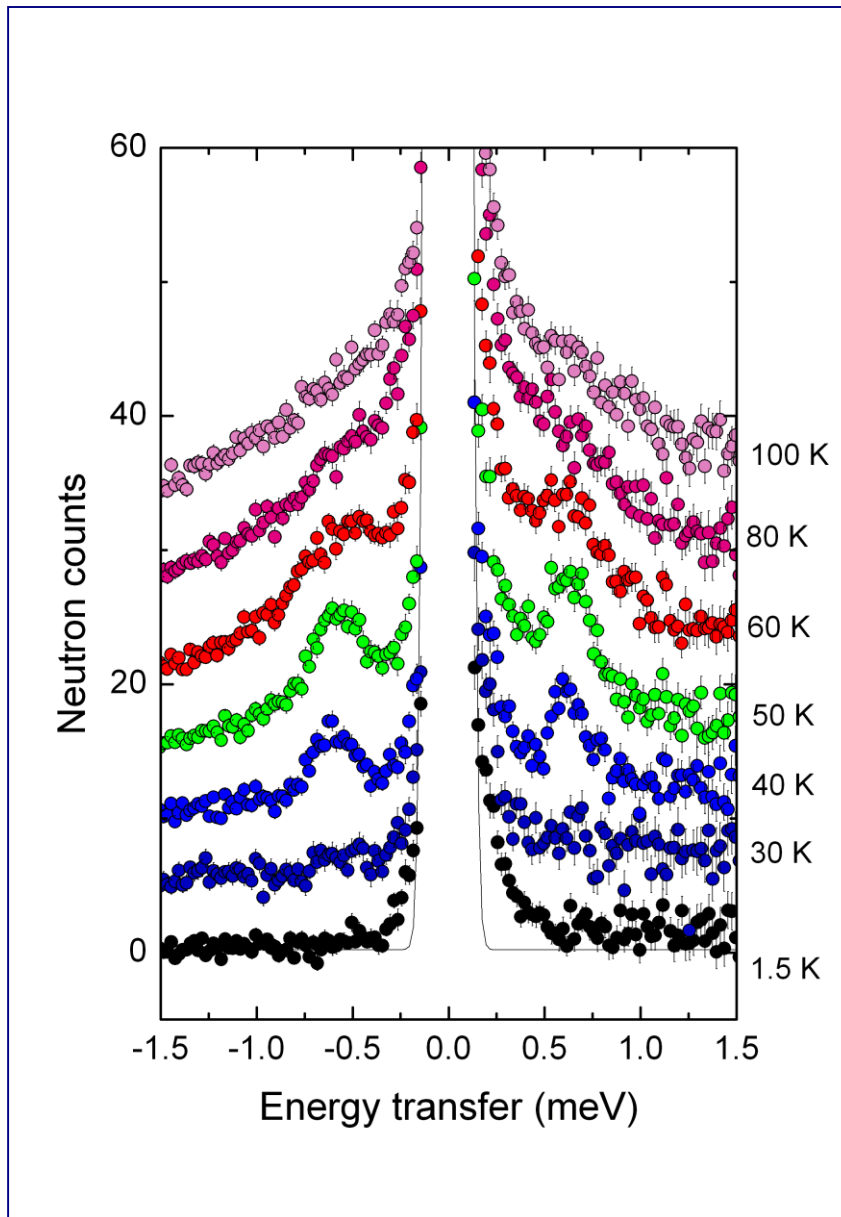
выше $T_{\text{me-insulator}} 550 \text{ K}$

$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{IS}} = 0.56 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Co}^{3+})_{\text{HS}} = 0.61 \text{ \AA}$$

Неупругое нейтронное рассеяние (INS)



LaCoO_3

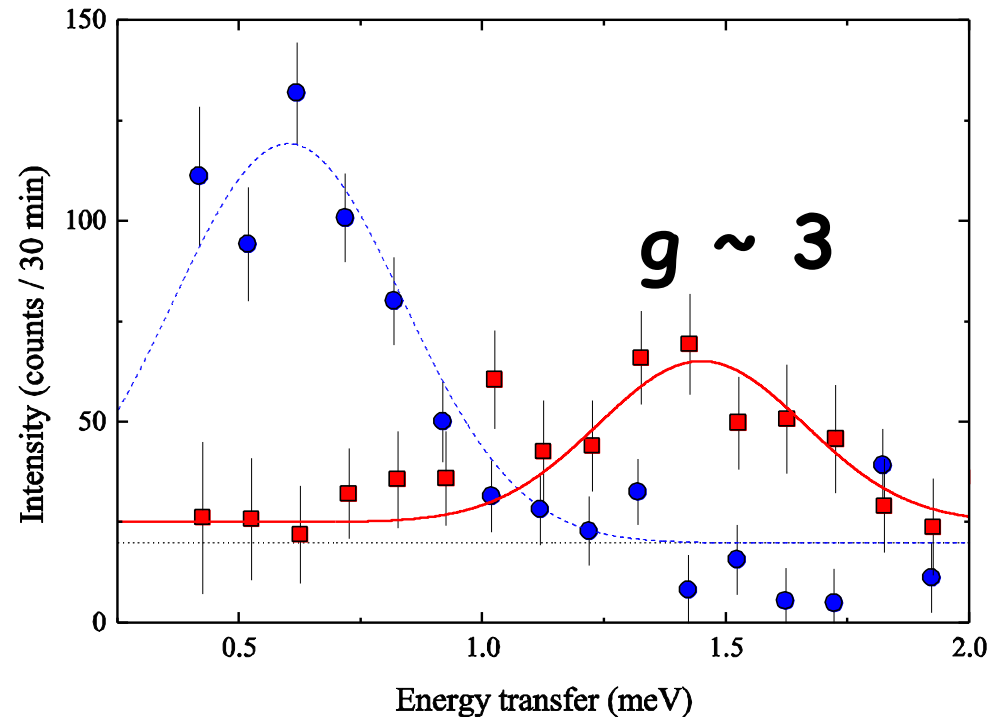
Temperature evolution of the
INS profile.

Intermediate vs high spin state

One striking difference between these scenarios: this is the predicted g -factor.

The **HS** state with a small distortion is a triplet with a g -factor of about **3.5**, whereas the **IS** with strong distortion has g -factor of about **2.0**.

A.Abragam and B.Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon press, Oxford, 1970



The magnetic inelastic scattering from LaCoO_3 at $T = 50$ K in 0 T (circles) and 6 T (boxes) applied field.

Thus we conclude that the spin-state transition in LaCoO_3 is that from the low- to the high-spin state.

Экспериментальные спектры XMCD и XANES на K -крае кобальта (глубина проникновения пучка ~ 5 мкм) в поле 17 Тесла по полному выходу флюоресценции на монокристалле LaCoO_3

На K -крае Co из правил отбора определяется только **орбитальный магнитный момент**

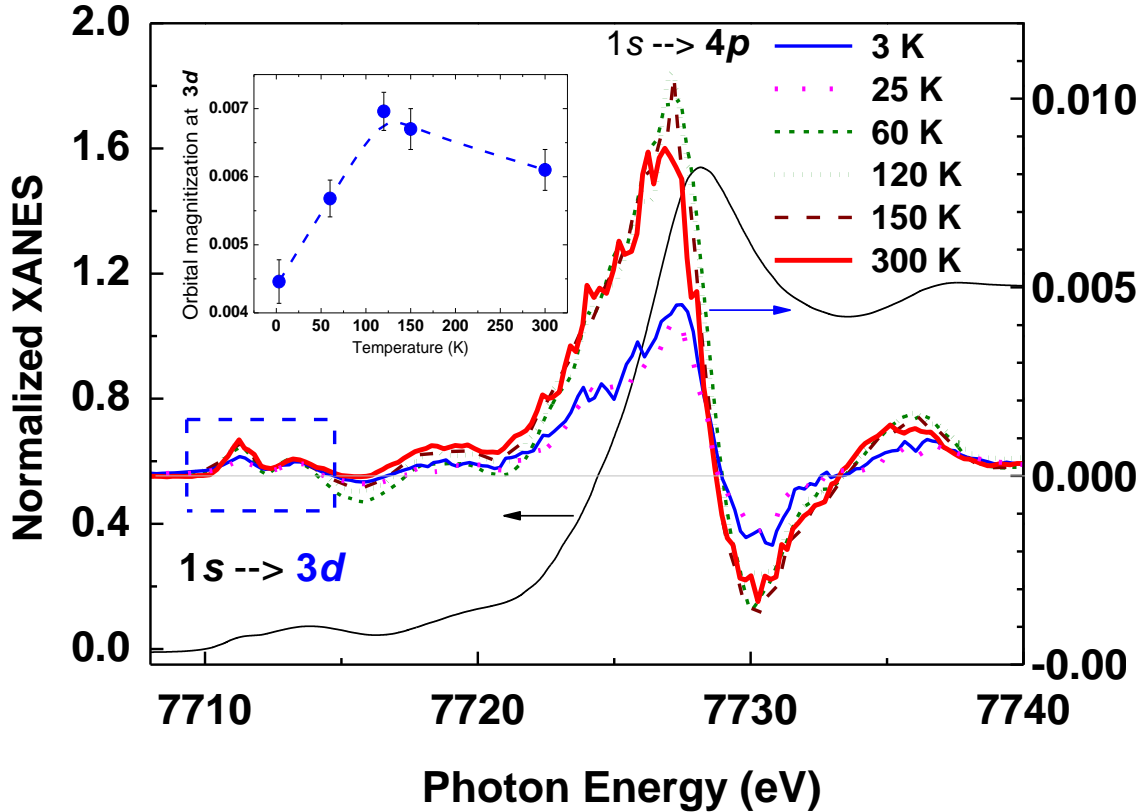
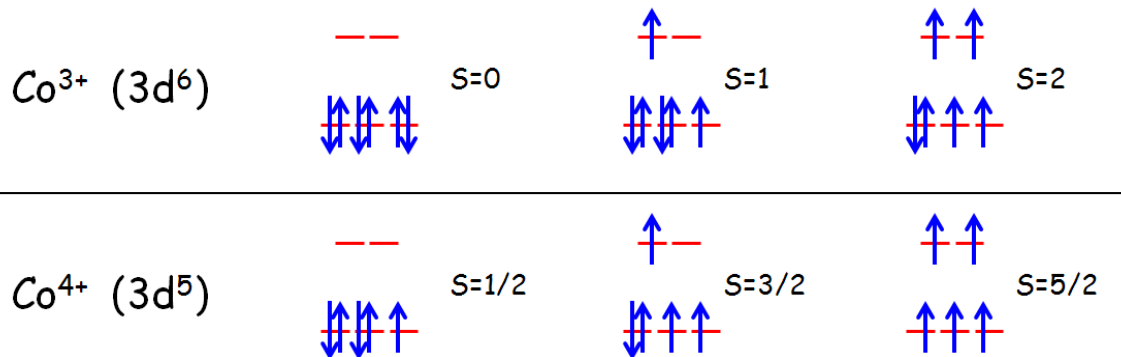
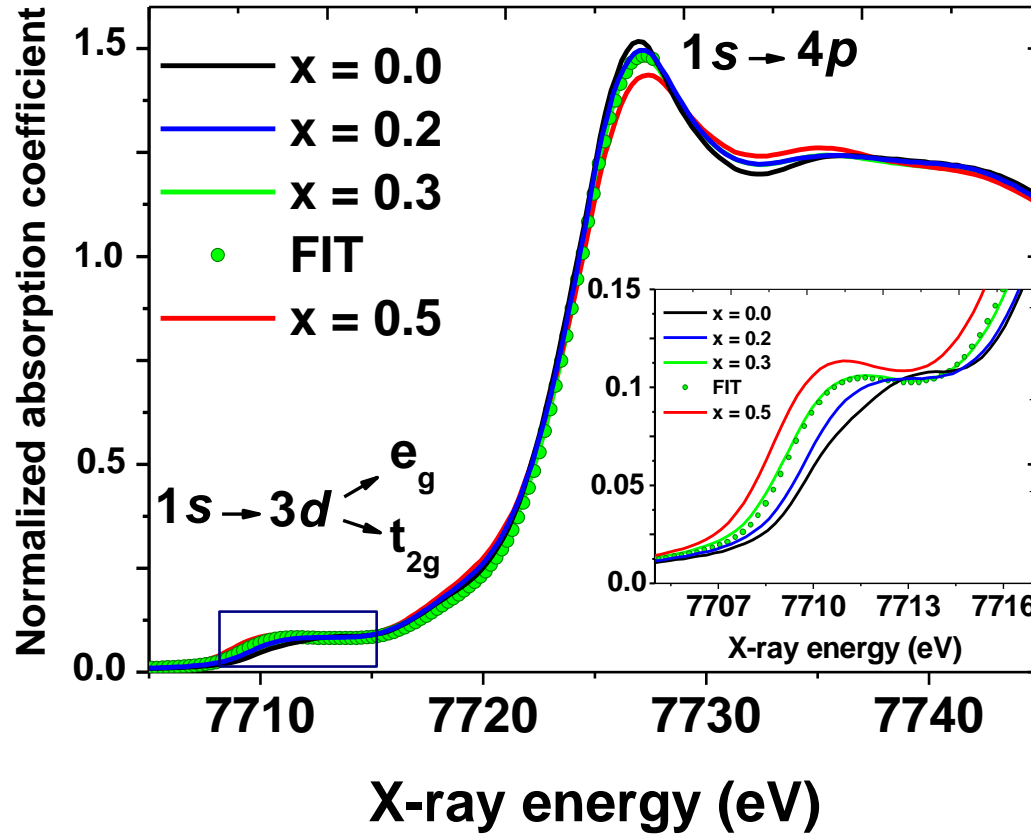


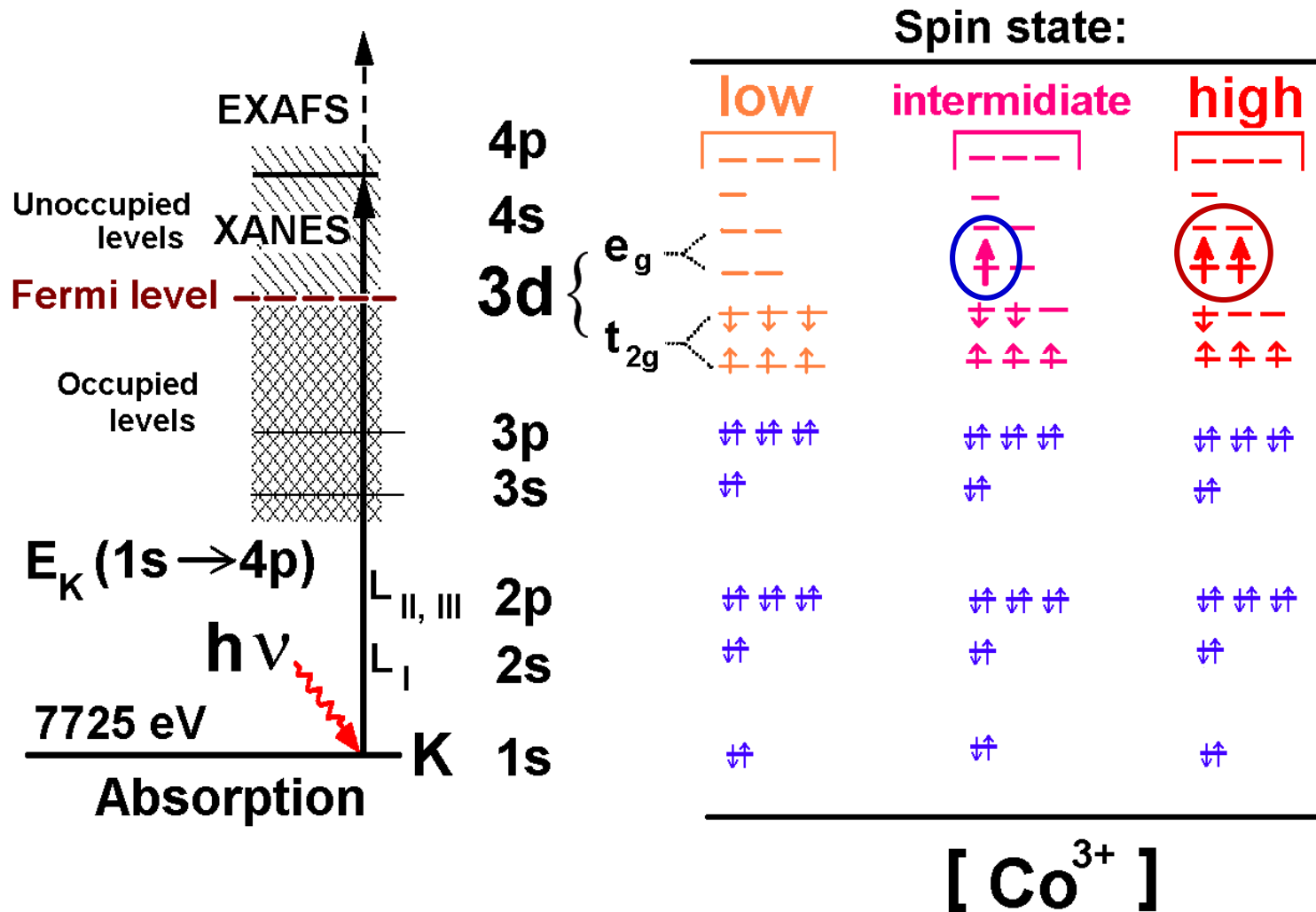
TABLE I. Orbital M_{orb} and spin M_{spin} magnetic moment of the Co atom in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (in units of μ_B/Co) and the ratio $M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}$ according to the ionic model (Refs. 25 and 29).

Spin state	x	M_{orb}	M_{spin}	$M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}$
LS	0 (Co^{3+})	0	0	
	1 (Co^{4+})	0.859	0.384	2.236
IS	0 (Co^{3+})	$\cong 1$	~ 2	$\cong 0.5$
	1 (Co^{4+})	$\cong 1$	~ 3	$\cong 0.33$
HS	0 (Co^{3+})	0.711	3.3	0.215
	1 (Co^{4+})	0.01	4.96	

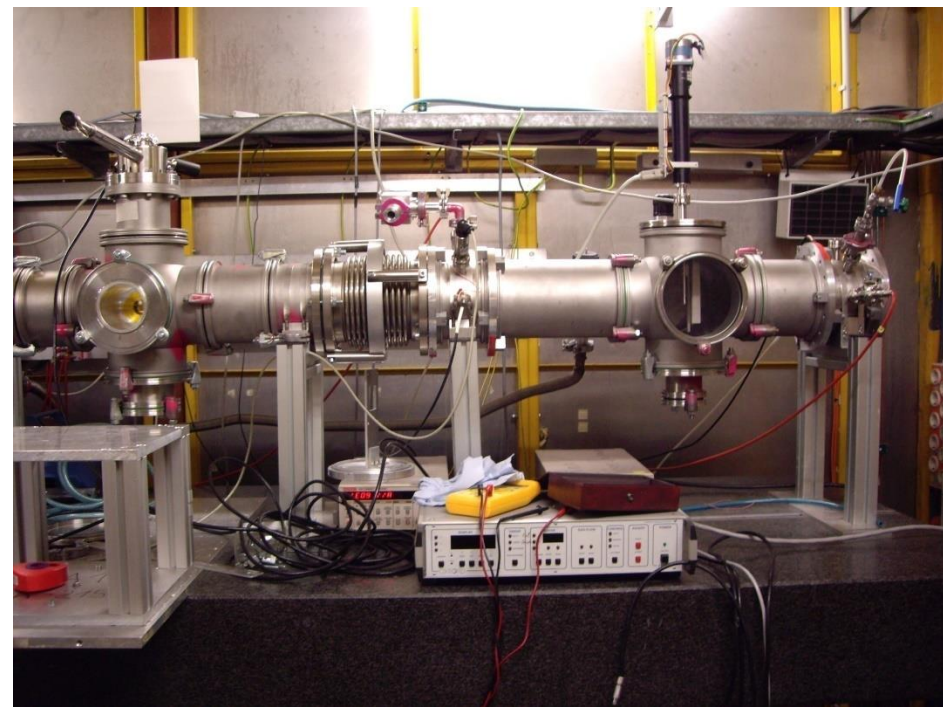
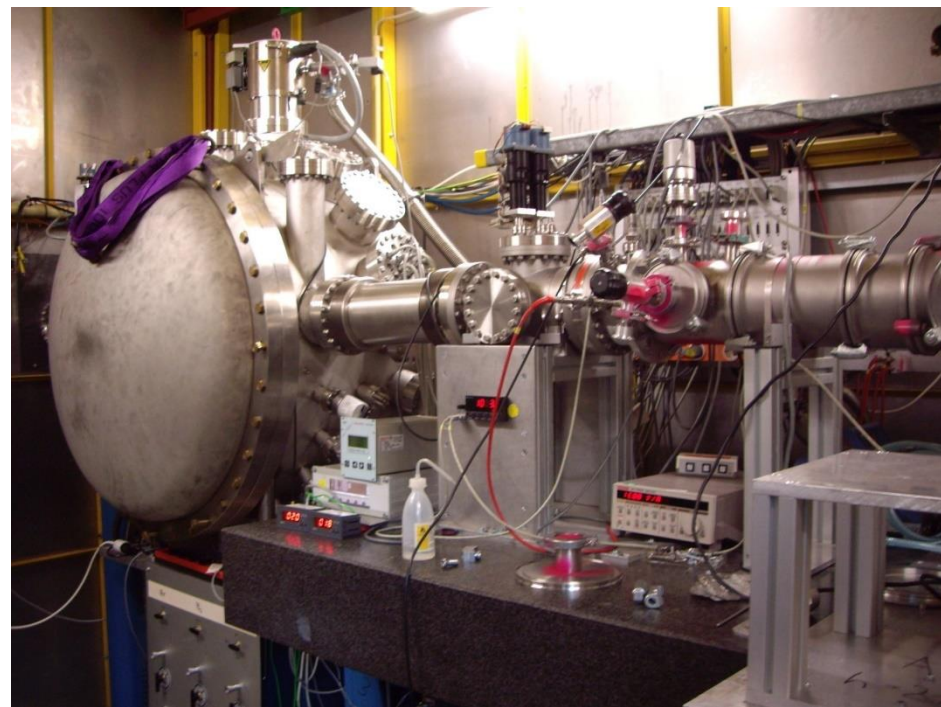
Околопороговая структура рентгеновского спектра поглощения на K -крае кобальта в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ при 290 К



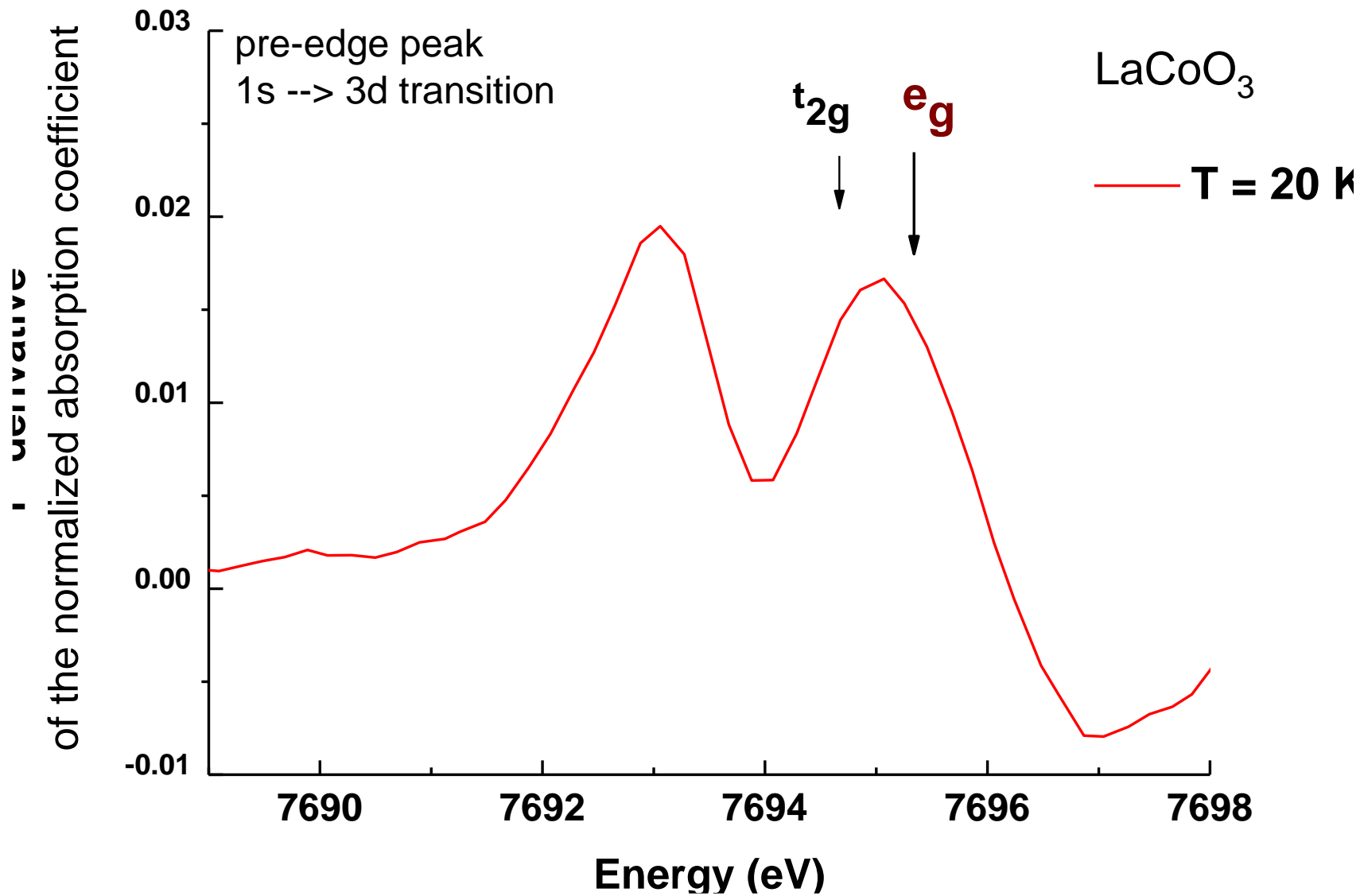
Процесс поглощения рентгеновского фотона и возможные спиновые состояния в составе LaCoO_3



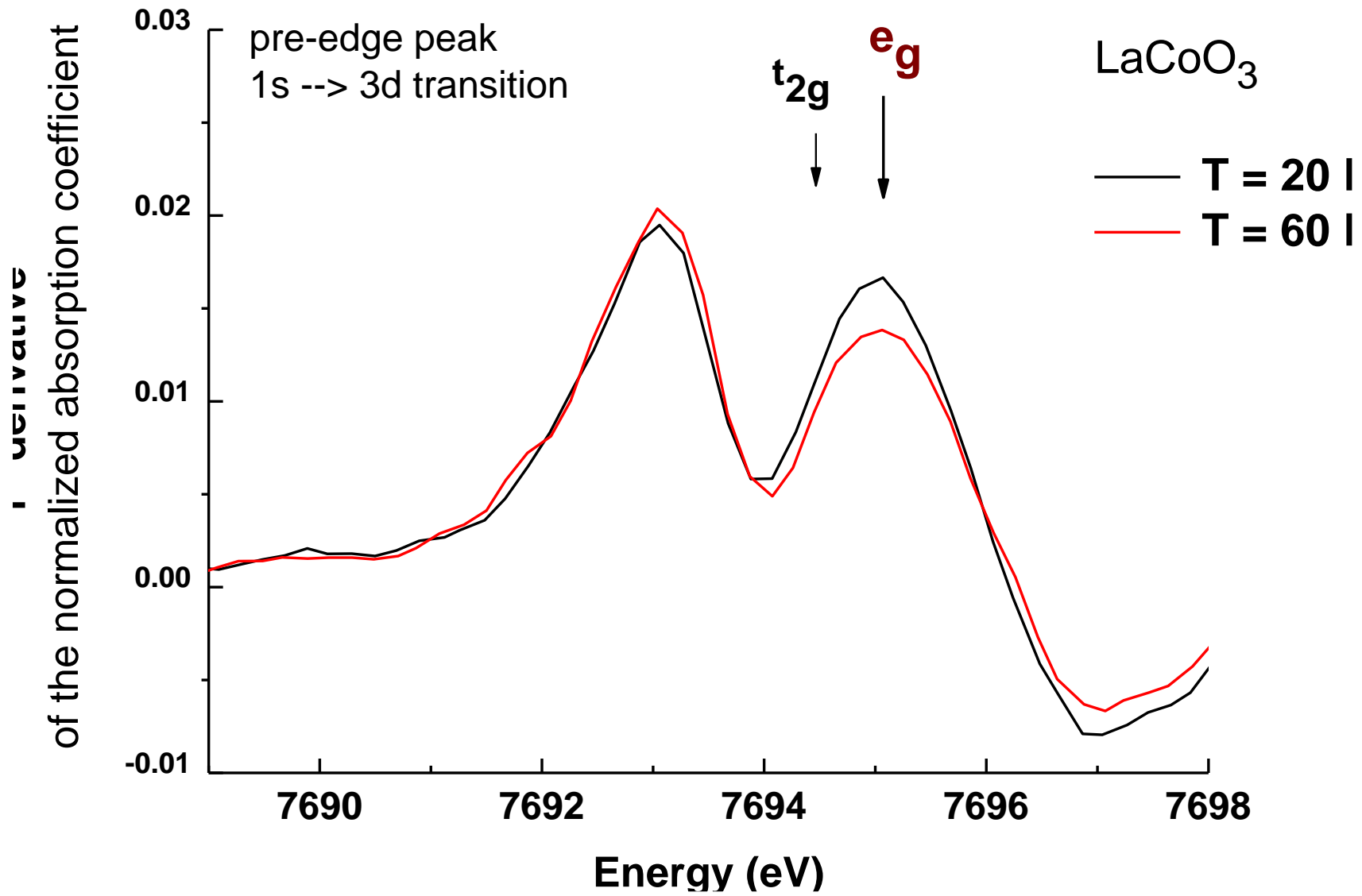
A1 beamline (HASYLAB, DESY)



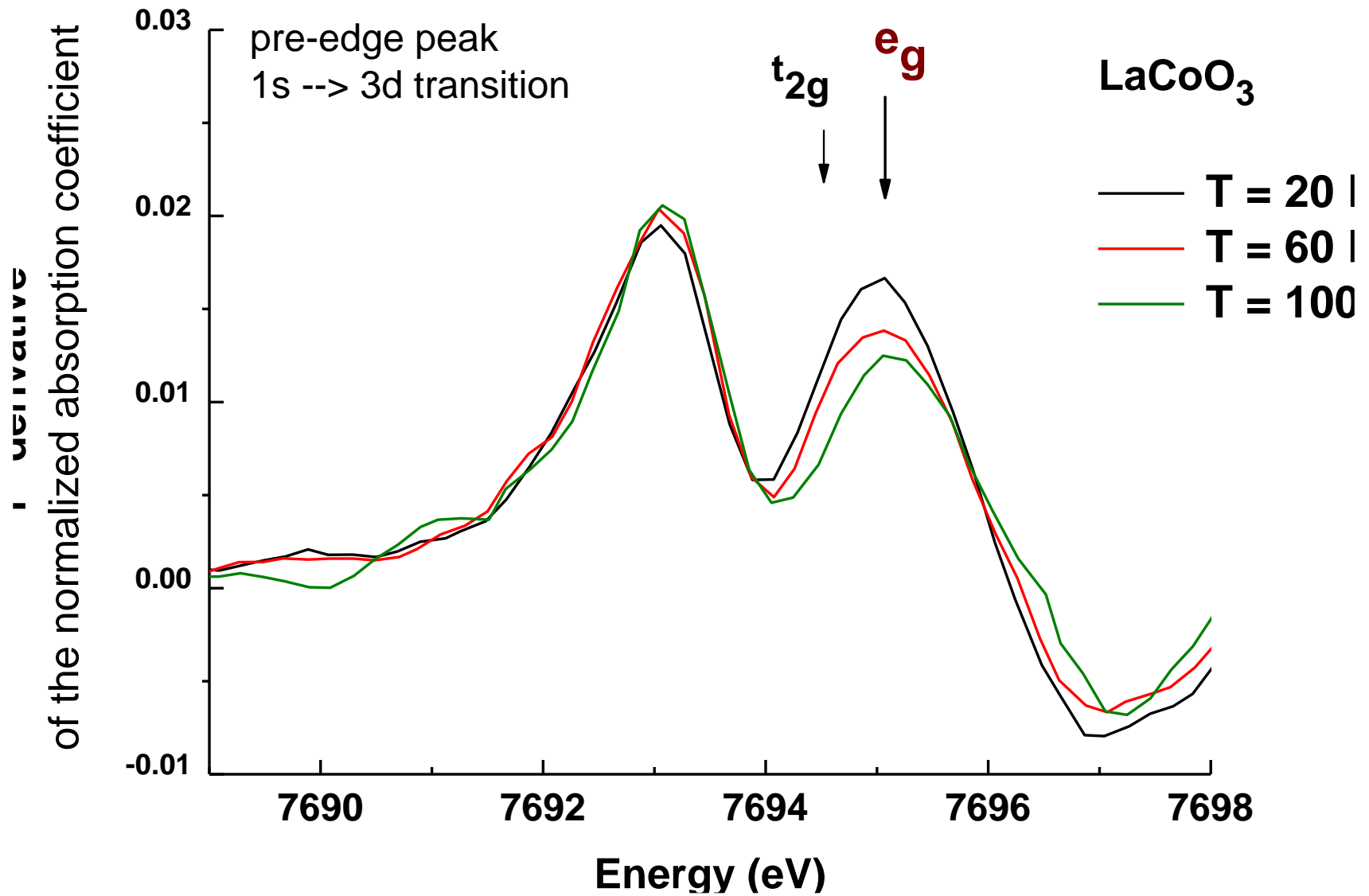
XANES Analysis: Normalized and Curve fitting



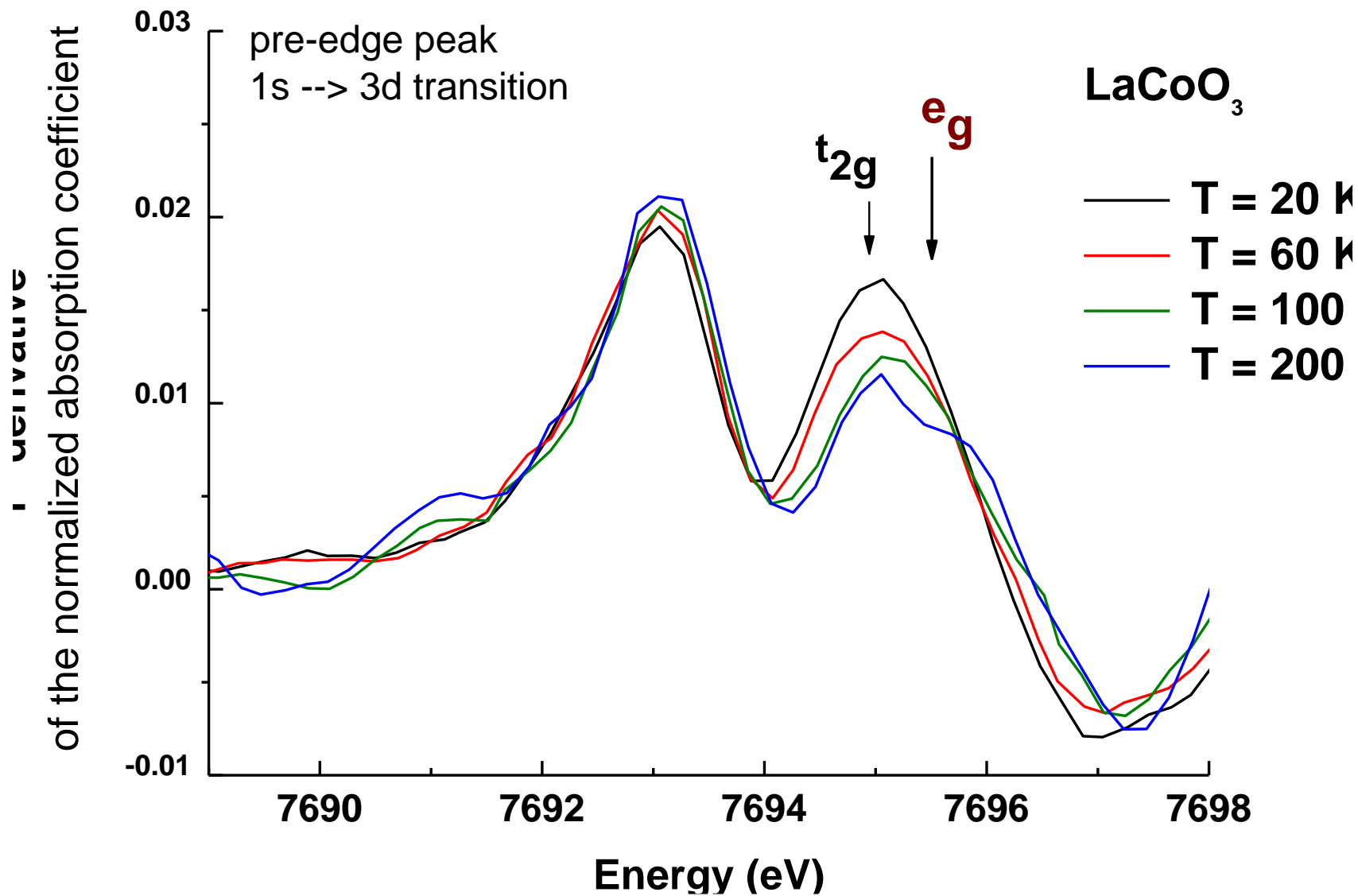
XANES Analysis: Normalized and Curve fitting



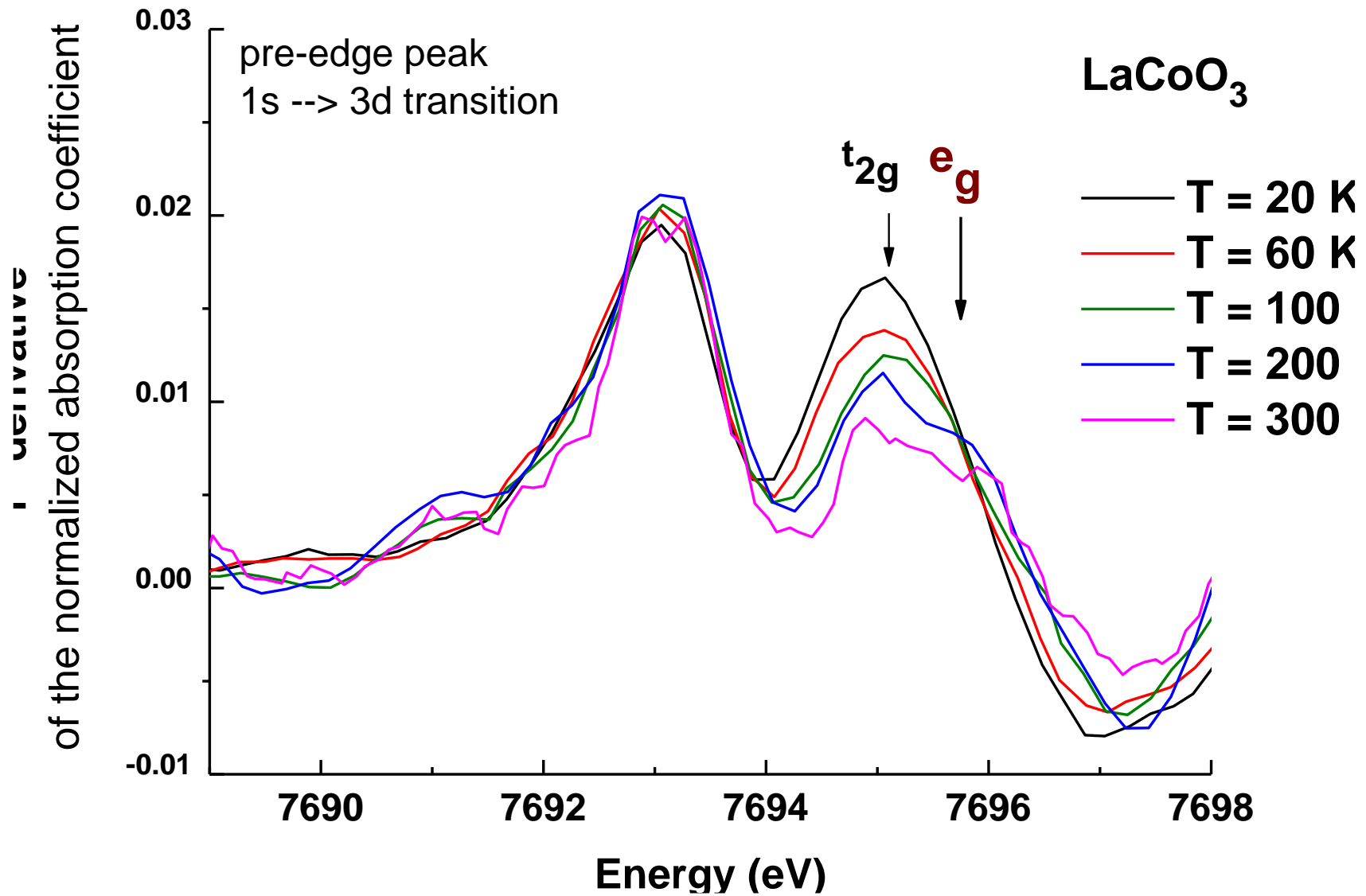
XANES Analysis: Normalized and Curve fitting



XANES Analysis: Normalized and Curve fitting

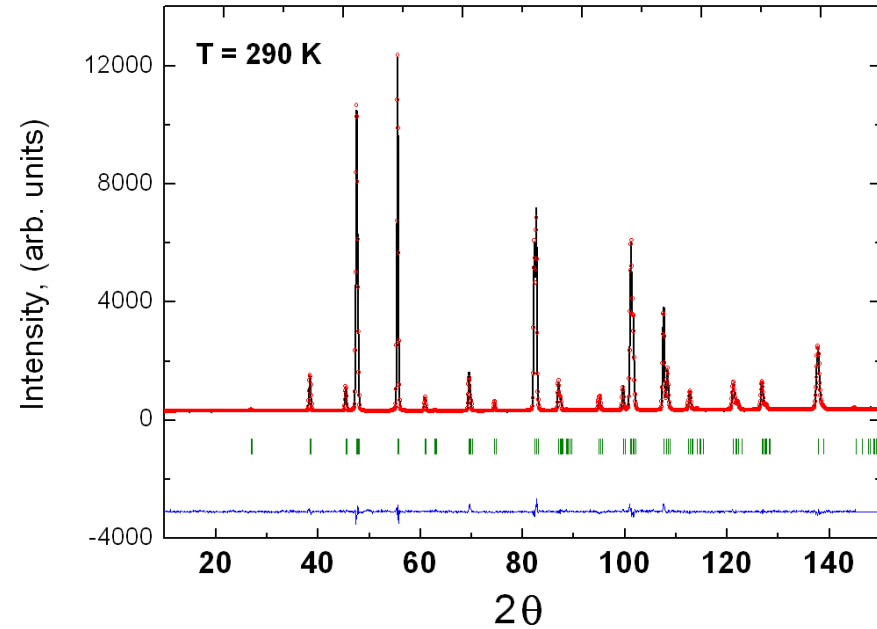
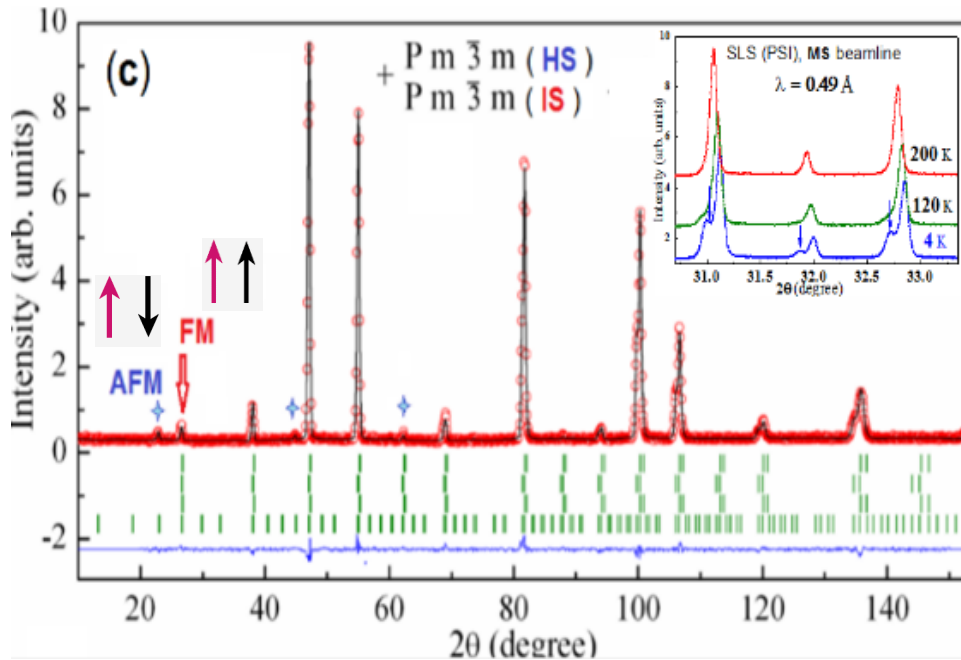


XANES Analysis: Normalized and Curve fitting



Результаты нейтрон-дифракционных исследований метастабильного $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$

Обработка дифрактограмм методом Ритвельда

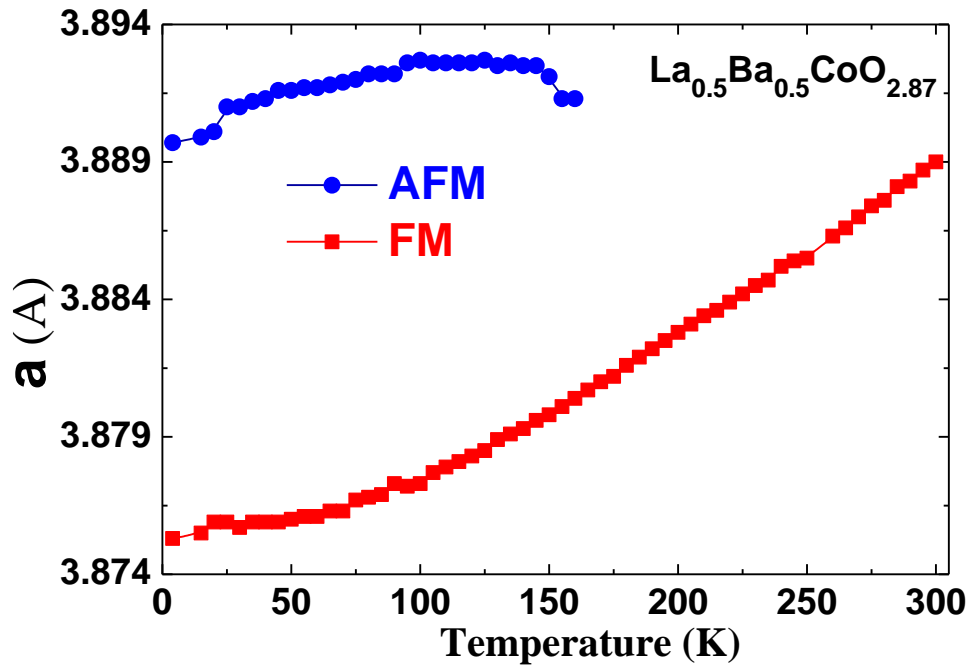


Наблюдаемые и **вычисленные** дифрактограммы показаны соответственно сплошными линиями и точками

Вертикальные палочки – положение расчётных рефлексов в рамках пр. гр. $Pm\bar{3}m$

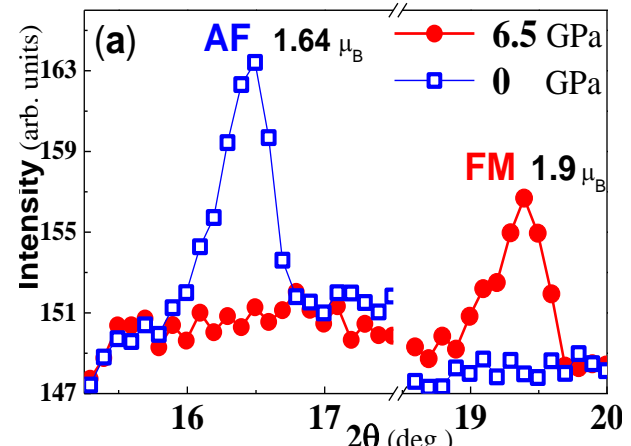
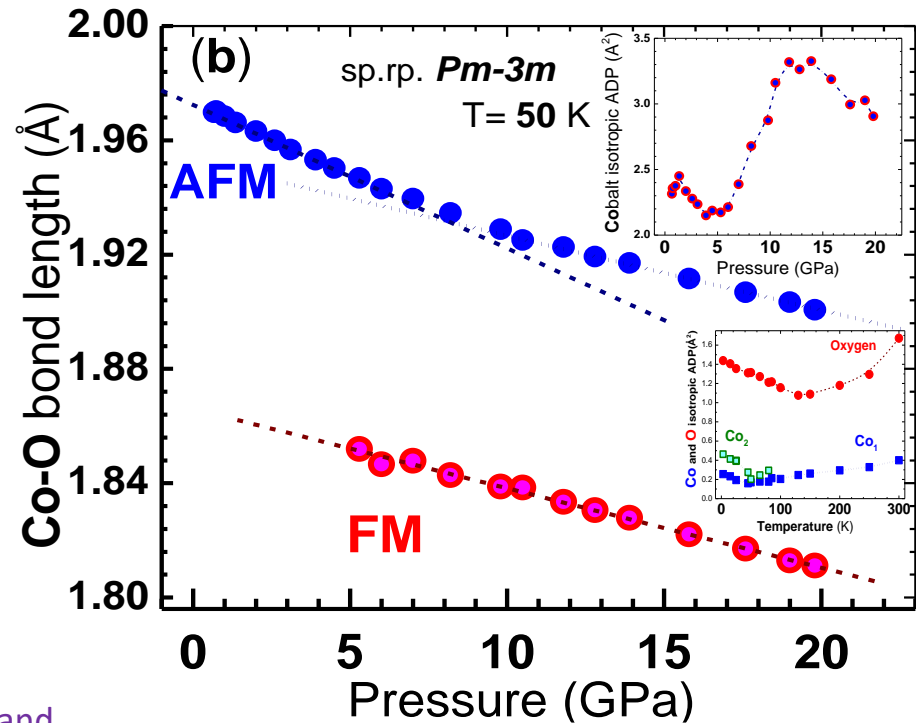
Кривая внизу показывает разницу между вычисленными и экспериментальными дифрактограммами

Структурные результаты синхротрон/нейтрон-дифракционных исследований $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$ в широкой области температур и давлений

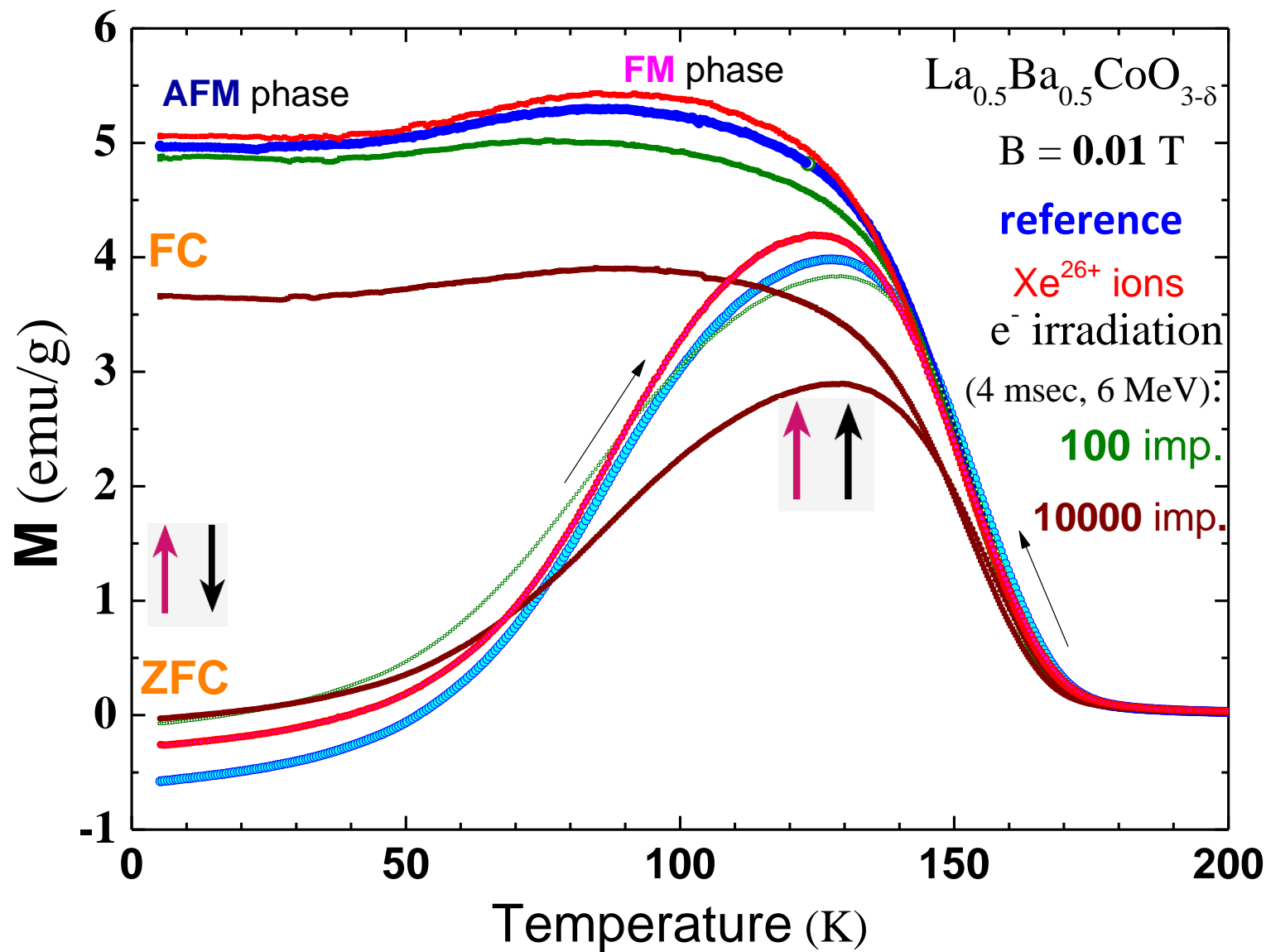


I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, and D. Tobbens. *Pressure induced antiferromagnet-ferromagnet transition in $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ cobaltite*, *Eur. Phys. J. B* (2013) 86: 435

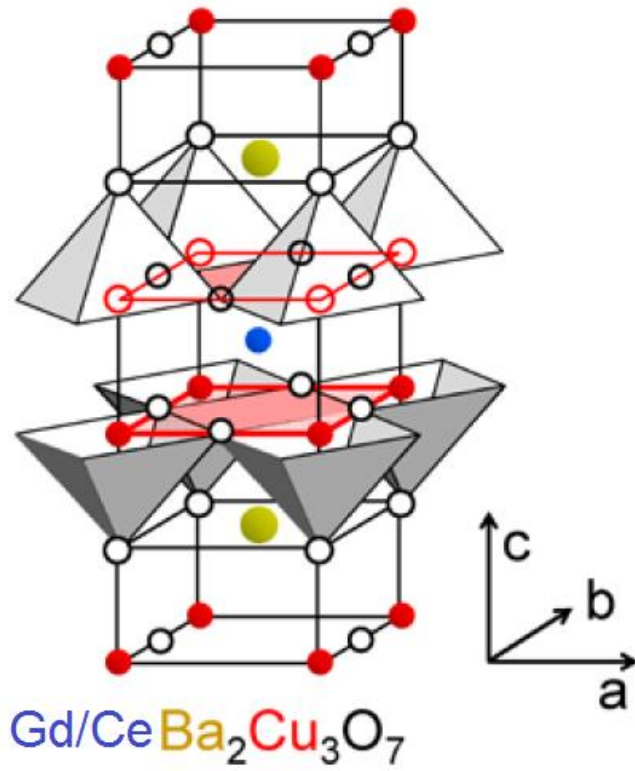
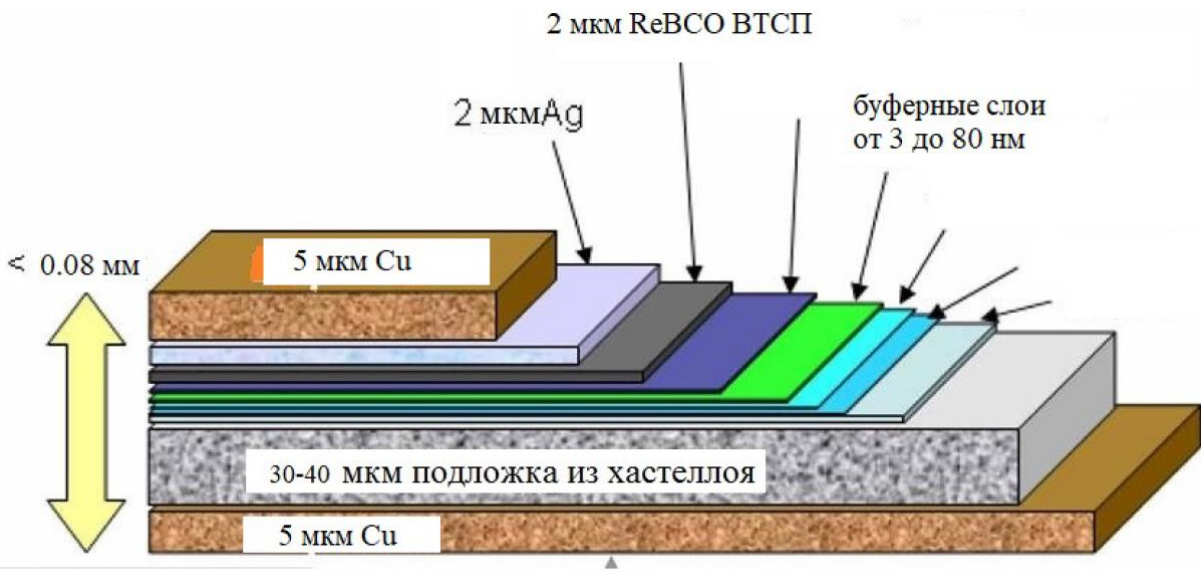
M. Feygenson, M. Hanfland, F. Porcher, S. Savvin, V. Sikolenko, et al., *Pressure-induced structural and magnetic phase transitions in $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CoO}_{2.9}$ studied with scattering methods and first-principle calculations* *Phys. Rev. B* 104, 144107 (2021).



Магнитные свойства облучённого $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$



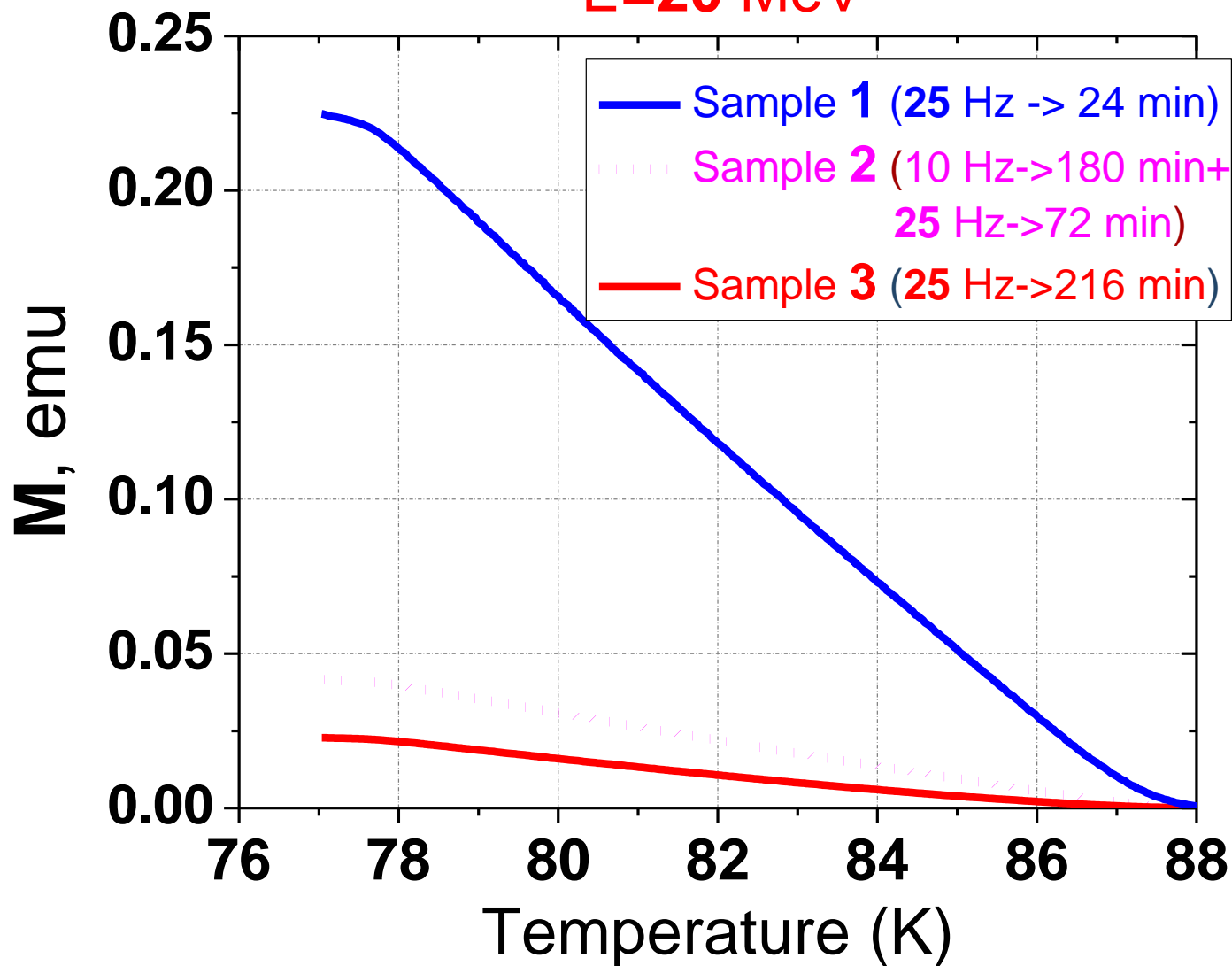
Кристаллическая структура ВТСП лент



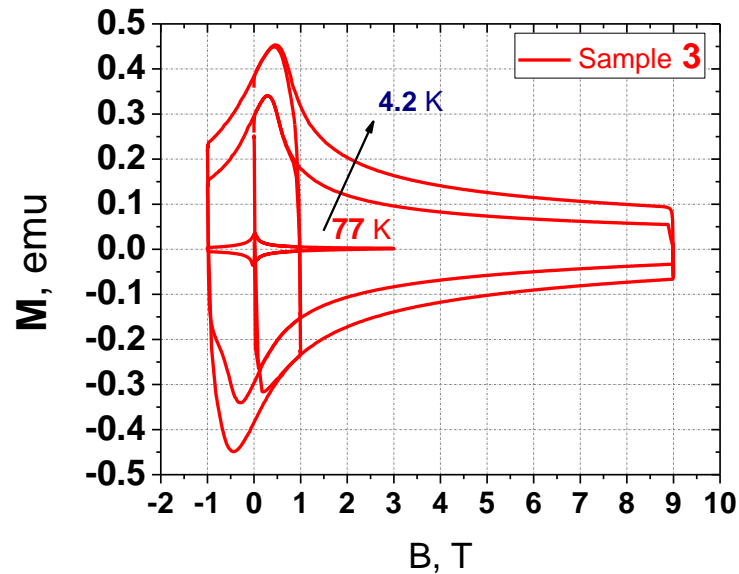
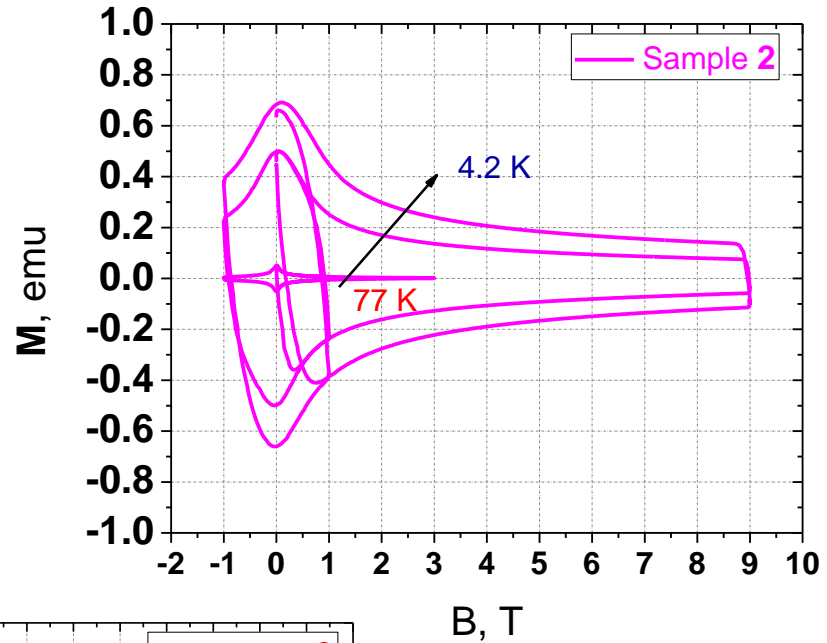
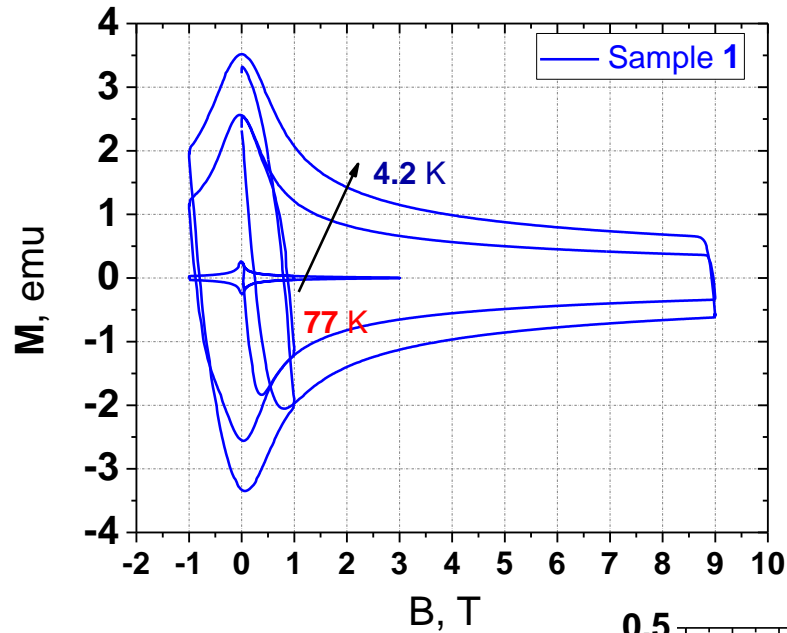
Орторомбическая sp.gr. Rm (47)

Магнитные свойства облучённых ВТСП лент на LINAC 200

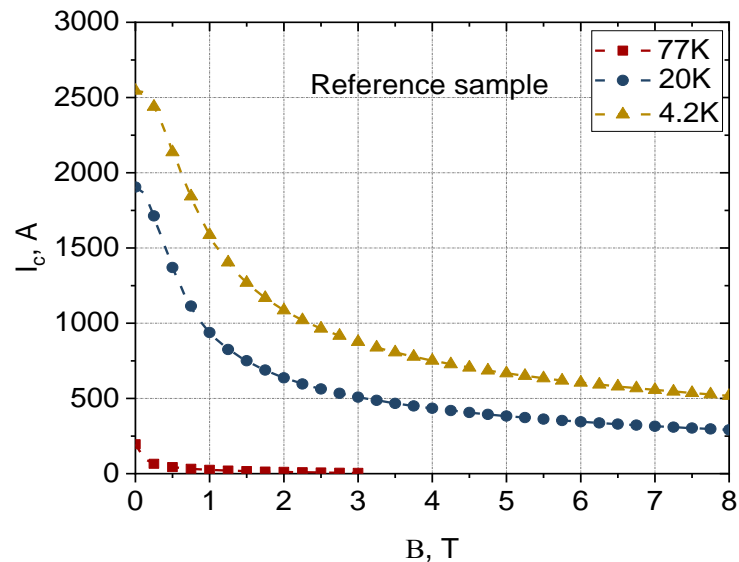
E=20 MeV



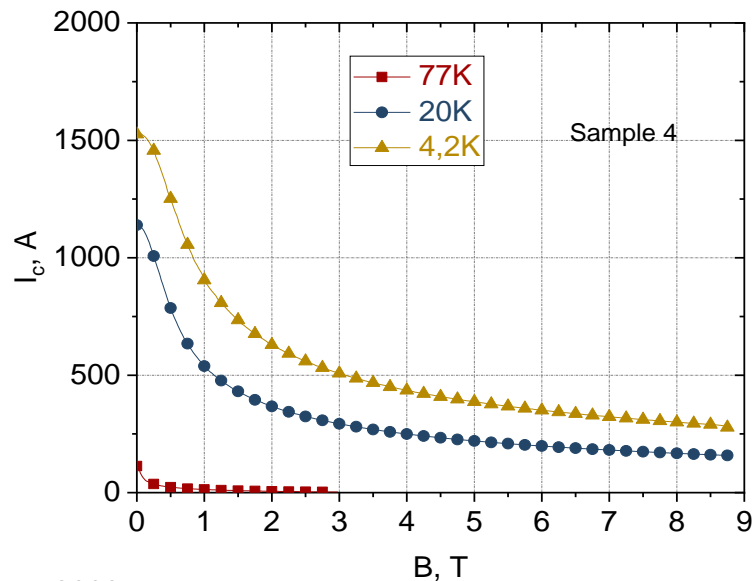
Кривые намагниченности от поля облучённых ВТСТТ лент на LINAC 200



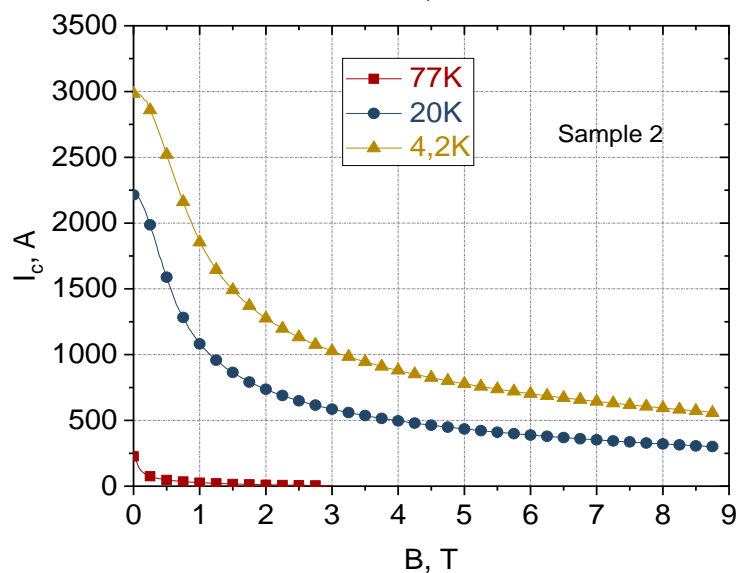
Критические токи облучённых ВТСП лент на LINAC 200



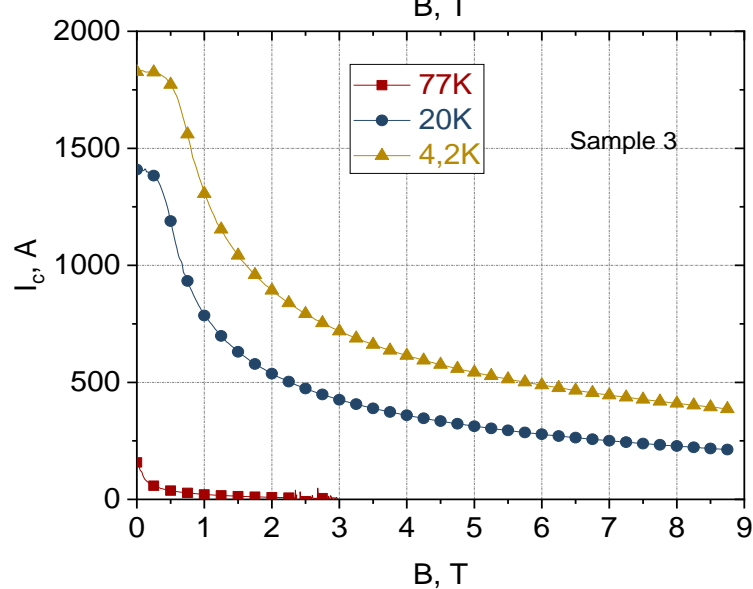
0



1

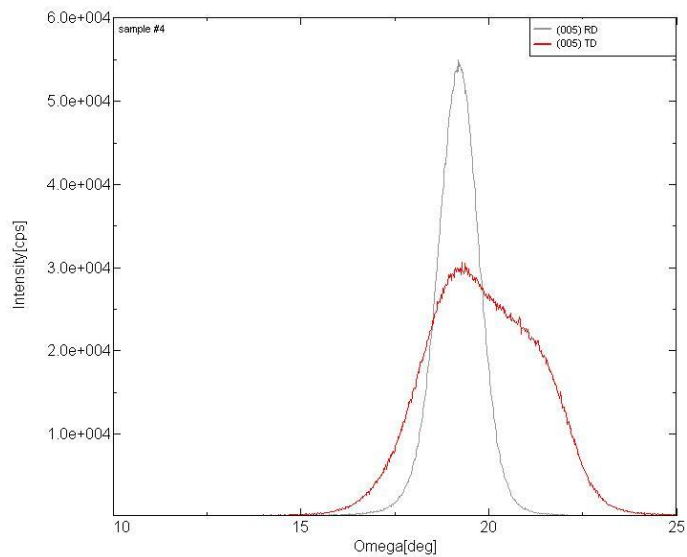


2

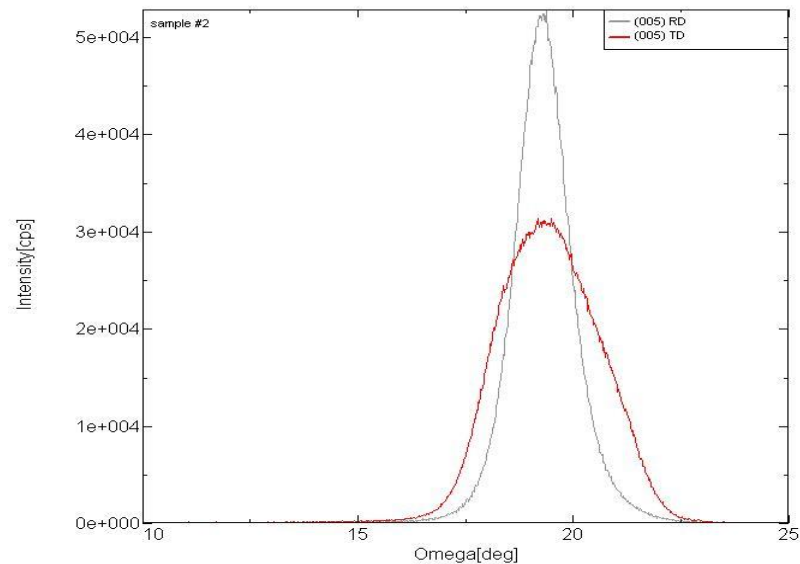


3

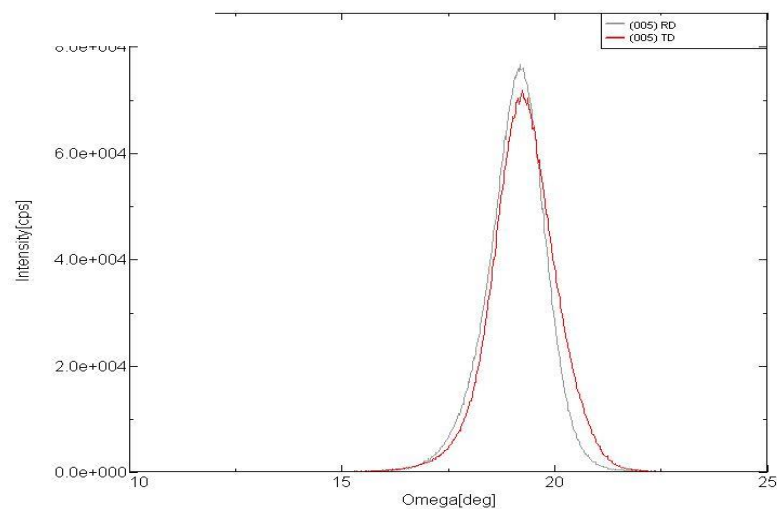
Рентген-дифракционный рефлекс ВТСТП ленты, облучённой тремя дозами, различающимися в 3 раза



1



2



3

Основные выводы исследования:

- Впервые проведено комплексное исследование ближнего и дальнего порядка кристаллической и электронной структуры в области спинового перехода и перехода металл-изолятор на базовом кобальтитном соединении LaCoO_3 . Методами исследования были EXAFS-спектроскопия, XMCD на K - и $L_{2,3}$ -краях кобальта, порошковая рентгеновская и монокристаллическая нейтронная дифракция высокого разрешения, а также взаимодополняющие им измерения намагниченности.
- На основе EXAFS и рентген-дифракционных данных установлены закономерности температурного поведения Co-O расстояния и факторов Дебая-Валлера для кобальта, кислорода и Co-O связи. Обнаруженный эффект уменьшения EXAFS Co-O расстояния по сравнению с дифракционным и рост корреляционной функции (DCF) с температурой указывает на постепенный переход из **высоко**-спинового в сильно-гибридизованное **промежуточно**-спиновое состояние ($\Delta_0 \geq P$). В XANES спектре смещение e_g и t_{2g} уровней в высокоэнергетическую область также подтверждает этот вывод. Дополнительным подтверждением вышеупомянутого вывода является наличие перегибов изотропного теплового параметра кобальта ниже 50 К и 550 К, а также напряженных состояний, полученных из порошковой рентгеновской дифракции высокого разрешения. Подобное разупорядочение могло возникнуть только из-за присутствия смеси **низко**- или **промежуточно**- и **высоко**-спиновых вкладов, характеризующихся существенно-разными, ионными радиусами кобальта по сравнению с **низко**- и **промежуточным** Нелинейный характер полевых зависимостей от 5 К до 25 К также указывает на присутствие высоко-спиновых состояний в диамагнитной низко-спиновой матрице.
- Ненулевой орбитальный магнитный момент Co^{3+} при 3-25 К и незначительный его рост на K -крае кобальта и $L_{2,3}$ -краях кобальта в районе спинового перехода в рамках ионной модели соответствует смеси высоко- и промежуточно-спиновых состояний кобальта.
- Сравнивая наши и ранее опубликованные литературные данные с использованием различных экспериментальных методов можно предположить, что поверхностный высоко-спиновый слой ионов Co^{3+} является первым этапом спинового перехода, и равновесная концентрация высоко-спиновых состояний намного ниже, чем промежуточно-спиновых. Предполагается, что спиновый переход на первой стадии ведет к смеси **высоко**- и **низко**-спиновых состояний, которая затем трансформируется в сильно-гибридизованное **промежуточно**-спиновое состояние, а выше температуры перехода металл-изолятор ~ 550 К в смесь **промежуточно**- и **высоко**-спиновые состояния.

Совместные публикации:

1. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, A.V. Nikitin, L.S. Lobanovsky, A.M. Balagurov, V. Sikolenko, V. Efimov, and D.V. Sheptyakov. Very large magnetoresistance and spin state transition in Ba doped cobaltites. // J. Appl. Phys., **113**, № 5, 053909-053916 (2013).
2. V. Sikolenko, V.V. Efimov, D. Többens, C. Ritter, M.V. Bushinsky, I.O. Troyanchuk. Pressure effects on oxygen-deficit Ba-substituted cobaltites. // Pow. Diffrac., **28**, pp.S126-S132 (2013).
3. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin. Electromechanical and magnetic properties of BiFeO₃ – LaFeO₃ – CaTiO₃ ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary. // J. Appl. Phys., **113**, №18, 187218-187223 (2013).
4. V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, D M Többens, V. Sikolenko, J.A. Paixão. Composition- and temperature-driven structural transitions in Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ multiferroics: a neutron diffraction study // J. Phys.: Condens. Matter, **25**, №13, 135902 (2013).
5. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, A.N. Chobot, C. Ritter, V. Efimov, V. Sikolenko, A.L. Kholkin. Magnetic and structural phase transitions in La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (0<δ≤0.3) cobaltites. // J. Phys.: Cond. Matter., **25**, 316004 (2013).
6. V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, J.A. Paixão Weak ferromagnetic polar phase in the BiFe_{1-x}Ti_xO₃ multiferroics // J. Mater. Sci., **48**, №.10, 3852-3856 (2013).
7. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin. Evolution of crystal structure and ferroic properties of La-doped BiFeO₃ ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary. // J. Alloys Compd. **555**, 101-107 (2013).
8. I.O. Troyanchuk, M. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, D. Többens. Pressure induced antiferromagnet-ferromagnet transition in La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8} cobaltite. // Eur. Phys. J. B86, 435 (2013).
9. В.В. Сиколенко, В.В. Ефимов, S. Schorr, C. Ritter, И.О. Троянчук. Нейтронографические исследования структуры замещенных сложных оксидов кобальта. // ФТТ. Том 56, вып. 1, с. 82-85 (2014).
10. Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Г.М. Чобот, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, М. Товар. Магнитные и пьезоэлектрические свойства системы Bi_{1-x}La_xFe O₃ вблизи перехода из полярной в антиполярную фазу. // ФТТ. Т. 56, вып. 4, с. 673-678 (2014).
11. Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, Е. Ефимова, М.В. Силибин, Г.М. Чобот, Е. Willinger. Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов Bi_{1-x}Pr_xFeO₃. // ФТТ. Т. 56, вып. 11, с. 2191-2196 (2014).
12. И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, О.С. Мантыцкая, Н.В. Терешко, Г.М. Чобот, Е.А. Ефимова, С.Н. Пастушок. Магнитные взаимодействия между ионами марганца и кобальта в оксидах со структурой перовскита. // Доклады НАН Беларуси. Т. 58, №3, с. 32-36 (2014).
13. О Troyanchuk, D Karpinsky, V Efimov, V Sikolenko, O Prokhnenko Ferromagnetic interactions in Mn³⁺ based perovskites. // J. Phys.: Condens. Matter. Vol. 26, №39, 396002 (2014).
14. D. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, V. Efimov, E. Efimova, A. Salak, A. Kholkin. Phase coexistence in Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ ceramics. // J. Mat. Science. Vol. 49, Is. 20, pp. 6937-6943 (2014).
15. D. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, E. Efimova, V. Ye.Shur, and A. Kholkin. Temperature and Composition-Induced Structural Transitions in Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO₃ Ceramics. // J. Am. Ceram. Soc. Vol. 79, №8, 2631 (2014).
16. И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, Н.В. Терешко, В.М. Добрянский, В. Сиколенко, D.M. Többens. Магнитные свойства манганитов, легированных ионами галлия, железа и хрома. // ЖЭТФ. Том 147, вып.5, с. 970-975 (2015).
17. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, N.V. Volkov, D.M. Többens, C. Ritter, B. Raveau. Ferromagnetism in single-valent manganites. // J. of All. and Comp. Vol. 619, pp. 719-725 (2015).
18. И.О. Троянчук, Н. Волков, В. Сиколенко, В. Ефимов, К. Риттер. Роль сверхобменных взаимодействий в ферромагнетизме манганитов. // ЖЭТФ. Том 147, вып. 1, с. 112-118 (2015).
19. И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, Д.В. Карпинский, В.В. Сиколенко, М. Frontzek, В.В. Ефимов. Магнитное упорядочение в Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O₃ (Ln=La,Nb,Sm,Eu). // ФТТ. Том 57, №6, с. 1112-1116 (2015).
20. V. Sikolenko, I. Troyanchuk, M. Bushinsky, V.Efimov, L. Keller, D. Sheptyakov, J.S. White, S. Schorr. High pressure induced spin state crossover in Sr₂CaYCo₄O_{10.5}. // J. Phys.: Condens. Matter. Vol. 27, 4. p.046005 (2015).
21. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V. Efimov, C. Ritter and V. Sikolenko. Ferromagnetic ordering in La_{0.7}Sr_{0.3}Mn³⁺_{0.85}Nb⁵⁺_{0.15}O₃ MANGANITE. // Powder Diffraction. 30 (S1), S 97-100 (2015).
22. D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, N.V. Pushkarev, A. Dziaugys, V. Sikolenko, V. Efimov, A. L. Kholkin. Evolution of electromechanical properties of Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ solid solutions across the rhombohedral-orthorhombic phase boundary: role of covalency. // J. of Alloys and Com. 638, pp.429-434 (2015).
23. А.В. Руткаускас, Д.П. Козленко, И.О. Троянчук, С.Е. Кичанов, Е.В. Лукин, Б.Н. Савенко. Подавление антиферромагнитного состояния в кобальтите La_{0.82}Ba_{0.18}CoO₃ при высоком давлении. // Письма в ЖЭТФ. Том 101, вып. 12, с. 919-924 (2015)
24. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, D.V. Karpinsky, N.V. Tereshko, V.M. Dobryansky, D.M. Többens, V. Sikolenko, V. Efimov. Magnetic interactions in La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Me_xO₃ (Me = Ga, Fe, Cr) manganites. // J. of Magn. and Magn. Materials. Vol. 394, pp. 212-216 (2015).
25. Д.В. Карпинский, И.Щ. Троянчук, М.В. Силибин, С.А. Гаврилов, М.В. Бушинский, В. Сиколенко, В. Сиренко, Д. Теббенс. Кристаллическая структура и магнитные взаимодействия в твердых растворах La_{1-2x}Sr_{2x}Mn_{1-x}Sb_xO₃ (x≤0.2). // Физика низких температур. Том 41, №12, с. 1289-1295 (2015).
26. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M.V. Silibin, S.A. Gavrillov, M.V. Bushinky, V. Sikolenko, M. Frontzek. Structure and magnetic interactions in (Sr, Sb)-doped lanthanum manganites. // Physica B: Condensed Matter. Vol. 489. P.45-50 (2016).
27. V. Efimov, A. Ignatov, I.O. Troyanchuk, V.V. Sikolenko, A. Rogalev, F. Wilhelm, E. Efimova, S.I. Tiutiunnikov, D. Karpinsky, V. Kriventsov, E. Yakimchuk, S. Molodtsov, P. Sainctavit and D. Prabhakaran. // Co K-edge magnetic circular dichroism across the spin state transition in LaCoO₃ single crystal. Journal of Physics: Conference Series. Vol. 712. P. 012111 (2016).
28. V.V. Sikolenko, I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, D.V. Karpinsky, V. Efimov, C. Ritter, S. Schorr, M.V. Silibin, F.R. Schilling. High pressure effects on the magnetic and crystal structure of La_{0.75}Ba_{0.25}CoO₃. // Materials Chemistry and Physics. 1-4 (2016).
29. V.V. Sikolenko, I. O. Troyanchuk, V. Efimov, E. Efimova, D. Karpinsky, S. Pascarelli, Zaharko, A. Ignatov, D. Aquilanti, A.G. Selutin, A.N. Shmakov and D. Prabhakaran. EXAFS and X-ray diffraction study of LaCoO₃ across the spin-state transition. // Journal of Physics: Conference Series. Vol. 712. P. 012118 (2016).

Благодарю за внимание!

To model and interpret the spectrum in EXAFS region, we use the **EXAFS Equation**:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

where the sum is over “shells” of atoms or “scattering paths” for the photo-electron

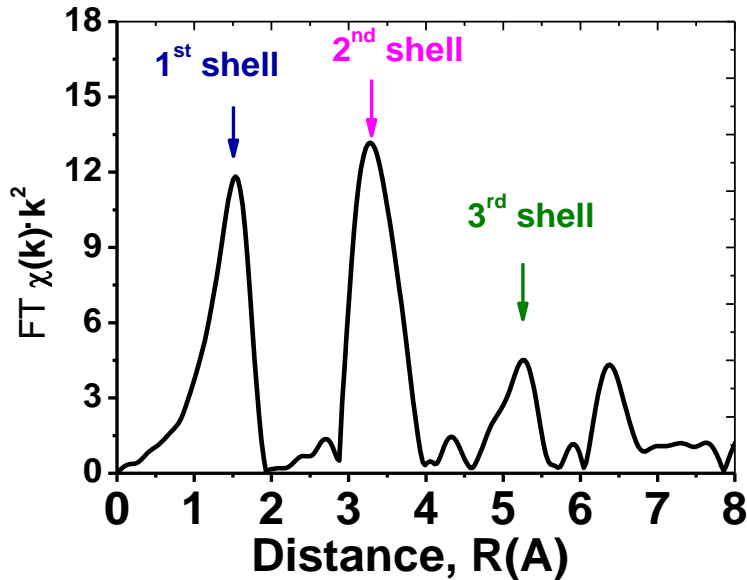
f(k) scattering amplitude

$\delta(k)$ phase-shift

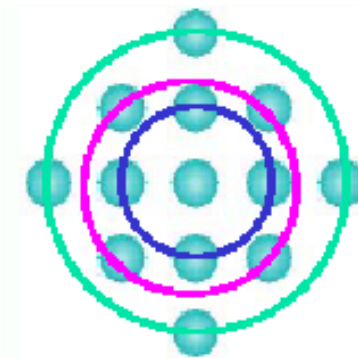
R distance to the neighboring atom

N coordination number of the neighboring atom

σ^2 mean-square disorder of neighbor distance



Fourier Transformation EXAFS $\chi(k) \cdot k^2$
converts from **k** to **R** space and is similar to an atomic radial distribution function



Фотозмиссионная электронная микроскопия

PHYSICAL REVIEW B 93, 155137 (2016)

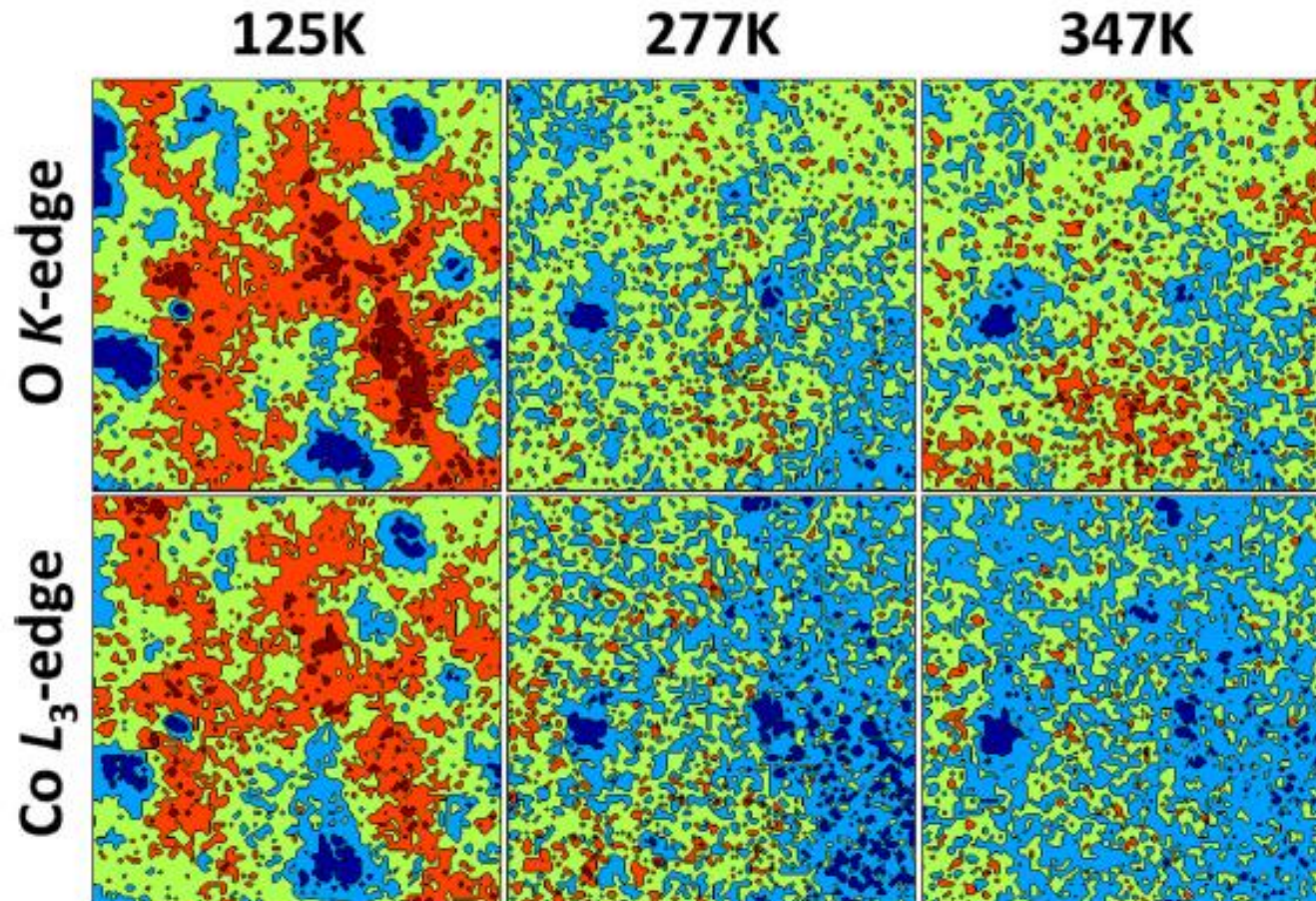


FIG. 4. Temperature evolution of resonant PEEM images ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$ fragments) at the O K edge, ~ 529 eV (top row) and Co L_3 edge, ~ 779 eV (bottom row) from the second series of measurements.

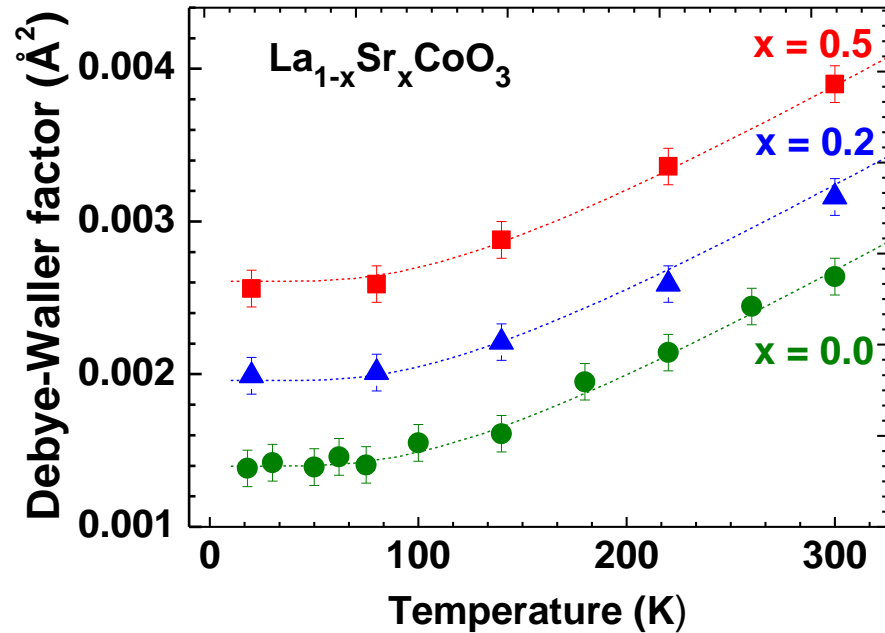
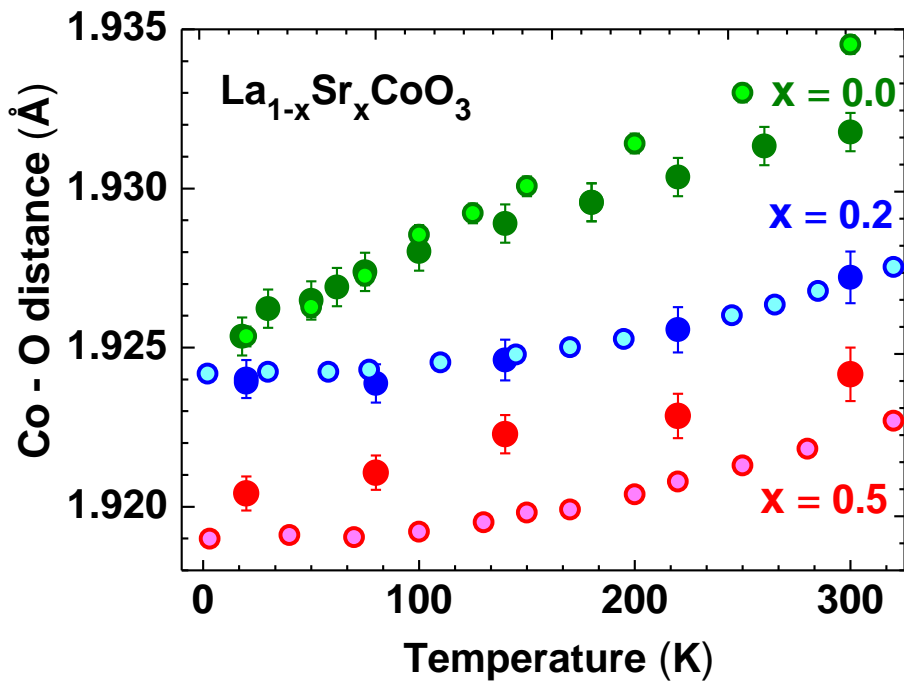
Основные выводы исследования:

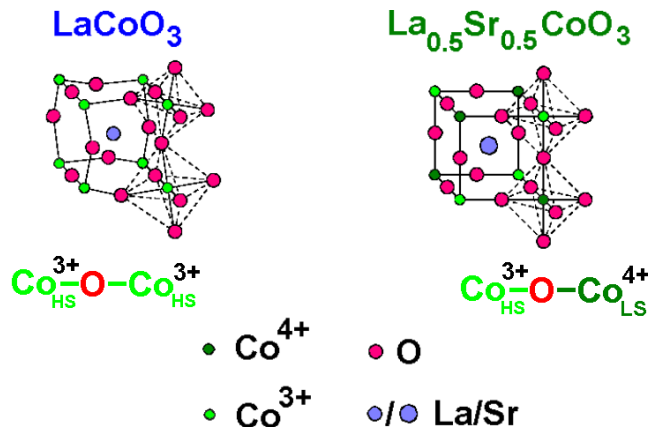
- Впервые проведено комплексное исследование ближнего и дальнего порядка кристаллической и спиновой структуры в зависимости от температуры и степени замещения в кобальтитах соединениях LaCoO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Методами исследования были EXAFS-спектроскопия, нейтронная дифракция, а также взаимодополняющие им измерения электрических и магнитотранспортных свойств.
- Получены и рассчитаны EXAFS спектры на K -крае кобальта в кобальтитах LaCoO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Установлены закономерности температурного поведения Co-O расстояний и факторов Дебая-Валлера, проанализированы поведение корреляции изменений спинового состояния ионов кобальта при переходе из немагнитного парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Результаты исследования опубликованы в следующих ОСНОВНЫХ СТАТЬЯХ:

- V. Sikolenko, V. Efimov, E. Efimova, A. Sazonov, C. Ritter, A. Kuzmin and I. Troyanchuk, Neutron diffraction studies of structural and magnetic properties of niobium doped cobaltites. *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 436002 (2009): [*J. Phys.: Condens. Matter* **21** 436002 \(2009\)](#);
- E. Efimova, V. Efimov, D.Karpinsky, D.I.Kochubey, V.Kriventsov, A.Kuzmin, S.Molodtsov, V.Sikolenko, S.Tiutiunnikov, I.O.Troyanchuk, A.N.Shmakov, D.Vyalikh . XAFS and neutron diffraction study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$: [*Nuclear Instruments and Methods A* **575**, 176–179 \(2007\)](#);
- E. Efimova, V. Efimov, D.Karpinsky, D.I.Kochubey, V.Kriventsov, A.Kuzmin, S.Molodtsov, V.Sikolenko, S.Tiutiunnikov, I.O. Troyanchuk, A.N.Shmakov, D.Vyalikh, XAFS and neutron diffraction study of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: [*Physics Status Solidi C* **4**, N3 805-808 \(2007\)](#);
- И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, Е.А. Ефимова, В.В. Ефимов, В. Сиколенко, Р. Юсупов. Кристаллическая структура и магнитное состояние $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$: [*Письма в ЖЭТФ*, т.87, вып.6, стр.357-361 \(2008\)](#);
- E. Efimova, V. Efimov, D. Karpinsky, A. Kuzmin, J. Purans, V. Sikolenko, S. Tiutiunnikov, I. Troyanchuk, E. Welter, D. Zajac, V. Simkin, A. Sazonov. Short- and long-range order in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$: [*Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 2187-2190 \(2008\)](#) .

Рассчитанные структурные параметры на *K*-крае кобальта $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.0\div 0.5$) в первой координационной сфере:
Co-O расстояние (\AA) и Дебая-Валлер фактор (\AA^2)



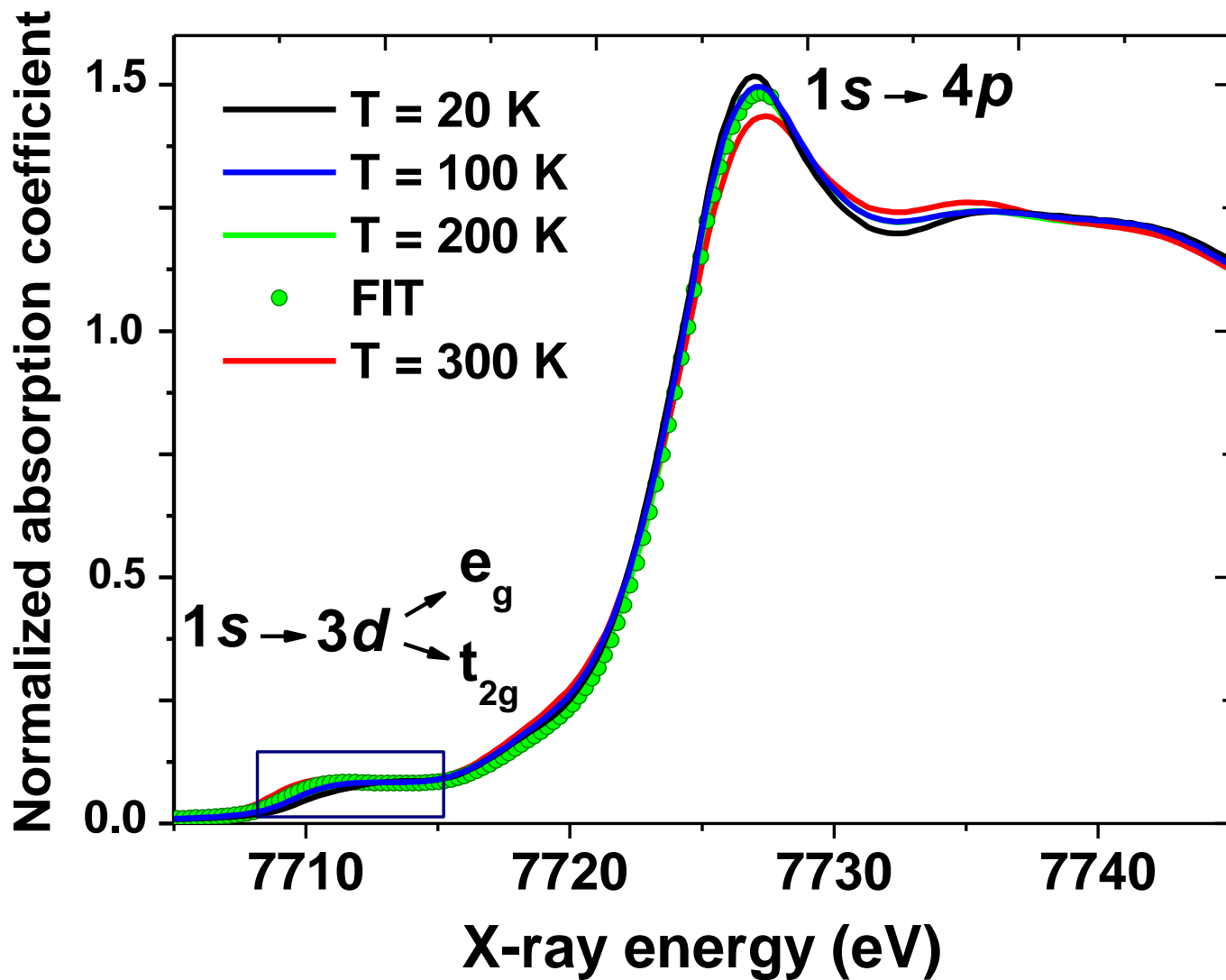


Ферромагнетиками называются твердые вещества, обладающие при не слишком высоких температурах самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью, которая сильно изменяется под влиянием внешних воздействий – магнитного поля, деформации, изменения температуры. Ферромагнетики в отличие от слабомагнитных диа- и парамагнетиков являются сильномагнитными средами: внутреннее магнитное поле в них может в сотни и тысячи раз превосходить внешнее поле.

парамагнитные вещества, – вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле по направлению поля. У парамагнитных веществ при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов не компенсируют друг друга, и атомы (молекулы) парамагнетиков всегда обладают магнитным моментом. Однако вследствие теплового движения молекул их магнитные моменты ориентированы беспорядочно, поэтому парамагнитные вещества магнитными свойствами не обладают.

Ферромагнетики — вещества (как правило, в твёрдом кристаллическом или аморфном состоянии), в которых ниже определённой критической [температуры \(точки Кюри\)](#) устанавливается дальний ферромагнитный порядок магнитных моментов [атомов](#) или [ионов](#) (в неметаллических кристаллах) или моментов коллективизированных [электронов](#) (в металлических кристаллах). Ферромагнитные вещества - это особый класс веществ, для которых зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля существенно нелинейная, и эквивалентное значение магнитной восприимчивости вещества может составлять десятки и сотни тысяч.

Околопороговая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES) на K -крае кобальта в LaCoO_3



Фотозэмисионная электронная микроскопия

PHYSICAL REVIEW B 93, 155137 (2016)

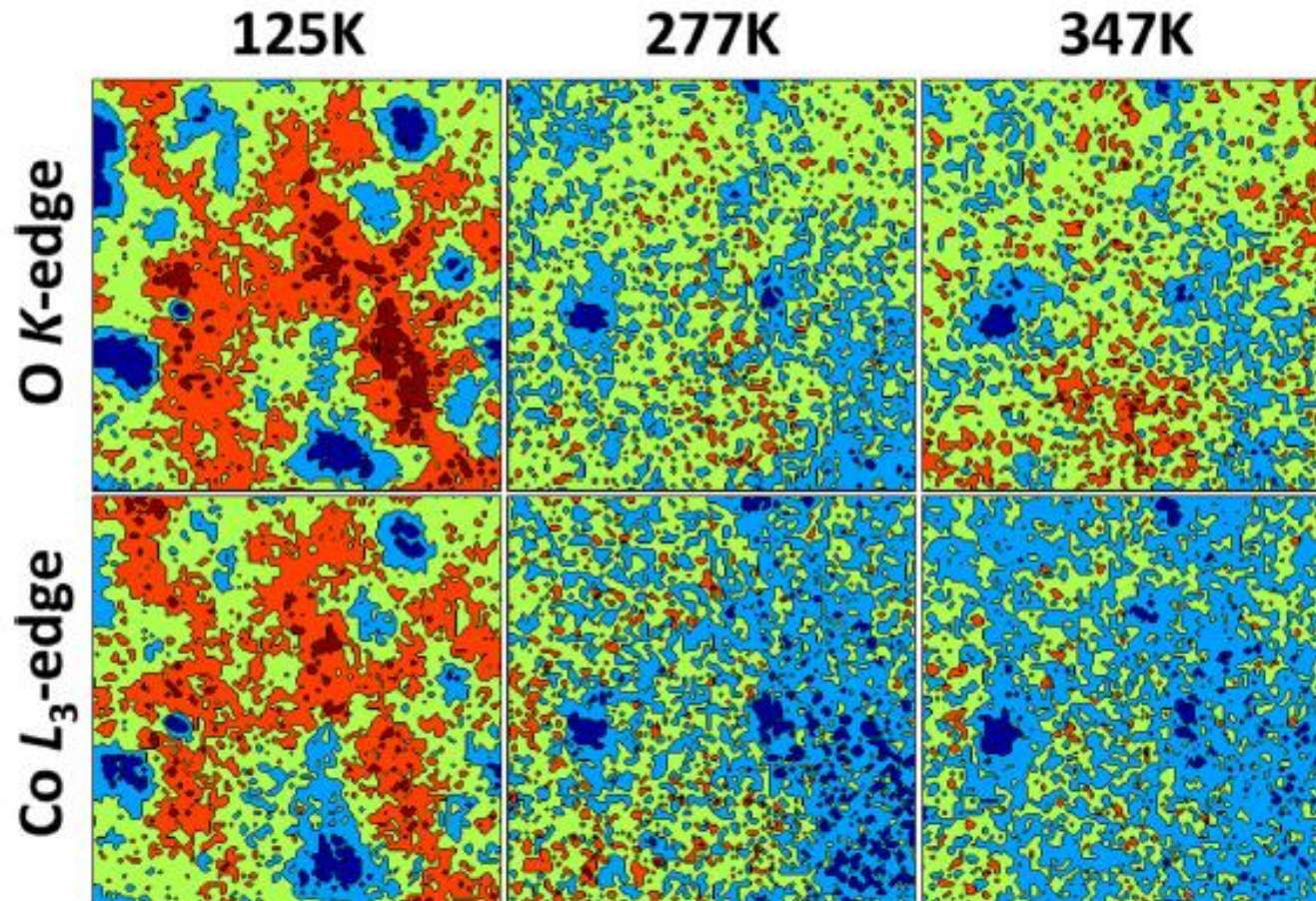


FIG. 4. Temperature evolution of resonant PEEM images ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$ fragments) at the O K edge, ~ 529 eV (top row) and Co L_3 edge, ~ 779 eV (bottom row) from the second series of measurements.