

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 535-34:546.733:546.733+537.622

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОБАЛЬТИТОВ

© 2021 г. В. Р. Галахов*

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Способность кобальта реализовать различные зарядовые и спиновые состояния в оксидных соединениях в зависимости от температуры, давления, легирования периодически становится темой научной полемики и является частой причиной неоднозначности в интерпретации результатов экспериментов. В настоящей работе будут рассмотрены кобальтиты: оксидные соединения кобальта, в которых кобальт находится в степени окисления (в зарядовом состоянии) $3+$. В этих соединениях ионы Co^{3+} могут находиться в следующих спиновых конфигурациях: высокоспиновой, низкоспиновой и промежуточно-спиновой. На основе диаграмм Танабе–Сугано приведены условия формирования различных спиновых состояний. Показано, каким образом рентгеноспектральные методы – рентгеновская фотоэлектронная, эмиссионная и абсорбционная спектроскопия, а также рентгеновский магнитный дихроизм – могут быть использованы для исследования кобальтитов. С помощью рентгеновских абсорбционных $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров, проявляющих богатую структуру, можно определять зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта. Эти спектры могут быть воспроизведены атомоподобными мультиплетными расчетами, которые являются многоэлектронными и используют энергетическое расщепление атомных орбиталей полем лиганда в качестве свободного параметра. Абсорбционные K -спектры кислорода имеют зонный характер; за счет примешивания $3d$ -состояний кобальта к $2p$ -состояниям кислород с помощью этих спектров можно оценивать спиновое состояние ионов кобальта и проводить фазовый анализ кобальтитов после внешних воздействий. Показана возможность определения спиновых состояний ионов кобальта по рентгеновским эмиссионным $\text{Co } K\beta$ -спектрам (электронный переход $3p \rightarrow 1s$), чувствительным к спиновому состоянию $3d$ -электронов благодаря сильному обменному взаимодействию между $3p$ -дыркой и $3d$ -орбиталями в конечном состоянии эмиссионного процесса. Классическим примером кобальтитов с низкоспиновой конфигурацией ионов кобальта $3d^6$ является кобальтит лития LiCoO_2 ; широко известный материал для катодов источников тока. Рассмотрена природа дырок в дефектных кобальтитах типа Li_xCoO_2 ($x < 1$). Показано, что дырки, возникающие из-за дефектов по литиевой подрешетке, имеют кислородную природу. В кобальтите LaCoO_3 , который также содержит трехвалентные ионы кобальта, при температуре выше 90 К происходит переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние; рассмотрена возможность реализации в этом соединении промежуточно-спинового состояния. Приведены результаты рентгеноспектральных исследований перовскитов двойного замещения $\text{Ln}_{1-x}\text{V}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (Ln – лантаноид, V – Ca или Sr , M – переходный элемент), показаны изменения зарядовых состояний ионов кобальта при легировании перовскитов. Систематизированы результаты экспериментального определения спиновых состояний в октаэдрах и пирамидах кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент, $0 \leq \delta \leq 1$) при температурах ниже и выше перехода металл – изолятор. Рассмотрены способы определения спиновых состояний на основе рентгеноспектральных данных. В последнем разделе статьи показано, как можно определить зарядовое состояние и содержание ионов кобальта в легированных слоистых кобальтитах $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии. В этих соединениях ионы кобальта находятся в тетраэдрах и, следовательно, трехвалентные ионы кобальта должны быть исключительно в высокоспиновом состоянии.

Ключевые слова: кобальтиты, легирование, зарядовые состояния, спин, рентгеновские абсорбционные спектры, рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм, рентгеновская фотоэмиссия

DOI: 10.31857/S0015323021020042

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	92
1. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА	92
2. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	93
3. КОБАЛЬТИТЫ ЛИТИЯ LiCoO_2	96
3.1. Общие представления	96
3.2. Электронная конфигурация ионов кобальта в кобальтите лития	96
3.3. Дефектный кобальтит лития и природа допирующих дырок	98
3.4. Кобальтит лития после пластической деформации	99
4. ЗАРЯДОВЫЕ И СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ LnCoO_3 ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	100
4.1. Проблема спиновых состояний ионов кобальта в системе LnCoO_3	100
4.2. Зарядовые состояния ионов кобальта в системах $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	103
4.3. Твердые растворы двойного замещения $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$	105
5. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	107
5.1. Общие сведения	107
5.2. Спиновые состояния ионов кобальта в пирамидах и октаэдрах кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	107
5.3. Стабильность слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	111
6. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ $\text{ABaM}_4\text{O}_{7+\delta}$	113
6.1. Общие представления	113
6.2. Рентгеновские абсорбционные $\text{CoL}_{2,3}$ -спектры кобальтитов $\text{ABaM}_4\text{O}_{7+\delta}$	113
6.3. Рентгеновские абсорбционные CoK -спектры $\text{ABaM}_4\text{O}_{7+\delta}$	114
6.4. Оценка содержания ионов переходных элементов из рентгеновских абсорбционных $\text{CoL}_{2,3}$ -спектров на примере кобальтитов $\text{ABaM}_4\text{O}_{7+\delta}$	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ВВЕДЕНИЕ

Уже на протяжении довольно значительного времени внимание исследователей привлекают оксидные соединения кобальта, поскольку ионы кобальта в них способны реализовать различные зарядовые и спиновые состояния в зависимости от температуры, кислородной нестехиометрии,

легирования и пр. В данном обзоре мы обратимся к кобальтитам (*cobaltites*): оксидным соединениям кобальта, в которых кобальт находится в степени окисления (в зарядовом состоянии) $3+$. Оксидные соединения четырехвалентных ионов кобальта с высшей степенью окисления) обычно называют кобальтатами (*cobaltates*).

Кобальтиты проявляют необычайно широкий спектр физических свойств: сверхпроводимость, переход металл — изолятор, магнитные переходы и т.д. Богатый набор физико-химических свойств делает кобальтиты перспективными материалами для электродов, термоэлементов, кислородных мембран, сенсоров и пр.

Трехвалентные ионы кобальта могут находиться в трех спиновых конфигурациях: высокоспиновой, низкоспиновой и промежуточно-спиновой. Состояния окисления (зарядовые состояния) и спиновые состояния ионов переходных элементов определяют физические, в том числе и магнитные свойства материалов. Рентгеновская спектроскопия — абсорбция мягкого и жесткого рентгеновского излучения, эмиссия, рентгеновский магнитный дихроизм, фотоэмиссия — позволяет определять как зарядовые, так и спиновые состояния *d*-ионов.

1. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА

Следующие спиновые конфигурации возможны для трехвалентного иона кобальта в октаэдрическом поле лиганда: высокоспиновая (high-spin — HS: $S = 2$, $t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^1 \downarrow e_g^2 \uparrow$), низкоспиновая (low-spin — LS: $S = 0$, $t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^0$), промежуточно-спиновая (intermediate-spin — IS: $S = 1$, $t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^2 \downarrow e_g^1 \uparrow$). Переход от одного спинового состояния к другому достигается за счет изменения температуры, давления или фотовозбуждения. Реализация конкретного спинового состояния зависит от величины и симметрии кристаллического поля. Расщепление $3d$ -уровней в октаэдрическом кристаллическом поле определяется параметром $10Dq$.

Для предварительной оценки спинового состояния системы ионов кобальта обычно используют диаграммы Танабе—Сугано [1], показывающие зависимость энергетического положения электронных уровней от величины кристаллического поля, определяемого параметром $10Dq$. В соответствии с правилом Хунда электронная конфигурация $3d^6$ должна соответствовать HS-состоянию. При определенных значениях $10Dq$ происходит кроссовер HS—LS, т.е. пересечение уровней, соответствующих минимуму энергии. Например, для LnCoO_3 в чисто ионной модели Танабе—Сугано критическое значение $10Dq \approx 2$ эВ [2–4]. Однако

результаты расчета диаграмм сильно зависят от используемых параметров.

Промежуточно-спиновое (IS) состояние является результатом ян-теллеровских искажений кислородного октаэдра вокруг иона кобальта; это состояние стабилизируется при достаточно большой энергетической разнице между двумя e_g -орбиталями (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) [5]. Проблема спиновых состояний в кобальтитах достаточно полно изложена в работах [4, 6–8].

Наличие нескольких возможных спиновых состояний ионов кобальта, заряд которых также может меняться, приводит к появлению особенности на температурных зависимостях электропроводности. В частности в кобальтитах со структурой двойного перовскита $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ комбинация спинов Co^{3+} (LS) и Co^{2+} (HS) может ограничивать перескок электрона, что в литературе называют спиновой блокадой [9]. Такое явление также наблюдается в LaCoO_3 [10] и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ [11].

Обычно HS-кобальтиты являются антиферромагнитными изоляторами, LS-кобальтиты – немагнитные изоляторы, IS-кобальтиты проявляют ферромагнитные металлические свойства или являются полуметаллическими магнетиками [12–14].

Для кроссовера HS–LS в тетраэдрах (T_d) требуется значительно большее по величине поле, чем в октаэдрах (O_h) [15]. Однако при одинаковой длине связи между ионами металла и лиганда величина расщепления в T_d -поле, как правило, меньше, чем в O_h . Для точечного заряда выполняется соотношение [16]: $Dq(T_d) = -\frac{4}{9}Dq(O_h)$. Поэтому в тетраэдрах реализуется HS-состояние.

2. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Начиная с конца 80-х годов прошлого века рентгеновская спектроскопия приобрела колоссальное значение в исследовании материалов, что обусловлено развитием источников синхротронного излучения [17, 18]. Методы рентгеновских исследований очень хорошо изложены в литературе [19–26]. Поэтому здесь будут приведены лишь основные сведения, необходимые для понимания настоящей статьи.

Взаимодействующее с материалами рентгеновское излучение может поглощаться и рассеиваться. Схематично некоторые рентгеновские процессы показаны на рис. 1.

В основе метода фотоэлектронной спектроскопии (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) лежит найденное Генрихом Герцем явление фотоэффекта. Суть метода фотоэлектронной спектроскопии изложена в работах [23, 24, 27–30].

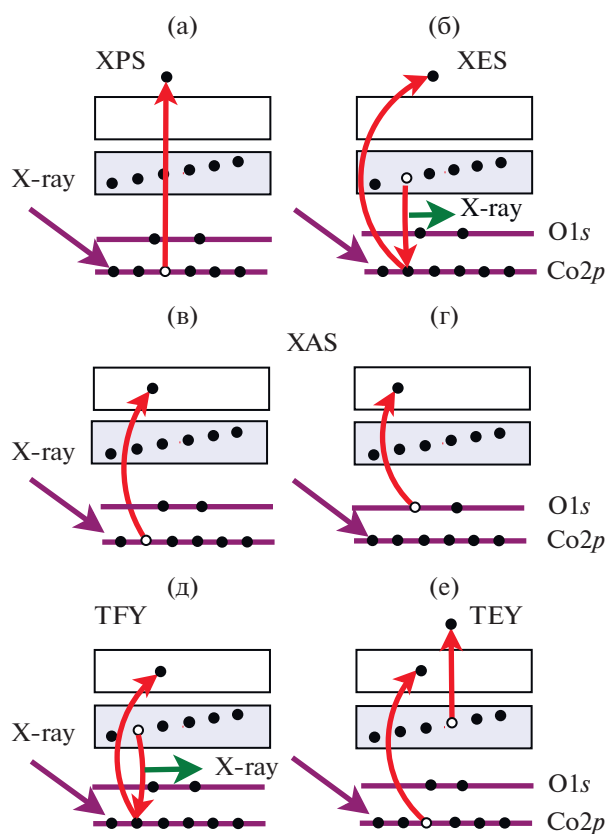


Рис. 1. Процессы, происходящие при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом (на примере кобальтитов): (а) фотоэлектронная эмиссия Co 2p-электронов внутренних уровней (XPS); (б) рентгеновская Co $L_{\alpha,\beta}$ -эмиссия (XES); (в) Co $L_{2,3}$ и (г) O K-рентгеновское поглощение (XAS); (д) Co $L_{2,3}$ -поглощение в режиме полного выхода флуоресценции (TFY); (е) Co $L_{2,3}$ -поглощение в режиме полного выхода фотоэлектронов (TEY). Прямоугольники означают занятые (затемненные) и вакантные (открытые) электронные состояния полосы.

Фотоны, поглощенные атомом, передают свою энергию электронам, находящимся на внутренней оболочке или в валентной полосе – рис. 1а. Эти электроны (далее – фотоэлектроны) перемещаются к поверхности материала, вылетают в вакуум и попадают в анализатор импульсов, в котором происходит разделение их по величине кинетической энергии и регистрация. Фотоэлектронный спектр представляет собой зависимость интенсивности выхода фотоэффекта от энергии связи электронов при фиксированной энергии возбуждающего излучения. Энергия связи электрона на уровне i определяется уравнением Эйнштейна: $E_b^i = h\nu - E_{kin} - \phi$. Здесь E_b^i – энергия связи электрона, $h\nu$ – энергия фотона, E_{kin} – кинетическая энергия выбитого электрона, ϕ – работа выхода материала спектрометра.

Создатель метода фотоэлектронной спектроскопии, лауреат Нобелевской премии Кай Зигбан назвал его “электронной спектроскопией для химического анализа” – “*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*” (ESCA) [23]. Фотоэлектронная спектроскопия – поверхностно-чувствительный метод, позволяющий определить элементный состав материалов, химическое состояние элементов и установить, с какими другими элементами они находятся в химической связи, а также выявить электронную структуру и плотность электронных состояний в материале.

По спектрам внутренних уровней $3d$ -переходных элементов ($2p, 3s, 3p$), характеризуемым спутанной структурой из-за взаимодействия между дыркой на внутренней оболочке и валентными электронами, получают сведения об энергиях Хаббарда и зарядового переноса, о степени ковалентности и пр. [31–33]. С помощью спектров валентной полосы можно получить представление об электронной плотности состояний в валентной полосе, а в сочетании со спектрами *обращенной фотоэмиссии* (*inverse photoemission spectroscopy*) – оценить энергетическую щель между валентной полосой и полосой проводимости [29, 34]. Часто последний метод называют спектроскопией *изохромат* (*bremsstrahlung isochromate spectroscopy*).

Дырка на внутреннем уровне атома, возникающая вследствие воздействия рентгеновского излучения или электронного пучка на материал, заполняется электроном, находящимся на одном из более высоких уровней. Переход электрона из внешней оболочки на внутреннюю, подчиняющийся правилам отбора, сопровождается эмиссией фотона. В частности, рентгеновские эмиссионные $L\alpha, \beta$ -спектры кобальта возникают при электронном переходе $Co\ 3d \rightarrow 2p$ (рис. 16), K -спектры кислорода – при переходе $O\ 2p \rightarrow 1s$. Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии предполагает измерение интенсивности испускаемого рентгеновского излучения в зависимости от энергии фотонов. Эта интенсивность пропорциональна парциальной плотности соответствующих электронных состояний (для рассматриваемых примеров – $Co\ 3d$ и $O\ 2p$). Рентгеновские спектры разных серий и разных элементов хорошо разделены по энергии и отображают вклады в формирование валентной полосы различных состояний. Для приведения рентгеновских спектров эмиссии разных элементов и разных серий в единую энергетическую шкалу (в шкалу энергий связи) используют измеренные с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии энергии электронов соответствующих внутренних уровней (в нашем случае – $Co\ 2p$ и $O\ 1s$).

Если электрон, находящийся в основном состоянии атомной системы, возбуждается в высокоэнергетической континуум, то возникающая при

этом рентгеновская эмиссия называется *нормальной* (нерезонансной), как и показано на рис. 16. В случае *резонансной эмиссии* фотон резонансно поглощается – возбужденный электрон переходит на один из вакантных уровней ниже континуума. Далее происходит “реэмиссия” фотона – процесс второго порядка. Разность между энергиями возбуждающего и реэмиссионного фотонов равна энергии *рассеянного* фотона. Резонансную эмиссию часто называют *спектроскопией резонансного неупругого рентгеновского рассеяния* (RIXS – *resonant inelastic X-ray scattering*). Резонансные спектры эмиссии сильно зависят от энергии возбуждения. Метод применяют для исследования эффектов зарядового переноса, межзонных переходов, дисперсии энергетических зон и т.д. Более подробные сведения о рентгеновской эмиссии, как резонансной, так и нерезонансной, можно найти в работах [35–39].

Для определения спиновых состояний ионов кобальта весьма эффективны рентгеновские эмиссионные $K\beta_{1,3}$ -спектры, возникающие благодаря электронному переходу $3p \rightarrow 1s$. Вследствие обменного взаимодействия между $3p$ -дыркой и $3d$ -электроном в конечном состоянии эмиссионного процесса в спектре появляется спутанная $K\beta'$, энергетическое отщепление которого от основной $K\beta_{1,3}$ -линии определяется формулой Ван-Флека: $\Delta E = J(2S + 1)$ [40, 41]. Здесь J – слэтеровский обменный интеграл, S – полный спин $3d$ -электронов в основном состоянии системы. Это уравнение справедливо для $S \neq 0$. Если $S = 0$, то $\Delta E = 0$; следовательно, спутанная отсутствует. Отношение интенсивности спутанной I' к интенсивности основной линии I выражается уравнением $I'/I = S/(S + 1)$. Примеры использования $K\beta_{1,3}$ -спектров для оценки спинового состояния $3d$ -электронов можно найти в работах [42–44].

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS – X-ray absorption spectroscopy) основана на выбивании электрона из основного (внутреннего) уровня в вакантные состояния (в полосу проводимости). Схематично процесс рентгеновского $Co\ L_{2,3}$ - и $O\ K$ -поглощения показан на рис. 1в и 1г. Подробно методы рентгеновской абсорбционной спектроскопии изложены в работах [45–48].

В традиционной схеме измерения коэффициента рентгеновского поглощения интенсивность I прошедшего через материал излучения определяется законом Бугера–Ламберта–Бера: $I = I_0 \exp[-\mu(E)x]$, где I_0 – интенсивность излучения, попадающего на исследуемый материал-поглотитель, $\mu(E)$ – зависящий от энергии излучения коэффициент поглощения (в общем случае – ослабления), x – толщина поглотителя.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия, основанная на прохождении рентгеновского излучения – наиболее прямой метод измерения поглощения. Однако этот метод обычно не используют в области мягкого рентгеновского излучения, поскольку быстрое затухание рентгеновских лучей в материалах ограничивает измерения пропускания ультратонкими образцами (около 100 нм), что невозможно осуществить для большинства исследований.

Заполнение вакансии на внутренней оболочке может происходить по одному из двух каналов: (1) с испусканием рентгеновского фотона меньшей энергии (рентгеновская флуоресценция (рис. 1д); (2) за счет безызлучательного двухэлектронного (оже) процесса, что предполагает переход одного электрона с верхней орбитали на внутреннюю вакансию с одновременным вылетом другого электрона (рис. 1е). Выход рентгеновской флуоресценции более вероятен для K -спектров сравнительно тяжелых атомов (с порядковыми номерами $Z > 20$), а для L -спектров – $Z > 90$. Для L -спектров кобальта и K -спектров кислорода, являющихся предметом настоящего исследования, более вероятен выход фотоэлектронов.

Таким образом, имеются два способа измерения спектров поглощения на массивных образцах: (1) регистрацией выхода флуоресценции [49]; (2) регистрацией выхода фотоэлектронов [50]. Выходы флуоресценции и фотоэлектронов пропорциональны коэффициентам поглощения рентгеновского излучения, поэтому с их помощью можно изучать вакантные электронные состояния. Эти способы различаются также по глубине зондирования материалов. По сравнению с выходом фотоэлектронов выход флуоресценции является более объемно-чувствительным методом. Информационная глубина составляет примерно 100 нм и зависит от угла между падающим лучом и поверхностью образца [51, 52]. Если регистрируют все фотоны, независимо от их энергий, то это полный выход флуоресценции (TFY). В частичном выходе флуоресценции (PFY) регистрируют фотоны определенной энергии.

В поверхностно-чувствительном выходе фотоэлектронов информационная глубина определяется длиной свободного пробега фотоэлектронов, которая зависит от их кинетической энергии и может быть оценена с помощью так называемой *универсальной кривой* (см., например, [29]). Обычно информационную глубину принимают равной трем длинам свободного пробега. По литературным данным эта величина составляет 2–20 нм [45, 52–57].

Спектры в режиме выхода фотоэлектронов получают, варьируя энергию рентгеновского излучения, либо измеряя ток утечки с образца, возникающего вследствие выхода фотоэлектронов в вакуум,

либо регистрируя фотоэлектроны энергетическим анализатором. Как правило, регистрируют фотоэлектроны всех энергий. Такой метод получения спектров поглощения называется *полным выходом фотоэлектронов* (TEY – total electron yield). В частичном выходе фотоэлектронов (PEY – partial electron yield) регистрируют электроны определенной кинетической энергии. Информационная глубина в этом случае составляет 1–2 нм.

Рентгеновские абсорбционные $O K$ -спектры возникают вследствие электронного перехода $O 1s \rightarrow 2p$. За счет смешивания $3d$ -состояний переходного элемента и $2p$ -состояний кислорода в абсорбционном $O K$ -спектре отображаются вакантные $3d$ -состояния. Рентгеновские K -спектры поглощения $3d$ -элемента интерпретируют как результат перехода $1s \rightarrow 4p$. Положение K -края можно использовать для оценки зарядового состояния $3d$ -иона в соединении (предполагается наличие некоего эталонного соединения с известным зарядовым состоянием ионов переходного элемента). Область вблизи края поглощения (10–12 эВ) определяется квадрупольным переходом $1s \rightarrow 3d$ [58, 59]. Этот переход для оксидных соединений кобальта возникает вследствие смешивания $Co 3d$ - и $O 2p$ -состояний. Таким образом, K -спектры как кислорода, так и кобальта характеризуют $Co 3d$ -состояния в полосе проводимости и могут быть рассчитаны с помощью одноэлектронных зонных методов [60]. Одноэлектронное приближение не подходит для описания спектров рентгеновского L -поглощения, так как на структуру спектра влияет волновая функция дырки в $2p$ -оболочке $3d$ -атома. Популярными методами теоретического воспроизведения $L_{2,3}$ -спектров $3d$ -элементов являются атомные мультиплетные расчеты с учетом кристаллического поля с использованием формализма теории групп [61–63]. Варьирование параметров расчетов позволяет добиться подобия вычисленных спектров экспериментальным и, таким образом, установить зарядовое состояние ионов переходного элемента, а по величине используемого параметра кристаллического поля $10Dq$ – и спиновое состояние.

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (*X-ray magnetic circular dichroism* – XMCD) и *рентгеновский магнитный линейный дихроизм* (*X-ray magnetic linear dichroism* – XMLD) представляют собой признанные спектроскопические рентгеновские методы, которые широко используются для исследования соответственно ферромагнитных и антиферромагнитных материалов [64–68]. Оба метода исследуют изменение электронной структуры материала с магнитным порядком, что приводит к изменению интенсивности тонкой структуры поглощения вблизи края рентгеновского излучения. Спектр XMCD является разно-

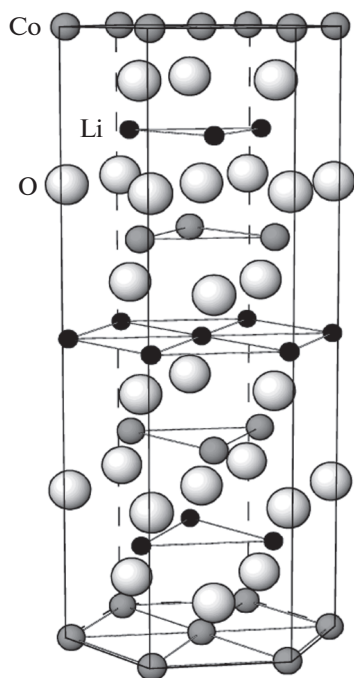


Рис. 2. Структура кобальтита LiCoO_2 .

стью спектров поглощения для левой и правой круговых поляризаций падающего излучения. На практике используют перемагничивание образца за счет инверсии магнитного поля. Спектр XMLD представляет собой также разность спектров поглощения с векторами электрической напряженности поляризованного синхротронного луча, ориентированными параллельно и перпендикулярно магнитному моменту атома. Спектры XMCD и XLCD измеряют на избранных краях поглощения, за счет чего методы дихроизма являются элементарно-селективными. Применение *правила сумм* [69–72] позволяет оценить отдельно спиновые и орбитальные магнитные моменты.

3. КОБАЛЬТИТЫ ЛИТИЯ LiCoO_2

3.1. Общие представления

Классическим примером оксидных соединений, в которых ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^3 e_g^0$, является кобальтит лития LiCoO_2 , немагнитный характер ионов кобальта в котором показан Бонгерсом [73]. Кобальтит лития LiCoO_2 – соединение с ромбоэдрической решеткой, обладающее слоистой структурой, в которой ионы Li и Co упорядочены в чередующихся плоскостях (рис. 2). Наличие плоскостей, занятых исключительно ионами лития, обеспечивает возможность полной деинтеркаляции щелочного металла и, тем самым, применимость

данного соединения в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах [74].

3.2. Электронная конфигурация ионов кобальта в кобальтите лития

В соединении LiNiO_2 , родственном кобальтиту лития, ионы никеля имеют электронную конфигурацию $3d^8 \underline{L}$ [75, 76]; \underline{L} означает дырку в $2p$ -состояниях кислорода за счет переноса электрона от кислорода к $3d$ -элементу. В легированном литием монооксиде никеля, $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-x} \text{O}$, ниже K -края поглощения кислорода исходного NiO , т. е. внутри энергетической щели, для NiO равной примерно 4.0 эВ [32], появляется дополнительный рентгеновский абсорбционный K -пик кислорода. Это означает возникновение акцепторных O $2p$ -состояний. Подобные процессы компенсации заряда с образованием дырок кислородной природы наблюдали в легированных купратах, являющихся высокотемпературными сверхпроводниками [77, 78]. Следовательно, дырки, обеспечивающие электронейтральность в $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-x} \text{O}$, имеют преимущественно O $2p$ -характер. Нужно отметить, что в работе [79] с помощью измерения спектров кислорода как в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода, так и в режиме полного выхода флуоресценции, являющегося объемно-чувствительным, было показано, что электронная конфигурация $3d^8 \underline{L}$ ионов никеля в $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-x} \text{O}$ имеет место лишь в тонком приповерхностном слое, а в объеме находятся ионы Ni^{3+} (электронная конфигурация $3d^7$).

В легированном литием оксиде кобальта, $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-x} \text{O}$, новые состояния O $2p$ -природы не образуются. Рост содержания лития приводит к возрастанию интенсивности O K -полосы выше края поглощения, т. е. в низкоэнергетической области полосы проводимости [80, 81]. Поскольку в абсорбционных O K -спектрах оксидных соединений переходных элементов отображаются вакантные $3d$ -состояния, то рост интенсивности K -полосы кислорода с увеличением содержания лития в $\text{Li}_x \text{Co}_{1-x} \text{O}$ свидетельствует об уменьшении заполнения Co $3d$ -состояний, т. е., о появлении ионов Co^{3+} (электронная конфигурация $3d^6$). Для $x = 0.5$ (LiCoO_2) состояния t_{2g} опустошаются; первый пик поглощения соответствует e_g -состояниям.

Фотоэлектронные исследования валентной полосы стехиометрического LiCoO_2 были проведены в работах [80, 82–84]. В работе [81] выполнены измерения рентгеновских O K -спектров поглощения, а в работе [83] для стехиометрического

LiCoO₂ наряду с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами измерены рентгеновские эмиссионные O K α - и Co L α -спектры.

Получить представление о валентной полосе и полосе проводимости LiCoO₂ можно из рис. 3, на котором показаны рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы (XPS), рентгеновские эмиссионные (XES) O K α - и Co L α -спектры, а также рентгеновский абсорбционный (XAS) O K-спектр. Спектры построены в единой шкале — шкале энергий связи. Для этой цели использованы полученные из рентгеновских фотоэлектронных спектров энергии связи O 1s- и Co 2p_{3/2}-электронов, равные соответственно 529.4 и 779.7 эВ.

Интенсивности XPS и O K XAS максимумов приведены в соотношении 6 : 4 что соответствует плотности занятых t_{2g}- и вакантных e_g-состояний в ионном приближении. Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры даны в шкале энергий фотонов. На рисунке не показан Co L₃-спектр поглощения, поскольку его мультиплетная структура, определяемая взаимодействием 2p-дырки и 3d-электронов в конечном состоянии процесса рентгеновского поглощения, не воспроизводится в одноэлектронном подходе.

Рентгеновский эмиссионный O K α -спектр измерен при энергии возбуждения 530.5 эВ [85]. Эта энергия меньше значения, необходимого для возникновения дырочной пары 1s, 2s в атоме кислорода (около 550 эВ). Поэтому высокоэнергетический спутник кратной ионизации (K⁻¹L⁻¹, K⁻¹L⁻², ...), затрудняющий интерпретацию эмиссионной полосы в зонном приближении, отсутствует.

В фотоэлектронном спектре LiCoO₂ наиболее интенсивный пик отображает Co 3d_{t_{2g}}-состояния, что согласуется с расчетом [86]. В упрощенной схеме молекулярных орбиталей для октаэдрического поля, когда рассматриваются только p-орбитали лиганда и d-орбитали металла, t_{2g}-уровень остается несвязывающим. Однако при учете других состояний кислорода и состояний лития возникает вклад от t_{2g}-орбиталей в химическую связь с существенной степенью ковалентности [86]. Полоса t_{1u} сформирована главным образом O 2p-состояниями с небольшой примесью Co 4p-состояний. Следующая полоса образована смешанными O 2p – Co 3d_{e_g} состояниями (отмечена как e_g). Последняя полоса, a_{1g}, отображает смешанные O 2p – Co 4s, p-состояния (орбитали a_{1g} и t_{1u}). Спутник в фотоэлектронном спектре возникает из-за плохо экранированной Co 3d-дырки в конечном состоянии процесса фотоэмиссии. В рентгеновском абсорбционном спектре кислорода LiCoO₂ первый пик отображает вакантные O 2p-состояния, смешан-

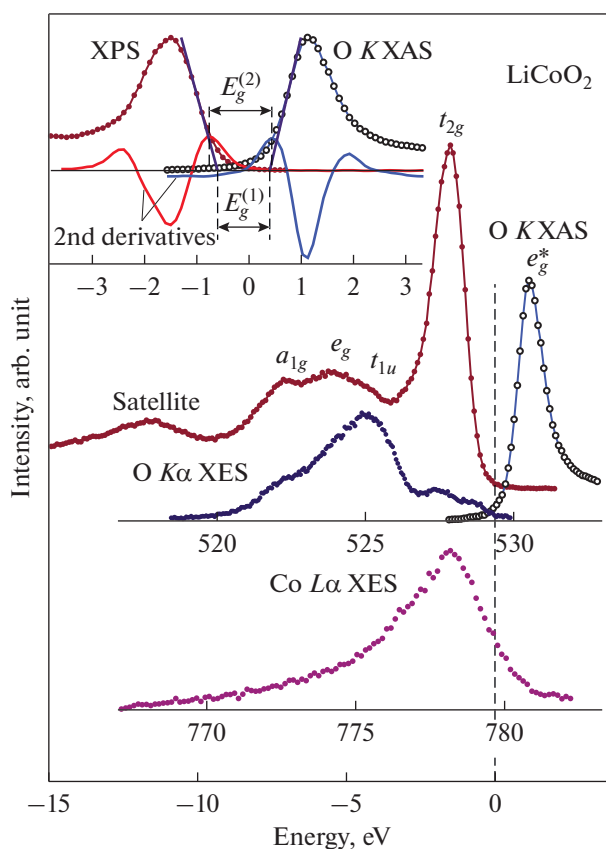


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронный спектр валентной полосы (XPS), абсорбционный (XAS) O K-спектр и эмиссионные (XES) O K α - и Co L α -спектры LiCoO₂. Ноль общей энергетической шкалы (шкалы энергий связи) соответствует энергиям связи электронов O 1s- и Co 2p_{3/2}-уровней. На вставке показано определение энергетической щели методом касательных (E_g⁽¹⁾) и методом вторых производных (E_g⁽²⁾).

ные с Co 3d_{e_g}-состояниями. Вакантные e_g-состояния на рисунке помечены звездочкой.

Величина энергетической щели LiCoO₂ (E_g) по оптическим измерениям находится в пределах 1.4–1.7 эВ [87–89]. В работе [80] из комбинации фотоэлектронного спектра и спектра обращенной фотоэмиссии получено E_g = 2.7 ± 0.3 эВ. Следует отметить, что довольно большой разброс величины экспериментальной щели связан со способом ее оценки: за величину щели принимают расстояние между максимумами спектров, расстояние между полосами на половине их высот, расстояние между касательными к полосам на уровне фона спектров и т.д. В работе [80] определяли расстояние между точками, взятыми на половине интенсивности фотоэлектронного спектра и на 10% интенсивности спектра обращенной фотоэмиссии. Авторы работы [90] предложили измерять величину щели как расстояние между пика-

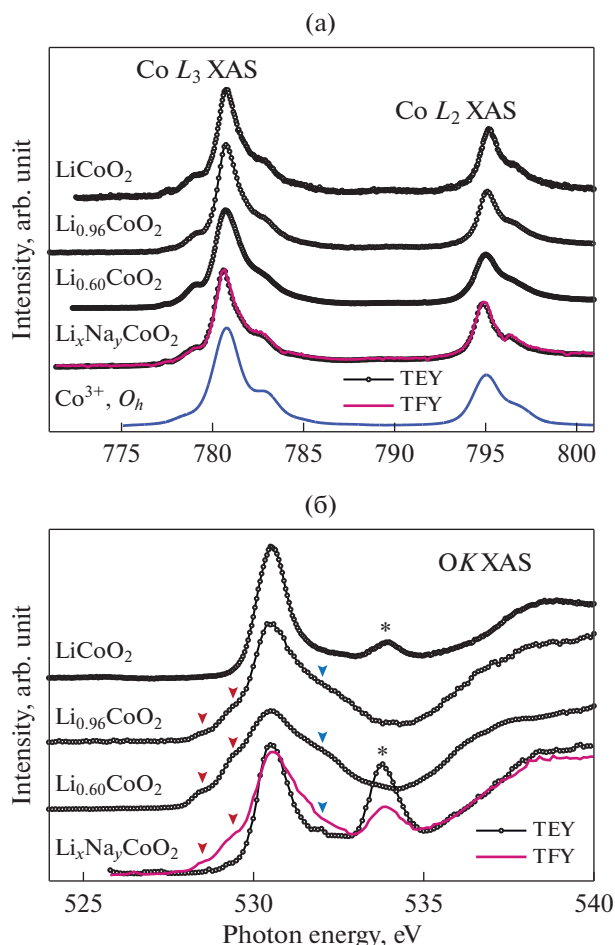


Рис. 4. Рентгеновские абсорбционные спектры $\text{Co } L_{2,3}$ (а) и $\text{O } K$ (б) оксидных соединений кобальта LiCoO_2 , $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ и $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ ($x = 0.41$; $y = 0.36$). Спектры $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ измерены как в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (ТЕУ), так и в объемночувствительном режиме полного выхода флуоресценции (ТФУ). Приведен результат мультиплетного расчета спектра Co^{3+} -ионов в октаэдрическом окружении. Стрелками показаны $\text{O } 2p$ -состояния, обусловленные деинтеркаляцией щелочного элемента. Звездочками отмечены сигналы от карбонатов лития и натрия. По данным работ [85, 100].

ми вторых производных интенсивностей спектров $K\alpha$ -эмиссии и K -поглощения кислорода по энергии фотонов.

На вставке к рис. 3 величина щели определена как методом касательных ($E_g^{(1)} = 1.0 \pm 0.3$ эВ), так и методом вторых производных, примененным к спектрам фотоэмиссии и $\text{O } K$ -поглощения ($E_g^{(2)} = 1.2 \pm 0.3$ эВ). Величина щели, оцененная методом касательных, должна быть увеличена примерно на 0.4 эВ, что соответствует аппара-

турному уширению спектров фотоэмиссии и поглощения.

3.3. Дефектный кобальтит лития и природа допирующих дырок

Отсутствие неспаренных d -электронов у ионов Co^{3+} LiCoO_2 обуславливает их нулевой магнитный момент. В результате деинтеркаляции лития в нестехиометрических кобальтитах Li_xCoO_2 ($x < 1$) возникают формально четырехвалентные ионы кобальта, являющиеся парамагнитными центрами.

Дефектные по литию кобальтиты Li_xCoO_2 при содержании лития $x \leq 0.75$ проявляют металлические свойства [91]. Предполагается, что электропроводность в Li_xCoO_2 происходит не в зоне проводимости $\text{Co } 3d e_g$, а в валентной зоне $\text{Co } 3d t_{2g}$ за счет прыжков $\text{Co } 3d$ -электронов между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми [92].

Приходящиеся на один парамагнитный центр Li_xCoO_2 эффективные магнитные моменты, полученные из измерений температурных зависимостей магнитных восприимчивости $\chi_g(T)$, приблизительно равны $0.9\mu_B$ [93]. Это значение меньше ожидаемого для ионов Co^{4+} в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^5 e_g^0$ ($1.73\mu_B$). Можно предположить, что зарядовая компенсация в $\text{LiLi}_x^+\text{CoO}_2$ осуществляется не за счет повышения степени окисления кобальта от $3+$ до $4+$, а благодаря дыркам в $2p$ -полосе кислорода, как и в системах с формально трехвалентными ионами меди [77, 78] и никеля [75, 76]. Отсутствие изменений в $\text{Co } L_{2,3}$ -спектрах деинтеркалированных кобальтитов по сравнению с исходным и появление дополнительных особенностей в $\text{O } K$ -спектрах, по мнению авторов работ [85, 93–96], означает, что ионы кобальта в дефектных кобальтитах находятся в конфигурации $d^6 L$, а допирующие дырки имеют $\text{O } 2p$ -характер. С другой стороны, авторы работ [97–99] предположили, что компенсация заряда в процессе деинтеркаляции иона лития может иметь место как в кислородных центрах, так и в центрах кобальта.

Покажем, каким образом был сделан вывод о кислородной природе допирующих дырок в деинтеркалированных кобальтитах лития. На рис. 4а показаны рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры керамических образцов LiCoO_2 , $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ и $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ (см. наши работы [85, 93, 96]). Здесь же приведен результат мультиплетного расчета спектра для Co^{3+} -ионов в низкоспиновом состоянии в октаэдрах. Параметр $10Dq$ (энергетическая разность между t_{2g} - и e_g -состояниями) взят равным 2.4 эВ в соответствии с данными работы

[101]. Со $L_{2,3}$ -спектры дефектных кобальтитов практически не отличаются от спектров исходного LiCoO_2 и достаточно хорошо согласуются с теоретическим спектром.

В рентгеновских абсорбционных О К-спектрах дефектных кобальтитов, показанных на рис. 4б, имеются дополнительные особенности ниже порога поглощения (отмечены стрелками) что означает появление примесных состояний О 2р-природы в запрещенной полосе. Таким образом, низкоэнергетические особенности спектров обусловлены изменениями О 2р-состояний.

Пик при 533.8 эВ в спектре LiCoO_2 – сигнал от примеси карбоната Li_2CO_3 , возникшего в процессе синтеза. Этот пик практически не искажает низкоэнергетическую область спектра LiCoO_2 . Карбонат растворяется в серной кислоте, применяемой для экстракции лития из кобальтитов [79, 93].

В спектрах дефектных кобальтитов проявляется дополнительная широкая особенность при энергии около 532 эВ. По мнению авторов работы [97] эта особенность определяется изменениями в О 1s-состояниях. В деинтеркалированных кобальтитах за счет возрастания эффективного заряда на лиганде (O^{1-} вместо O^{2-}) имеет место химический сдвиг О 1s-уровня в сторону более высоких энергий фотонов. В фотоэлектронных О 1s-спектрах деинтеркалированных кобальтитов также проявляется второй пик при энергии связи электронов 530.9 эВ, в то время как главный максимум соответствует энергии 529.4 эВ.

Следовательно, зарядовая компенсация в дефектных кобальтитах Li_xCoO_2 осуществляется за счет формирования дырок в О 2р-состояниях, а электронная конфигурация ионов кобальта может быть записана как $3d^6\bar{L}$.

На этом же рисунке приведены спектры нестехиометрического керамического кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ ($x = 0.41$; $y = 0.36$) [100]. Несоответствие кристаллических решеток оксидных соединений Na_xCoO_2 и LiCoO_2 приводит к технологическим проблемам синтеза стехиометрических образцов, содержащих одновременно ионы лития и натрия. Если спектры кобальтитов лития измерены исключительно в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (ТЕУ), то спектры $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ зарегистрированы также в объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции (ТФУ).

Как можно видеть из рис. 4а, рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, измеренные в режимах полного электронного выхода и выхода флуоресценции, одинаковы и совпадают со спектрами LiCoO_2 . Это означает, что ионы кобальта находятся в электронной конфигурации $3d^6\bar{L}$. Однако О К-спектр, полученный в

ТФУ-режиме, отличается от ТЕУ-спектра (см. рис. 4б). Спектр, измеренный в ТФУ-режиме, характеризуется структурой ниже края поглощения; то же имеет место в спектрах дефектных кобальтитов лития, но измеренных в ТЕУ-режиме. Этой структуры нет в ТЕУ-спектре $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$; ТЕУ-спектры $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ и LiCoO_2 практически подобны. Как показано ранее, особенности вблизи края О К-поглощения обусловлены дефектностью по щелочному элементу. Отсутствие таких особенностей означает, что вблизи поверхности, определяемой информационной глубиной ТЕУ-метода (5–10 нм), $x + y \approx 1.0$. Значения $x = 0.41$ и $y = 0.36$ характеризуют средний состав образца. Небольшой пик в абсорбционном О К-спектре при 534 эВ, отмеченный звездочкой, – проявление загрязнений образца карбонатами Na_2CO_3 и Li_2CO_3 , причем в спектре ТЕУ, являющемся поверхностно-чувствительным, пик от карбонатов интенсивнее, чем в спектре ТФУ, характеризующем объем. Таким образом, применение двух режимов регистрации спектров рентгеновского поглощения позволило сделать вывод о различной стехиометрии в объеме и на поверхности керамики $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ [100].

3.4. Кобальтит лития после пластической деформации

Развитие литий-ионных аккумуляторов нового поколения зависит от решения задачи оптимизации размера кристаллитов катодного материала, в частности, получения наноструктурированного кобальтита лития. Уменьшение размеров кристаллитов до наноразмеров способствует сокращению диффузионных путей для ионов лития по сравнению с материалами микронных размеров и увеличению поверхности контакта между электродом и электролитом, что в результате приводит к ускорению ионного транспорта и процессов заряда/разряда в аккумуляторах. Одним из способов получения наноструктурированного состояния являются интенсивные квазистатические деформации. В данном разделе будут показано, что происходит с кобальтитом лития при такого рода наноструктурировании и как методы рентгеновской спектроскопии могут быть использованы для анализа материалов.

В работе [102] кобальтит лития был подвергнут одноосному сжатию между наковальнями при давлении от 3 до 8 ГПа, после чего была осуществлена деформация сдвига под давлением поворотом наковален относительно друг друга на углы $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 15^\circ$ и $\varphi = 30^\circ$. Рентгенофазовый анализ не показал никаких новых фаз в образцах после деформационного воздействия. Изменения в параметрах кристаллической решетки кобальтита лития после деформации также не замечены.

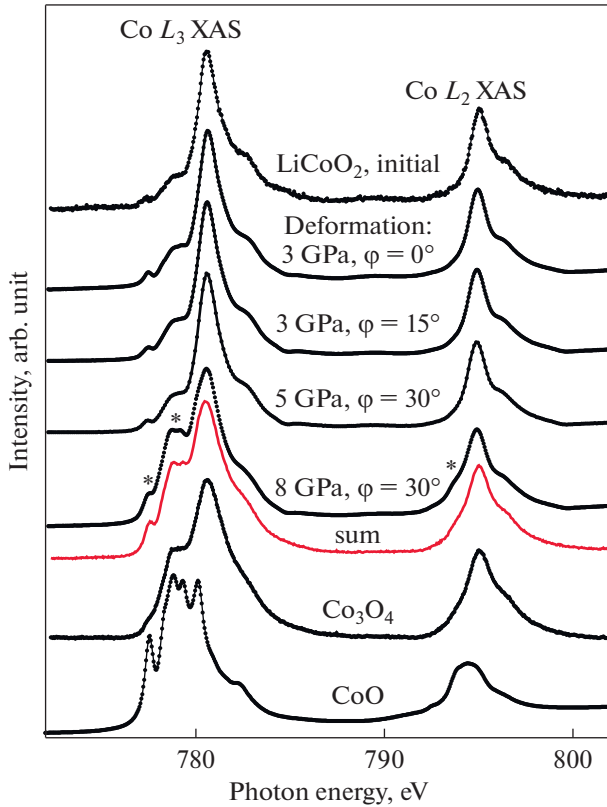


Рис. 5. Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры LiCoO_2 в исходном состоянии и после деформационного воздействия — кручения под давлением — при величинах давления 3–8 ГПа и углах относительного поворота наковален $\varphi = 0^\circ$ – 30° . Для сравнения приведены спектры Co_3O_4 и CoO . Спектр образца после деформации 8 ГПа и $\varphi = 30^\circ$ воспроизведен суммированием спектров Co_3O_4 , CoO и LiCoO_2 , взятых в соотношении 0.55 : 0.20 : 0.25 (sum). По данным нашей работы [102].

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния), оцененный по уширению рентгеновских дифракционных линий, в кобальтатах после деформации равен примерно 10 нм. Таким образом, деформация привела к наноструктурированию образцов.

Несмотря на то, что рентгенофазовый анализ не показал существенных различий в составе и структуре кобальтитов до и после воздействия на них деформации (за исключением наноструктурирования), рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры кобальтитов заметно изменились. На рис. 5 показаны рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры кобальтитов лития после пластической деформации, приводящей к наноструктурированию материалов. Вплоть до давления 5 ГПа и угла $\varphi = 30^\circ$ изменения в спектрах незначительные. Однако спектр образца после деформации, определяемой давлением 8 ГПа

и углом $\varphi = 30^\circ$, сильно изменен по сравнению со спектром исходного кобальтата лития. Можно предположить, что деформация привела к разложению материала; возможные продукты распада, содержащие кобальт — Co_3O_4 и CoO . Звездочками на спектре отмечены особенности, характерные для ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Для доказательства правильности предположений о фазовом составе материала после деформации спектр вышеупомянутого образца воспроизведен суммированием спектров Co_3O_4 , CoO и LiCoO_2 , взятых в соотношении 0.55 : 0.20 : 0.25. Для данного спектрального эксперимента в качестве Co_3O_4 был использован дефектный по литию кобальтит Li_xCoO_2 после отжига в высоком вакууме при 200°C .

Представленные здесь результаты показывают, что рентгеновская абсорбционная спектроскопия позволяет проводить не только элементный, но и фазовый анализ материалов. Использование разных способов регистрации спектров (ТЕУ и ТФУ) дает возможность анализировать области как вблизи поверхности, так и в объеме материалов. Кроме того, в отличие от дифракции, на спектры не влияют искажения, вызванные малыми размерами анализируемых частиц и микронапряжениями.

4. ЗАРЯДОВЫЕ И СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ LnCoO_3 ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. Проблема спиновых состояний ионов кобальта в системе LnCoO_3

В кобальтите LaCoO_3 ионы Co^{3+} находятся в кислородных октаэдрах (см., например, [4, 103]). LaCoO_3 при низких температурах является диамагнитным изолятором с ионами кобальта Co^{3+} в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^3 e_g^0$, $S = 0$); это соединение переходит в парамагнитное состояние при температуре выше 90 К и в металлическое состояние при температуре выше 500 К [103–105]. В работе [106] предположено, что с повышением температуры осуществляется переход $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$. Систематизация результатов экспериментальных и теоретических исследований LaCoO_3 в свете существования промежуточно-спиновых состояний проведена в работе [107]. Мы дополнили эту информацию некоторыми данными.

Сценарий $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ поддержан теоретическими расчетами в приближениях $\text{LDA} + \text{U}$ [106, 108], $\text{GGA} + \text{U}$ [109], а также экспериментальными работами: измерением инфракрасных спектров [110], нейтронной дифракции [111], рентге-

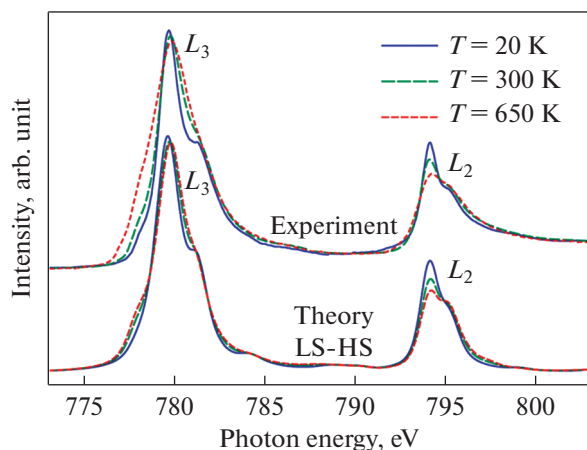


Рис. 6. Экспериментальные рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры LaCoO_3 , измеренные при температурах 20–650 К, сопоставлены с соответствующими теоретическими спектрами, рассчитанными для кластера CoO_6 в предположении сценария LS-HS. Воспроизведено из работы [3].

новской дифракции [112], Co L -спектров резонансного неупругого рентгеновского рассеяния [39], спектров неупругого рассеяния нейтронов [113], рентгеновских эмиссионных Co $K\beta$ -спектров [114], спектров электронных энергетических потерь (EELS) вблизи O K -края [115].

Сценарий LS \rightarrow IS отвергнут в пользу перехода LS \rightarrow HS расчетами по методу Хартри–Фока [116], в приближении GGA + U [117, 118], в приближении динамической теории среднего поля [119]. Переход LS \rightarrow HS подтвержден также экспериментальными работами по изучению электронного спинового резонанса (ESR) [120], неупругого рассеяния нейтронов [121], рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма на Co $L_{2,3}$ -краях [3], рентгеновских абсорбционных Co K -спектров [59], EXAFS и парных функции распределения нейтронного рассеяния [122].

В работе [3] выполнен уникальный эксперимент: измерены рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры LaCoO_3 при температурах 20–650 К. Экспериментальные результаты сопоставлены с мультиплетными расчетами спектров для кластера CoO_6 . Экспериментальные и теоретические спектры показаны на рис. 6. Спектр, измеренный при 20 К, характеризует низкоспиновое состояние ионов Co^{3+} . В расчетах использовали параметры $10Dq = 0.7$ эВ для LS-состояния и $10Dq = 0.5$ эВ для HS-состояния. Согласно измерениям Co $L_{2,3}$ -спектров в LaCoO_3 при 650 К примерно 50% ионов Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии и 50% – в низкоспиновом [3].

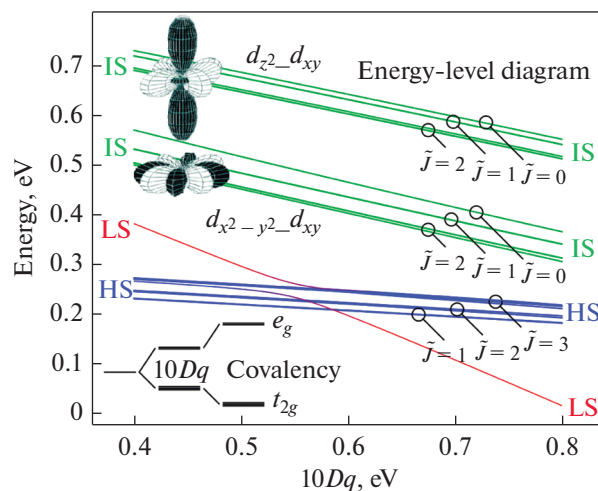


Рис. 7. Диаграмма энергетических уровней кластера CoO_6 как функция величины расщепления кристаллическим полем $10Dq$; здесь \tilde{J} – псевдополный момент количества движения электрона. Воспроизведено из работы [3].

На рис. 7 показана диаграмма энергетических уровней кластера CoO_6 как функция величины расщепления кристаллическим полем $10Dq$. Из этой диаграммы следует, что для кластера CoO_6 основное состояние спиновой системы LS или HS с кроссовером при $10Dq = 0.58$ эВ. Промежуточно-спиновое состояние исключено. В чисто ионной модели кроссовер LS–HS происходит при $10Dq = 2.2$ эВ [3]. При комнатной температуре LaCoO_3 является системой со смешанными спиновыми состояниями.

Следует отметить, что теоретическое описание спектров поглощения, проведенное в работе [3], подвергнуто довольно серьезной критике [4]. Основное замечание относится к слишком большой величине ковалентной составляющей химической связи.

Низкоспиновое состояние ионов кобальта в кобальтатах достигается не только понижением температуры, но и повышением давления. Например, при давлении 150 ГПа ионы Co^{3+} в LaCoO_3 находятся в LS-состоянии [123]. На рис. 8 показаны чувствительные к спиновому состоянию ионов кобальта рентгеновские эмиссионные Co $K\beta$ -спектры LaCoO_3 , $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ и $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_4$. Спектры LaCoO_3 измерены при температурах 17 и 803 К. Кобальтит $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ измерен при давлении 1 ГПа и 17 ГПа, а кобальтит $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_4$ – при атмосферном давлении (ambient pressure – AP) и при давлении 40 ГПа. В сложном оксидном соединении $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ионы кобальта трехвалентны [124]. Соединения $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ и $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ имеют структуру Руддлсдена–Поппера [125–127]. В этих

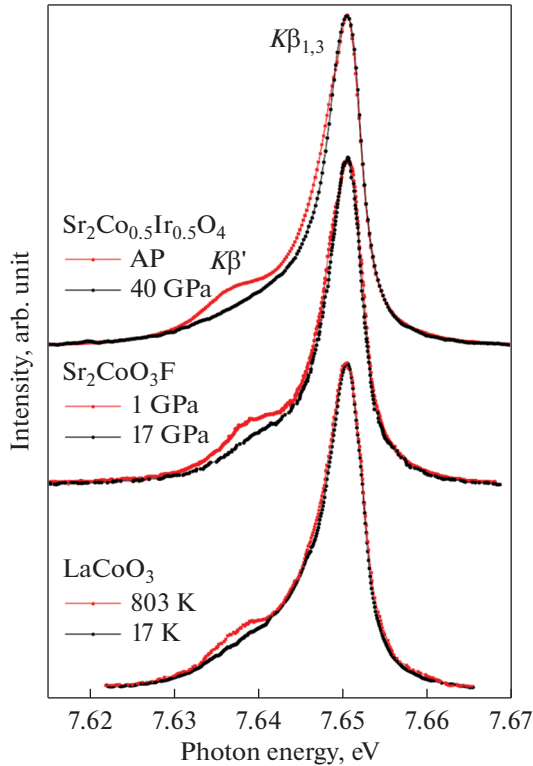


Рис. 8. Рентгеновские эмиссионные Co $K\beta$ -спектры LaCoO_3 при температурах 17 K (LS-состояние) и 803 K (главным образом HS-состояние); $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ при давлении 1 ГПа (HS) и 17 ГПа (LS); $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_4$ при атмосферном давлении (ambient pressure — AP) и при давлении 40 ГПа. Спектры LaCoO_3 измерены в работе [114], а спектры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ — в работе [128]. Рисунок воспроизведен из работы [129].

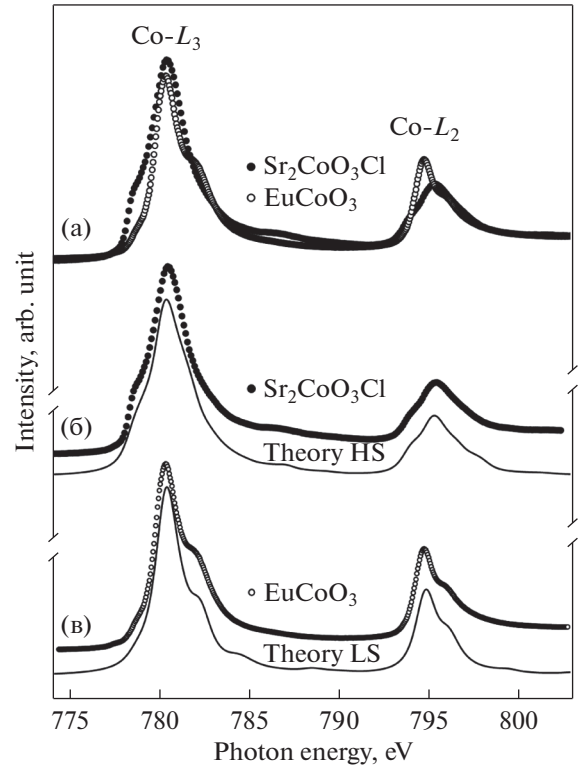


Рис. 9. (а) Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ и EuCoO_3 . (б) Сравнение экспериментального спектра с теоретическим для Co^{3+} -ионов в HS-состоянии в CoO_5 -пирамидах $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$. (в) Сравнение экспериментального спектра с теоретическим для Co^{3+} -ионов в LS-состоянии в CoO_6 -октаэдрах EuCoO_3 . Воспроизведено из работы [133].

соединениях искаженные октаэдры CoO_5Cl и CoO_5F из-за сравнительно больших расстояний Co—Cl и Co—F (по сравнению с расстоянием Co—O) могут быть отнесены к квадратным пирамидам CoO_5 [127–129].

При нормальных условиях ионы Co^{3+} в этих соединениях, в соответствии с измерениями рентгеновских абсорбционных Co $L_{2,3}$ -спектров, находятся в HS-состоянии [130]. Эксперименты по Co $K\beta$ -эмиссии показали при 12 ГПа переход HS—LS без появления IS-состояния [128]. Однако первопринципные расчеты предсказали HS-состояние при атмосферном давлении и IS-состояние при высоком давлении [14].

Пирамидальное окружение ионов кобальта наблюдается и в кобальтатах ViCoO_3 [131]. Согласно нейтронным исследованиям при высоком давлении ионы кобальта в ViCoO_3 находятся в LS-состоянии, однако, по рентгеноспектральным данным (Co $K\beta$ -спектры), они должны быть

в IS-состоянии [132]. Поэтому существование IS-состояний Co^{3+} -ионов в вышеупомянутых кобальтатах все еще остается предметом дискуссии.

Уменьшение относительной интенсивности $K\beta'$ -спутника в спектрах кобальтитов, представленных на рис. 8, с понижением температуры или повышением давления свидетельствует о переходе ионов Co^{3+} в низкоспиновое состояние. Спутники в спектрах $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ и $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_4$ примерно равны по интенсивности, что означает полный переход HS \rightarrow LS с ростом давления. Для LaCoO_3 понижение интенсивности спутника с уменьшением температуры от 803 до 17 K значительно слабее, поскольку в этой температурной области переход неполный.

Чувствительными к спиновому состоянию ионов кобальта являются рентгеновские абсорбционные спектры мягкого рентгеновского излучения. На рис. 9 показаны рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ и EuCoO_3 , измеренные при комнатной температуре [133]. В соединении $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ ионы HS- Co^{3+} находятся в

кислородных пирамидах. В кобальтите EuCoO_3 ионы Co^{3+} остаются преимущественно в LS-состоянии до 400 К [134]. LS-состояние Co^{3+} -ионов в EuCoO_3 подтверждено измерениями рентгеновских абсорбционных Co $L_{2,3}$ - и O K-спектров [133]. Из рис. 9а ясно видно, что спектры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ и EuCoO_3 различаются как по форме линий, так и по отношению L_3 - и L_2 -интегральных интенсивностей. Co L_2 -полоса для EuCoO_3 более интенсивная, чем для $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$, что означает различие спиновых состояний в этих системах [135–137]: LS-состояние в EuCoO_3 и HS-состояние в $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$. Кластерные расчеты конфигурационного взаимодействия для Co^{3+} -ионов подтверждают соответственно HS- и LS-состояния в CoO_5 -пирамидах ($\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$) и в октаэдрах CoO_6 (EuCoO_3) (см. рис. 9 (б) и (в)). IS-состояние для $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ LDA + U -расчетами не воспроизводится [133].

Высокоспиновые состояния Co^{3+} -ионов в пирамидах $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ подтверждаются также измерениями рентгеновских абсорбционных O K-спектров (рис. 10). Структура спектра от 528 до 533 эВ обусловлена переходом электронов с внутреннего O 1s-уровня на O 2p-орбитали, смешанные с незанятыми Co $3d_{t_{2g}}$ - и Co $3d_{e_g}$ -орбиталями. Структура выше 533 эВ сформирована Sg $3d$ -, Co 4s- и Cl 3p-состояниями. Рассчитанная плотность электронных состояний в предположении HS-конфигурации электронов хорошо согласуется с экспериментом, в то время как результат расчета для IS-конфигурации отличается от экспериментального спектра. В спектре EuCoO_3 с $3d_{t_{2g}}^6$ -электронной конфигурацией максимум (энергия около 529.5 эВ) сформирован незанятыми Co $3d_{e_g}$ -состояниями.

4.2. Зарядовые состояния ионов кобальта в системах $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

В соединениях LaMnO_3 и LaCoO_3 ионы марганца и кобальта трехвалентны. Однако в твердых растворах $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ имеет место тенденция к зарядовому диспропорционированию (т.е. образуется комбинация ионов Mn^{4+} и Co^{2+}). В твердых растворах системы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при промежуточных значениях x проявляются ферромагнитные взаимодействия [138–143]. Магнитные свойства $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ обсуждают в рамках конкуренции между ферромагнитным взаимодействием $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ и антиферромагнитным взаимодействием $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ с учетом тенденции упорядочения ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ по типу NaCl [138–143].

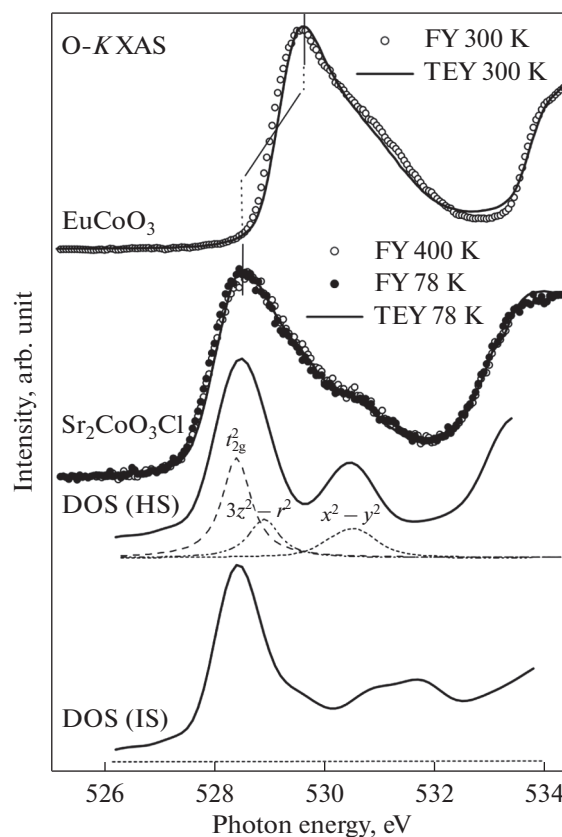


Рис. 10. Рентгеновские абсорбционные O K-спектры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ и EuCoO_3 , измеренные в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (TEY) и в объемно-чувствительном режиме выхода флуоресценции (FY) при разных температурах. Экспериментальные спектры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ сопоставлены с вычисленными методом LDA + U парциальными незанятыми плотностями O 2p-состояний для HS- и IS-состояний. Воспроизведено из работы [133].

В работе [144] изучены рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры марганца и кобальта, фотоэлектронные спектры валентной полосы и резонансные фотоэлектронные спектры на Mn L_3 -крае поглощения соединений $\text{LaMn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. Найдено, что появляются двухвалентные ионы кобальта, что индуцирует смешанные валентные состояния $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$. Это означает, что природа ферромагнитного состояния в $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ согласуется с механизмом двойного обмена $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$. Из измерений рентгеновских абсорбционных K-спектров 3d-элементов авторы работы [145] также пришли к заключению о существовании двухвалентных ионов кобальта в соединениях $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Однако Ван Элп утверждает, что в этих оксидных соединениях ионы кобальта должны находиться не в высокоспиновом двухвалентном, а в промежуточно-спиновом трехвалентном состоянии [146].

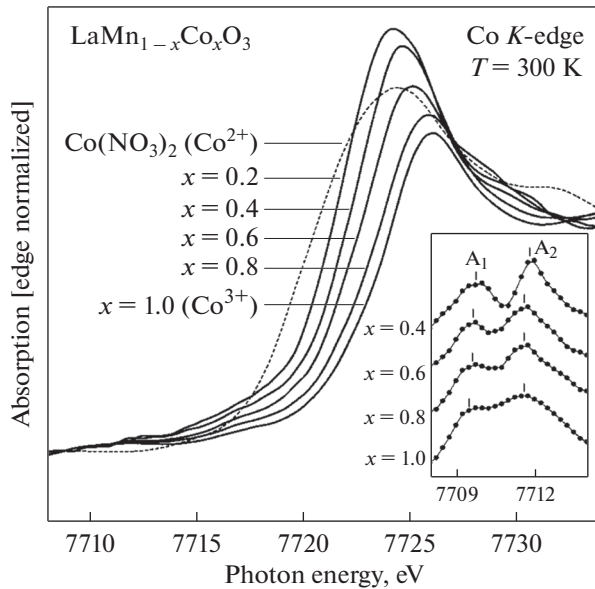


Рис. 11. Рентгеновские абсорбционные Co K -спектры образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. В качестве эталонов использованы образцы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и LaCoO_3 ($x = 1$). На вставке показана припороговая область после исправления на функцию края поглощения. Воспроизведено из работы [147].

В работе [147] изучены рентгеновские абсорбционные K -спектры Mn и Co в $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ для области концентраций кобальта $x = 0-1$. На рис. 11 показаны Co K -спектры $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Рост концентрации кобальта приводит к химическому сдвигу как K -спектров кобальта, так и K -спектров марганца (рисунок не приведен), а также к изменению особенностей вблизи края поглощения. Сдвиг спектров в сторону высоких энергий фотонов при легировании материалов кобальтом означает постепенное увеличение зарядового состояния ионов как Mn, так и Co. Таким образом, во всем диапазоне твердых растворов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ образуются смешанные валентные состояния $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Дальнейшая дискуссия о зарядовых состояниях в системе $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ разгорелась после появления работ [140, 141], авторы которых синтезировали два различных по магнитным свойствам однофазных образца $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Из измерений магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и из рентгеновских фотоэлектронных спектров показано, что в фазе с высокой температурой Кюри ($T_C = 225$ К) имеются высокоспиновые ионы Mn^{3+} и низкоспиновые ионы Co^{3+} , в то время как фаза с низкой температурой Кюри ($T_C = 150$ К) содержит ионы Co^{2+} и Mn^{4+} .

В работе [148] исследованы рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ - и Mn $L_{2,3}$ -спектры для об-

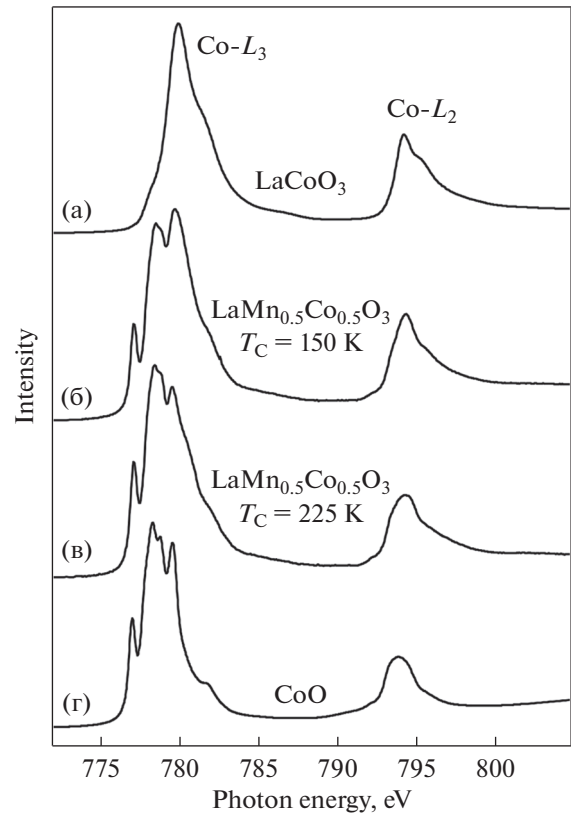


Рис. 12. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры образцов LaCoO_3 (а); $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ с $T_C = 150$ К (б); $T_C = 225$ К (в); CoO (г). Спектр LaCoO_3 измерен при температуре 20 К [3]. Из работы [148].

разцов $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ как с высокой, так и с низкой температурой Кюри, а также спектры рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма для фазы с высокой температурой Кюри, измеренные при 135 К на Co $L_{2,3}$ - и Mn $L_{2,3}$ -краях поглощения. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры образцов $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ с $T_C = 150$ К и $T_C = 225$ К показаны на рис. 12. Для сравнения приведены спектры эталонных оксидных соединений: CoO (Co^{2+}) и LaCoO_3 (LS-Co^{3+}).

Спектр фазы с $T_C = 225$ К подобен спектру оксида CoO . Спектральная особенность при 780 эВ, более интенсивная в спектре фазы с $T_C = 150$ К, должна быть связана с наличием Co^{3+} -ионов. Этот же пик характерен для LaCoO_3 . Для определения зарядовых состояний ионов кобальта авторы работы [148] использовали процедуру вычитания спектров, как показано на рис. 13. Интенсивность спектра образца с $T_C = 225$ К умножена на 0.8. С учетом корректировки интенсивностей получен разностный спектр, по форме близкий к спектру LaCoO_3 с ионами кобальта в зарядовом со-

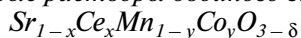
стоянии 3+. Использование множителя 0.8 означает, что в фазе с $T_C = 150$ К имеется примерно 20% LS-Co³⁺-ионов.

Этот результат противоречит выводам работ [140, 141], которые предполагают существование трехвалентных ионов кобальта в образце с более высокой температурой Кюри. Это расхождение в выводах, по мнению авторов работы [148], определяется различием между рентгеновскими фотоэлектронными и абсорбционными спектрами. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры за счет мультиплетного характера хорошо характеризуют зарядовое состояние ионов кобальта. В работе [141] выводы о зарядовых состояниях ионов кобальта получены на основе измерений фотоэлектронных Co $2p$ -спектров, в которых Co²⁺- и Co³⁺-сигналы не всегда четко различаются.

Следует отметить, что в разностном спектре, приведенном на рис. 13, сигнал при энергии 778.5 эВ является характеристикой высокоспинового состояния Co³⁺-ионов. Поэтому выводы о низкоспиновом состоянии Co³⁺-ионов вызывают некоторые сомнения.

Из спектров рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма (XMCD) в работе [148] для фазы с высокой температурой Кюри найдены большие значения орбитального момента ионов Co²⁺: отношение орбитального и спинового моментов $\mu_{orb}/\mu_{spin} \approx 0.47$. Применительно к Mn $L_{2,3}$ -спектрам подобное отношение равно 0.09. Это означает, что орбитальный момент Mn⁴⁺-ионов заморожен. По мнению авторов работы [148], использование отношений моментов надежнее, чем извлечение отдельных их значений, поскольку не требует внесения поправок на неполное намагничивание, например, из-за возможной сильной анизотропии в поликристаллическом материале.

4.3. Твердые растворы двойного замещения



Твердые растворы двойного замещения $Sr_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ имеют тетрагональную структуру с пространственной группой $I4/mcm$ [149], как и у манганита $Sr_{1-x}Ce_xMnO_3$ [150]. По данным рентгеновской дифракции тетрагональные параметры ячейки твердого раствора $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (образец S1) равны: $a = 5.3962(1)$ Å, $c = 7.6674(1)$ Å [151]. Содержание кислорода оценено по изменению параметров кристаллической решетки. По сравнению с манганитом $Sr_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$ ($a = 5.4013$ Å, $c = 7.7448$ Å [152]) параметры легированного кобальтом образца S1 меньше, что означает меньшее содержания кис-

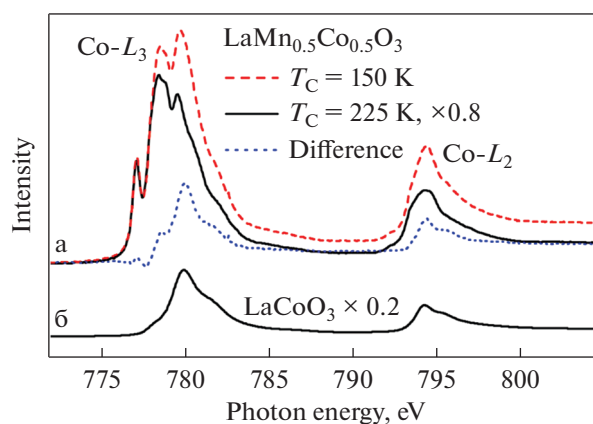


Рис. 13. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ с $T_C = 150$ К, $T_C = 225$ К и их разность. В качестве эталона приведен спектр $LaCoO_3$ (LS-Co³⁺-ионы), измеренный при температуре 20 К [3]. Воспроизведено из работы [148].

лорода. Поэтому химическая формула образца S1 может быть записана в виде $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.96}$. Твердый раствор $Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ (образец S2) при 290 К имеет пространственную группу $Pm3m$, подобно $Sr_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ при 350 К [153]. Его кубическая ячейка имеет параметр $a = 3.8328(2)$ Å. Образец S2 характеризуется более высокой дефектностью по кислороду ($\delta = 0.15$).

Согласно исследованиям температурной зависимости магнитной восприимчивости, проведенным в работе [151], замещение 40% ионов Mn ионами кобальта в $Sr_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ приводит к уменьшению температуры перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние от 290 [154] до 225 К. Выше 225 К магнитная восприимчивость подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса. Температура Нееля для твердого раствора S1 равна 138 К. Для сравнения, для $Sr_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$ $T_N = 210$ К [154]. В образце S1 ниже 35 К обнаружено спин-стекольное состояние. Оба твердых раствора характеризуются преимущественно антиферромагнитными взаимодействиями. Средние эффективные магнитные моменты для образцов S1 и S2 равны соответственно: 4.76 μ_B и 4.18 μ_B [151]. Из одних лишь магнитных данных затруднительно правильно установить зарядовые состояния ионов церия, марганца и кобальта.

Известно, что при $x < 0.2$ в манганитах $Sr_{1-x}Ce_xMnO_3$ ионы церия четырехвалентны, в то время как при $x \geq 0.2$ ионы церия находятся в состоянии 3+ [155]. Четырехвалентное состояние ионов церия в твердых растворах $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{2.96}$ (образец S1) и $Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85}$ (образец S2) установлено

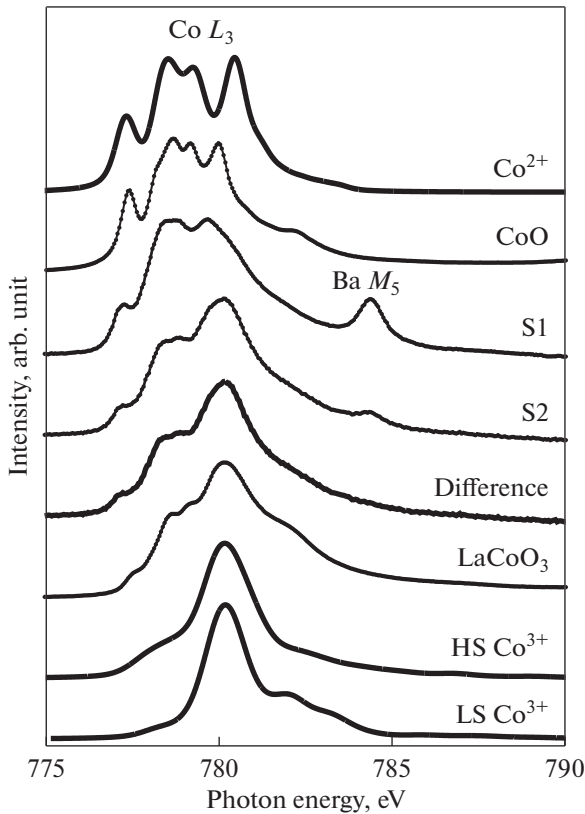


Рис. 14. Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_3$ -спектры твердых растворов двойного замещения $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.96}$ (S1) и $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ (S2), CoO и LaCoO_3 . Спектры нормированы на максимум $\text{Co } L_3$ -поглощения. Экспериментальные спектры, измеренные при комнатной температуре, сравнены с теоретическими, рассчитанными с помощью атомоподобных мультиплетов для Co^{2+} - и Co^{3+} -ионов. Разностный ("difference") спектр получен вычитанием спектра образца S1 из спектра образца S2. Интенсивности спектров при вычитании взяты в соотношении 1 : 4. Из работы [151].

из рентгеновских абсорбционных $\text{Ce } M_{4,5}$ -спектров [151].

Для определения зарядового состояния ионов $3d$ -элементов в твердых растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ использованы рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры. Максимумы $\text{Mn } L_{2,3}$ -спектров образцов S1 и S2 сдвинуты в область более высоких энергий относительно спектра $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ — манганита, в котором ионы марганца находятся в среднем зарядовом состоянии $3.5+$ [156]. Учитывая линейную зависимость энергии $\text{Mn } L_3$ -линии от зарядового состояния ионов марганца, получаем, что зарядовое состояние ионов марганца в исследованных здесь твердых растворах $4+$. По форме спектры образцов S1 и S2 близки к спектрам манганитов с ионами Mn^{4+} [148, 157]. Следу-

ет, тем не менее, отметить, что есть некоторое расхождение между магнитными и спектральными результатами. Магнитные измерения показывают, что около 10% ионов марганца в твердом растворе S1 трехвалентны.

На рис. 14 приведены рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры твердых растворов $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.96}$ (S1) и $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ (S2), а также эталонных соединений: CoO и LaCoO_3 в монокристаллическом состоянии. Представлены также теоретические $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры: мультиплетный расчет для высокоспиновой и низкоспиновой электронных конфигураций ионов Co^{3+} и для Co^{2+} -ионов в кислородных октаэдрах. Для HS-Co^{3+} -ионов в расчетах использовали $10Dq = 2.0$ эВ, а для LS-Co^{3+} -ионов — $10Dq = 2.4$ эВ. Дополнительные пики при 784.4 и 799.2 эВ соответствуют M_5 - и M_4 - линиям бария, по-видимому, частично замещающего стронций.

Для определения содержания примеси бария в вышеупомянутых оксидах использованы спектры стехиометрических образцов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$. По относительным интенсивностям $\text{Ba } M_5/\text{Co } L_3$ -максимумов найдено, что в образцах $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.96}$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ содержание бария по отношению к кобальту, $c(\text{Ba})/c(\text{Co})$, составляет соответственно 0.055–0.065 и 0.020–0.025. Следовательно, индексы бария в химических формулах для образцов $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.96}$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ можно оценить примерно в 0.010–0.015. Несмотря на то что $\text{Ba } M_{4,5}$ -сигналы довольно интенсивные, содержание бария мало, и с учетом погрешности определения индексов химические формулы образцов S1 и S2 можно оставить без изменений.

Для образца S1 спектр $\text{Co } L_{2,3}$ очень похож на спектр CoO и теоретический спектр, рассчитанный для ионов Co^{2+} , т.е. ионы кобальта в твердом растворе S1 находятся в зарядовом состоянии $2+$. С другой стороны, спектр образца S2 показывает особенности, характерные для ионов как Co^{2+} , так и Co^{3+} . Чтобы выделить спектральный вклад, обусловленный исключительно ионами Co^{3+} , из спектра образца S2 вычли спектр образца S1. Вычитание выполнено при следующих предположениях: (1) образец S2 содержит 25% ионов Co^{2+} и 75% ионов Co^{3+} ; (2) интегральные интенсивности $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров пропорциональны количеству $3d$ -дырок: соответственно 3 и 4 для ионов Co^{2+} и Co^{3+} . Первое предположение основано на результатах магнитных измерений. С учетом перечисленных требований проведена нормировка интенсивностей спектров и выполнено вычитание. Раз-

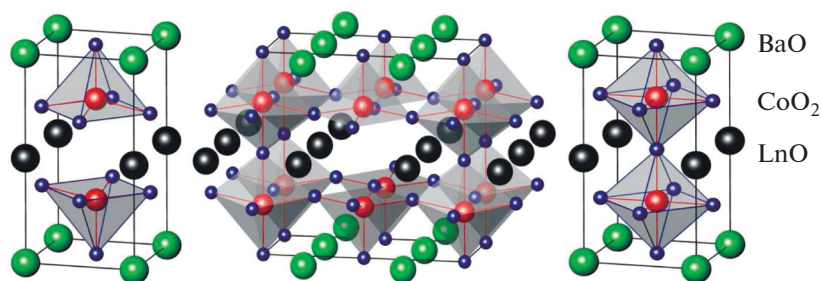


Рис. 15. Структура кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$; слева направо: $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,0}$, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6,0}$. Воспроизведено из работы [163].

ностный спектр, сформированный лишь ионами Co^{3+} , хорошо совпадает со спектром LaCoO_3 и теоретическим спектром для HS- Co^{3+} -ионов. Следовательно, в твердом растворе S2 ионы Co^{3+} находятся в HS-состоянии.

5. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

5.1. Общие сведения

Кобальтиты с общей формулой $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где Ln — редкоземельный элемент, характеризуются рядом магнитных и структурных переходов, переходом металл — изолятор и проявляют эффект магнетосопротивления [158–160]. Значительное воздействие на магнитные, транспортные и другие свойства кобальтитов оказывает спин ионов кобальта [161, 162].

Структура соединений $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ представляет собой слои октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид CoO_5 (рис. 15). Среднее зарядовое состояние ионов кобальта меняется от 2.5^+ для $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ (пирамидальное окружение ионов кобальта) до 3.5^+ для $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$ (октаэдрическое окружение ионов кобальта). В кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ внутри чередующихся пирамид и октаэдров имеются лишь ионы Co^{3+} .

Особенностью кристаллической структуры кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является большое количество кислородных вакансий в слоях, содержащих ионы лантаноида. Кислородная стехиометрия зависит от природы лантаноида, а также от дефектности катионных подрешеток. Для кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ характерна широкая область гомогенности по кислороду ($0 < \delta < 1$). Содержание кислорода и, следовательно, степень окисления ионов кобальта, а также проводимость материалов можно регулировать в процессе синтеза изменением температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

5.2. Спиновые состояния ионов кобальта в пирамидах и октаэдрах кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

В работе [9] предполагается, что при температуре ниже перехода металл—изолятор трехвалентные ионы кобальта в октаэдрах находятся в LS-, в пирамидах — в IS-состояниях, а при температуре выше перехода — соответственно HS- и IS-состояниях. Из результатов магнитных измерений следует рост намагниченности с ростом температуры вблизи перехода металл—изолятор благодаря изменению спинового состояния ионов кобальта от LS (IS) к HS в октаэдрах, в то время как в пирамидах спиновые состояния не меняются (IS либо HS) [133, 164–166].

Известно, что размеры ионов Co^{3+} уменьшаются с понижением спина [167]. Это должно привести для системы $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ к уменьшению среднего расстояния Co—O с понижением температуры при переходе металл — изолятор как в октаэдрах, так и в пирамидах. Однако дифракционные данные сверхвысокого разрешения кобальтитов на основе Gd, Pr, Tb противоречат ожидаемым изменениям спинового состояния ионов Co^{3+} . С понижением температуры среднее расстояние Co—O в октаэдрах уменьшается, а в пирамидах возрастает [165, 168, 169]. Изменение спинового состояния в кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при переходе металл—изолятор подтверждают и результаты нейтронно-графических измерений [159, 170, 171].

В табл. 1 систематизированы литературные данные о спиновых состояниях трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ при температурах ниже и выше перехода металл — изолятор (T_M). Здесь приведены лишь те работы, в которых есть выводы о спиновых состояниях ионов кобальта при температурах как ниже, так и выше T_M .

Сравнительно большое число работ посвящено изучению структурных и магнитных свойств кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, однако лишь единичные рентгеноспектральные исследования выпол-

Таблица 1. Литературные данные о спиновом состоянии трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ниже и выше температуры перехода металл–изолятор

Температура	В октаэдрах	В пирамидах	Кобальтит
$T < T_{\text{MI}}$	LS	IS	$\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [9],
$T > T_{\text{MI}}$	HS	IS	$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [172]
$T < T_{\text{MI}}$	LS & HS	HS	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [173]
$T > T_{\text{MI}}$	LS & HS	HS	
$T < T_{\text{MI}}$	IS	IS	$\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [174]
$T > T_{\text{MI}}$	LS	IS	
$T < T_{\text{MI}}$	LS или IS	IS или HS	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [164–166, 175]
$T > T_{\text{MI}}$	HS	IS или HS	
$T < T_{\text{MI}}$	LS & IS	IS	$\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [159], $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,47}$ [176]
$T > T_{\text{MI}}$	HS	IS	
$T < T_{\text{MI}}$	IS	IS	$\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [177]
$T > T_{\text{MI}}$	HS	IS	
$T < T_{\text{MI}}$	IS	IS	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [178]
$T > T_{\text{MI}}$	HS	LS	

нены для этих соединений [173, 174, 179–187]. В работе [173] измерены рентгеновские абсорбционные $O\ K$ - и $\text{Co}\ L_{2,3}$ -спектры двойникового монокристаллического образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ при температурах от 78 до 400 К. На рис. 16 (а) приведены рентгеновские абсорбционные $O\ K$ -спектры $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, полученные при температурах 78, 285 и 400 К. Образцы $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ и LaCoO_3 , спектры которых показаны на рис. 16б–16г, использованы в качестве эталонов.

В пирамидах $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$, как установлено в работе [188], ионы кобальта Co^{3+} находятся в HS-состоянии. При низких температурах $3d_{2g}$ -оболочка Co^{3+} -ионов в октаэдрах LaCoO_3 полностью заполнена [3]. Возможны переходы электронов только в вакантные e_g -состояния. При высоких температурах часть ионов Co^{3+} находится в HS-состоянии, что отображается в появлении незанятых t_{2g} -состояний.

Авторы работы [173] рассмотрели два варианта формирования спиновых состояний ионов кобальта $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ при температуре 78 К: (1) в пирамидах ионы Co^{3+} находятся в HS-состояниях, как и в $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$, а в октаэдрах – в LS-состоянии; (2) в пирамидах Co^{3+} -ионы находятся в HS-состояниях, в октаэдрах половина ионов находится в HS-, половина – в LS-состояниях.

Сумма $O\ K$ -спектров $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ и LaCoO_3 (при 20 К) не воспроизводит спектр $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$,

как показано на рис. 16 (в). Таким образом, предположение о LS-состояниях Co^{3+} -ионов в октаэдрах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ следует исключить. Второй вариант лучше подходит для описания экспериментального спектра $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, как можно видеть из рис. 16а.

Подтвердить отмеченные выше результаты можно с помощью $\text{Co}\ L_{2,3}$ -спектров. На рис. 17а показаны $\text{Co}\ L_{2,3}$ -спектры $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, измеренные при температурах 400, 285 и 78 К. По сравнению с кобальтитом LaCoO_3 [3] изменения $\text{Co}\ L_{2,3}$ -спектров $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ с температурой очень слабые [173].

Интерпретацию рентгеновских абсорбционных $\text{Co}\ L_{2,3}$ -спектров, как правило, проводят на основе мультиплетных расчетов. Однако доступный программный пакет STM4XAS [62, 63] не позволяет расчет мультиплетов для пирамид. Теоретические спектры для ионов кобальта в пирамидах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ рассчитаны помощью программного пакета XTLS 8.3 (см. [173, 189]).

На рис. 17д приведены результаты мультиплетных расчетов спектров HS- Co^{3+} -ионов в октаэдрах, LS- Co^{3+} -ионов в октаэдрах и HS- Co^{3+} -ионов в пирамидах. Как видно из рис. 17б, экспериментальный $\text{Co}\ L_{2,3}$ -спектр, измеренный при 78 К, идеально воспроизводится суммой теоретических спектров oct-HS + oct-LS + pyr-HS, взятых в соотношении соответственно 1 : 1 : 2 с учетом корректи-

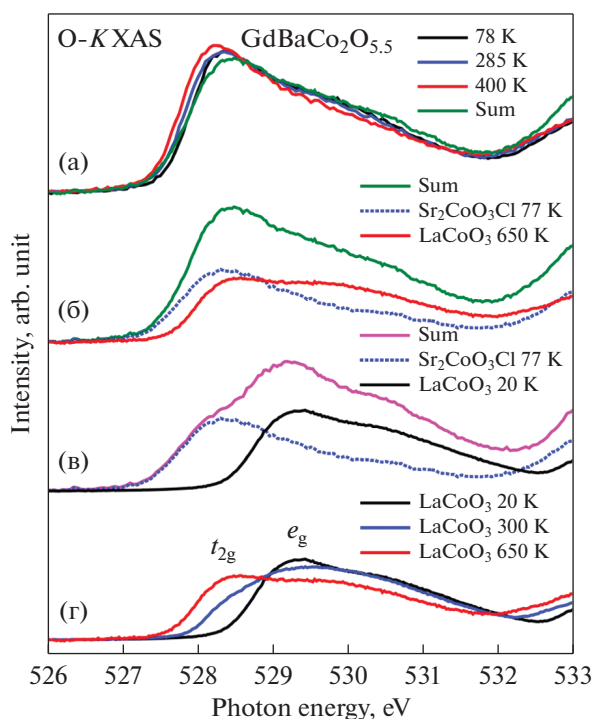


Рис. 16. (а) Рентгеновские абсорбционные O K-спектры $GdBaCo_2O_{5.5}$, измеренные при 78, 285 и 400 K; (б) спектры Sr_2CoO_3Cl при 77 K и $LaCoO_3$ при 650 K и их сумма (sum); (в) спектры Sr_2CoO_3Cl при 77 K и $LaCoO_3$ при 20 K и их сумма (sum); (г) спектры $LaCoO_3$, измеренные при 20, 300 и 650 K. Суммарный спектр, показанный на рисунке (б), приведен для сравнения также и на рисунке (а). Воспроизведено из работы [173].

ровки на фон. Это полностью согласуется с результатами измерения O K-спектров. Однако воспроизвести спектр при температуре 400 K вкладом $oct-HS + oct-LS + pyr-HS$ в соотношении 2 : 0 : 2, как показано на рис. 17г, не удалось.

С помощью фотоэлектронных спектров валентной полосы авторы работы [173] оценили изменение энергетической щели с температурой при переходе металл–изолятор. С ростом температуры от 285 до 400 K щель уменьшается на 130 мэВ, однако не закрывается.

В работе [180] представлены XMCD-спектры вблизи Co $L_{2,3}$ -краев поглощения для $GdBaCo_2O_{5.5}$ при температуре 200 K; на основании XMCD-исследований получена кривая гистерезиса (зависимость XMCD-интенсивности от напряженности магнитного поля) и найден большой орбитальный магнитный вклад в моменты кобальта: отношение орбитального и спинового моментов равно примерно 0.6. В этой же работе [180] предложено HS-состояние для Co^{3+} -ионов в пирамидах и LS-состояние для Co^{3+} -ионов в октаэдрах для фазы изолятора $GdBaCo_2O_{5.5}$.

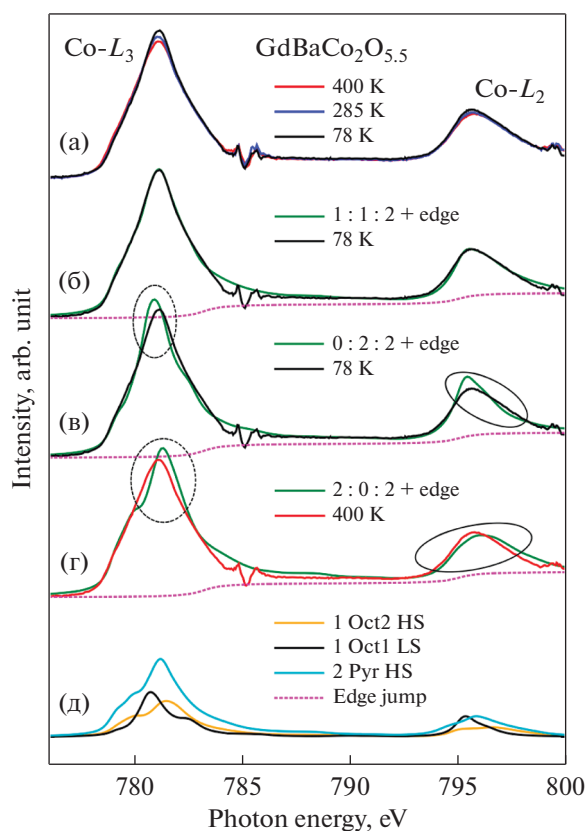


Рис. 17. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры: (а) $GdBaCo_2O_{5.5}$ после вычитания Ba $M_{4,5}$ спектра ($BaFeO_3$), измеренные при 78 (черная кривая), 285 (синяя кривая) и 400 K (красная кривая); (б) теоретическое моделирование спектров для HS- Co^{3+} -ионов в октаэдрах (oct-HS, оранжевая кривая), LS- Co^{3+} -ионов в октаэдрах (oct-LS, черная кривая) и HS- Co^{3+} -ионов в пирамидах (pyr-HS, голубая кривая). Пунктирная кривая — скачок края поглощения. (б), (в) и (г) — воспроизведение экспериментального спектра, измеренного при 78 K, при разных соотношениях вычисленных вкладов oct-HS, oct-LS и pyr-HS. Из работы [173].

В работе [174] выполнены исследования кобальтита $DyBaCo_2O_{5.5}$ методом рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма. На рис. 18 приведены XMCD-спектры $DyBaCo_2O_{5.5}$, измеренные вдоль осей a и c , для ферромагнитной фазы (245 K), изолятора в парамагнитном состоянии (315 K), металлической парамагнитной фазы (345 K). Показано, что вблизи перехода металл – изолятор (MIT) в кобальтовых октаэдрах следует исключить переход от низкоспинового (LS) к высокоспиновому (HS) состоянию. При температуре ниже MIT, как в пирамидах, так и в октаэдрах, предполагается IS-состояние.

Еще более сложной становится система слоистых кобальтитов при наличии дефектов по катионам и кислороду. В работе [187] выполнены ис-

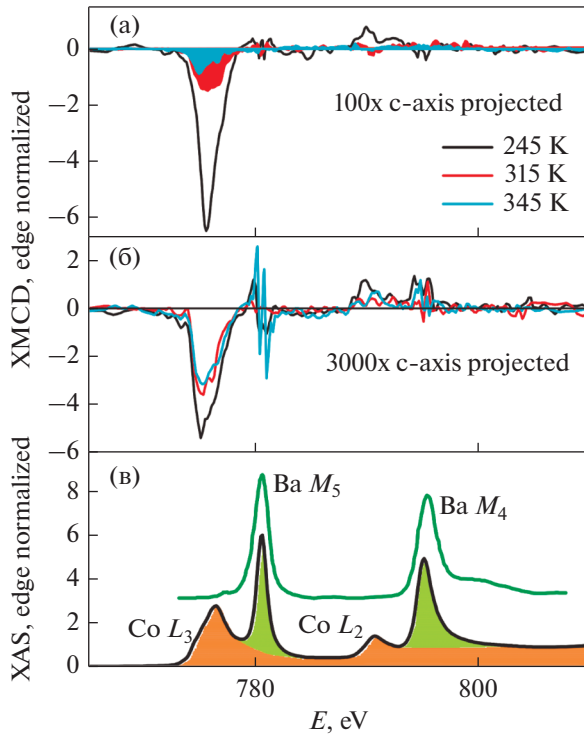


Рис. 18. Спектры рентгеновского магнитного дихроизма вблизи $\text{Co } L_{2,3}$ -краев поглощения монокристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ вдоль осей а (а) и с (б) при 245 К для ферромагнитной фазы (черные линии), ниже температуры перехода металл–изолятор (315 К, красные) и выше температуры перехода металл–изолятор (345 К, синий); (в) рентгеновский абсорбционный спектр вдоль оси а. Для сравнения приведен $\text{Ba } M_{4,5}$ -спектр, взятый из [190]. Воспроизведено из работы [174].

следования нестехиометрических кобальтитов $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ с помощью рентгенографии и абсорбционной спектроскопии мягкого рентгеновского излучения. Трехвалентное состояние ионов тербия в этих соединениях (Tb^{3+}) подтверждено с помощью $\text{Tb } M_{4,5}$ -спектров, отображающих электронный переход $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^94f^{n+1}$, и их мультиплетных расчетов [187]. На рис. 19а показаны рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_3$ -спектры $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.38}$, $\text{Tb}_{0.95}\text{Ba}_{1.05}\text{Co}_{1.90}\text{O}_{5.21}$, а также результаты мультиплетных расчетов спектров $\text{HS } \text{Co}^{3+}$, $\text{LS } \text{Co}^{3+}$ и Co^{2+} -ионов в октаэдрическом поле (O_h). Для $\text{LS } \text{Co}^{3+}$ -ионов в октаэдрическом окружении параметр $10Dq = 1.6$ эВ, для $\text{HS } \text{Co}^{3+}$ -ионов $10Dq = 0.6$ эВ, а для Co^{2+} -ионов использован параметр $10Dq = 1.2$ эВ. Результаты воспроизведены из работ [184, 186, 187]. Интенсивный пик рентгеновского поглощения при 784.5 эВ соответствует $\text{Ba } M_5$ -линии. $\text{Ba } M_{4,5}$ -спектры определяются элек-

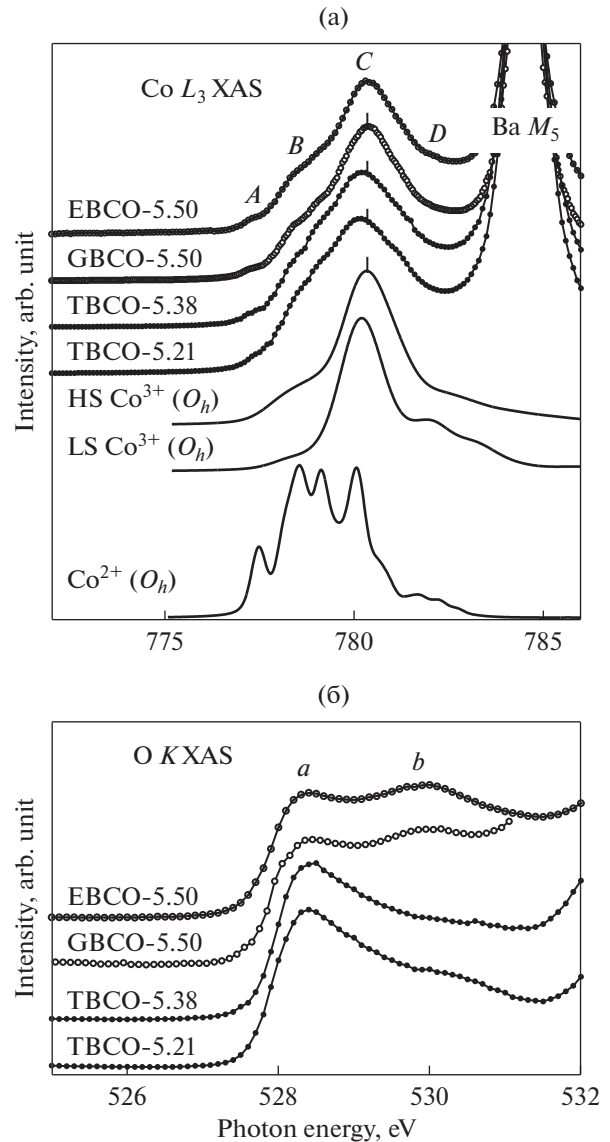


Рис. 19. Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_3$ - (а) и $\text{O } K$ -спектры (б) $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (EBCO-5.5); $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (GBCO-5.5); $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.38}$ (TBCO-5.38); $\text{Tb}_{0.95}\text{Ba}_{1.05}\text{Co}_{1.90}\text{O}_{5.21}$ (TBCO-5.21). Для сравнения приведены результаты мультиплетных расчетов спектров ионов $\text{HS } \text{Co}^{3+}$, $\text{LS } \text{Co}^{3+}$ и Co^{2+} в октаэдрическом поле (O_h). По данным работ [184, 186, 187].

тронными переходами $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f^1$, соответствующим ионам Ba^{2+} и в кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не меняются.

В $\text{Co } L_3$ -спектрах кобальтитов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в которых ионы кобальта находятся в зарядовом состоянии 3+, кроме основного пика С можно выделить особенности А, В и D. Подобные особенности в $\text{Co } L_3$ -спектре $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ найдены в работе [180]; их можно использовать для

выявления зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта. Особенность *A* сформирована небольшой примесью ионов Co^{2+} в образцах либо за счет кислородной нестехиометрии, либо за счет эффекта восстановления кобальта на поверхности образцов [180]. В область *B* дают вклад ионы Co^{2+} и HS-Co^{3+} . Особенность *D*, как следует из сравнения рентгеноспектральных исследований $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ (HS Co^{3+}) и EuCoO_3 (LS Co^{3+}) [191] и сопоставления экспериментальных спектров с показанными на рис. 19а вычисленными, отражает LS-Co^{3+} -ионов.

Изменения в $\text{Co } L_3$ -спектрах кобальтитов $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ по сравнению со спектрами $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ связаны с дефектами по кислороду и по катионам. Номинальное зарядовое состояние ионов кобальта в кобальтитах $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.38}$ $\text{Tb}_{0.96}\text{Ba}_{1.05}\text{Co}_{1.9}\text{O}_{5.21}$ равно $2.88+$. Это означает наличие, кроме ионов Co^{3+} , также ионов Co^{2+} .

Для оценки зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта воспользуемся также рентгеновскими абсорбционными K -спектрами кислорода, показанными на рис. 19б. За счет смешивания $\text{Co } 3d$ - и $\text{O } 2p$ -орбиталей эти спектры, как показано ранее, позволяют оценить заполнение $\text{Co } 3d$ -состояний. Высокая интенсивность особенности *a* в K -спектрах кислорода дефектных кобальтитов $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$, по сравнению с достаточно низкой интенсивностью аналогичной особенности в спектрах $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, свидетельствует об уменьшении заполнения t_{2g} -состояний. Поэтому можно предположить высокое содержание ионов HS-Co^{3+} в этих соединениях.

Предварительная оценка спиновых состояний ионов кобальта в $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ подтверждена нейтронографией [187]. Показано, что кислородные дефекты формируются главным образом в плоскости и, в меньшей степени, в вершине искаженного октаэдра. Эти результаты позволили установить высокоспиновый характер трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах. Промежуточно-спиновый характер Co^{3+} -ионов в пирамидах дефектных по катионам и кислороду кобальтитов $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$, согласно результатам нейтронографических исследований, маловероятен [187].

5.3. Стабильность слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

В последнее время особое внимание уделяется изучению стабильности кобальтитов, определяющей их функциональные свойства [192, 193]. Температурные эффекты разложения кобальтитов

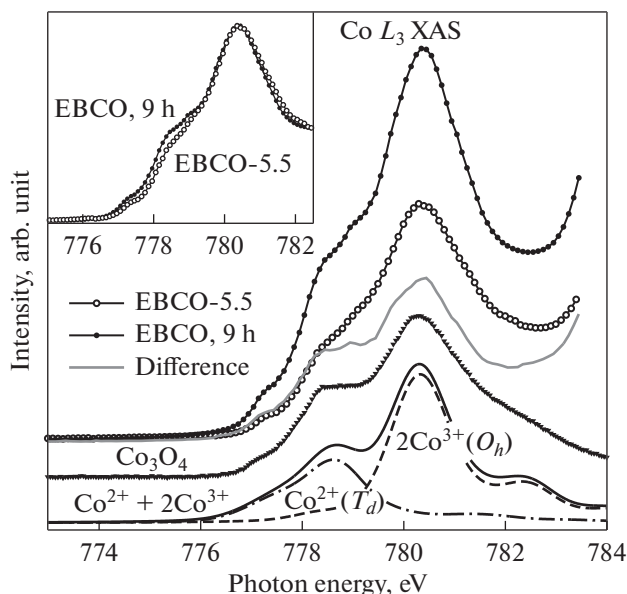


Рис. 20. Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_3$ -спектры $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ до (EBCO-5.5) и после размола в течение 9 ч (EBCO, 9 h). Показаны результаты расчеты мультиплетов ионов Co^{2+} в тетраэдрах (T_d) и LS-Co^{3+} в октаэдрах (O_h). По работам [185, 186].

$\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ отмечены в работах [194–196]. Электрохимические характеристики и стабильность микроструктуры $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в атмосфере воздух– CO_2 проанализированы в работе [196]. Показано, что на поверхности $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при 800°C образуются наночастицы BaCO_3 [196]. Разложение $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ приводит к ухудшению электрохимических характеристик электродов твердооксидных топливных элементов, изготовленных на основе кобальтитов.

Механическое воздействие, как будет показано ниже, аналогично по результатам термическому воздействию. Исследования абсорбционных спектров мягкого рентгеновского излучения порошков $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, подвергнутых размолу в шаровой мельнице, выполнены в работе [185], а в работе [184] – кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ после наноструктурирования кручением под давлением.

На рис. 20 показаны рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_3$ -спектры $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в исходном состоянии и после размола в мельнице в течение 9 ч. На основном рисунке интенсивности спектров взяты в соотношении 2 : 1, используемого для получения “разностного” спектра. Разностный спектр, полученный вычитанием из спектра образца после размола в течение 9 ч спектра исходного образца $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, сопоставлен со спектром Co_3O_4 . На вставке спектры приведены при одинаковой ин-

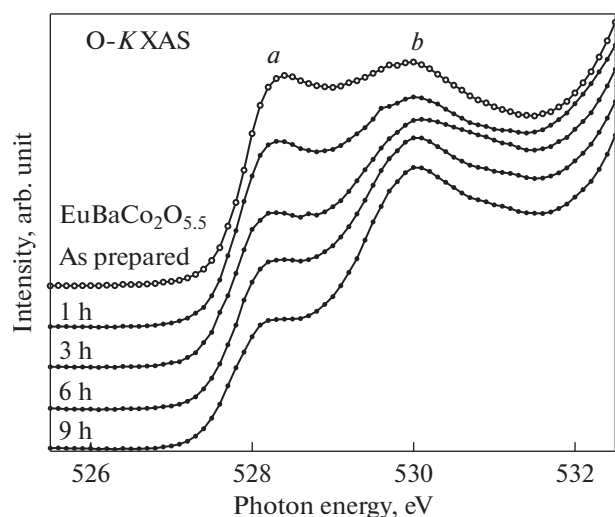


Рис. 21. Рентгеновские абсорбционные $O\ K$ спектры $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в исходном состоянии и после размола в течение 1–9 ч. По данным работ [185, 186].

тенсивности $\text{Co } L_3$ -максимумов. Интенсивность области спектра при 778.5 эВ образца после размола возрастает. Как отмечено ранее, эта область спектра сформирована благодаря ионам Co^{2+} и HS- Co^{3+} . Можно предположить, что в результате размола кобальтит распадется. Разложение кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при воздействии на него температуры найдено в работе [194]: ромбический $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в атмосфере $\text{CO}_2\text{--O}_2$ при температуре 500–700°C распадается на тетрагональную фазу $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, GdCoO_3 , BaCO_3 , и, возможно, Co_3O_4 . Вероятно, аналогичные продукты распада возникают и при механическом воздействии на порошок $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Подтвердить формирование фазы Co_3O_4 при распаде $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ после механического воздействия можно с помощью процедуры вычитания спектров. Предположим, что в состав кобальтита после механического воздействия входят $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и Co_3O_4 . Разностный спектр, т.е. спектр, полученный вычитанием спектра исходного $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ из спектра кобальтита после механического воздействия, должен быть подобен спектру Co_3O_4 : особенности при 778.5 эВ разностного спектра и спектра Co_3O_4 должны совпадать по интенсивности. Подобие спектров достигнуто, если относительные интенсивности $\text{Co } L_3$ -спектров исходного образца и образца после размола находятся в соотношении 1 : 1.7. Масштабированные таким образом спектры приведены на рис. 20. Разностный спектр хорошо совпадает со спектром Co_3O_4 , который хорошо воспроизводится суммой теоретических спектров, рассчитанных для ионов Co^{2+} и Co^{3+}

соответственно в тетраэдре и в октаэдре, взятых в соотношении 1 : 2. В расчетах для ионов Co^{2+} в тетраэдре использован параметр $10Dq = -0.75$ эВ, для LS-ионов $\text{Co}^{3+} - 10Dq = 1.2$ эВ. Энергия зарядового переноса в обоих случаях $\Delta = 2.0$ эВ.

Распад кобальтита $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ после механического воздействия также подтверждается измерениями рентгеновских абсорбционных $O\ K$ -спектров, показанных на рис. 21. Увеличение времени размола приводит к понижению интенсивности особенности *a* (заполнение t_{2g} -состояний) и повышению интенсивности особенности *b* (опустошение e_g -состояний). Этот эффект нельзя объяснить за счет изменения спиновых состояний ионов кобальта в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Следует предположить распад кобальтита. Одним из продуктов распада должен быть кобальтит с низкоспиновым состоянием ионов кобальта. Таковым кобальтитом является EuCoO_3 . Учитывая химический состав вещества, можно считать, что механическое воздействие на образец $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ приводит к его распаду на Co_3O_4 , EuCoO_3 и BaCO_3 .

Следует отметить, что эффект распада $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не был зафиксирован с помощью рентгеновской дифракции. Хотя оцененный из дифракционных данных размер частиц после размола уменьшился с 320 нм (для исходного образца) до 140 нм (у образца после размола в течение 9 ч), параметры кристаллической решетки практически не изменились [185]. Учитывая, что измерения спектров проведены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода фотоэлектронов, можно считать, что распад кобальтита происходит в поверхностной области частиц (5–10 нм).

Более интенсивная деформация – кручение под давлением – применена к кобальтиту $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [184]. Давление составляло 7 ГПа, а степень деформации определялась углом поворота наковален, между которыми находился образец. Этот эксперимент уже подробно описан в разделе 3.4 данной статьи. Деформация привела к формированию наночастиц размером 50–70 нм. Новые фазы не зафиксированы с помощью рентгенофазового анализа. Однако рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_3$ -спектры значительно меняются, показывая появление ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Как следует из рентгеноспектральных данных, в этих кобальтитах кручение под давлением сопровождается понижением состояния окисления от Co^{3+} до Co^{2+} части ионов кобальта [184], что предполагает распад $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с выделением фазы CoO .

6. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ $AVaM_4O_{7+\delta}$

6.1. Общие представления

Одним из интересных объектов, где достаточно ярко могут проявиться возможности рентгеновской абсорбционной спектроскопии для характеристики зарядовых состояний и координационного окружения ионов переходных элементов, являются сложные кобальтиты типа $AVaM_4O_7$, где $A = Y, Ca$; $M = Co, Fe$ и т.д. В этих сложных оксидных соединениях своеобразная топология подрешетки переходного металла, включающая геометрически фрустрированный кагоме-мотив (рис. 22), в условиях антиферромагнитного обменного взаимодействия и тетраэдрической анионной координации всех позиций магнитной подсистемы обеспечивает богатое многообразие физических явлений [197–201]. Кислородная нестехиометрия может изменяться в интервале $-0.5 \leq \delta \leq 1.58$ [202]. При комнатной температуре эти кобальтиты имеют гексагональную симметрию. Ионы Co расположены в кислородных тетраэдрах, ионы A — октаэдрах, барий — в кубооктаэдрах. Катионы Co^{2+} и Co^{3+} находятся в различных кристаллографических позициях. В тетраэдрах Co^{3+} -ионы находятся в высокоспиновом состоянии; низкоспиновое состояние исключено.

Кобальтит $YBaCo_4O_7$ демонстрирует дальний магнитный порядок ниже $T_N = 110$ К и спин-стекляное поведение ниже 66 К [204]; $SrBaCo_4O_7$ является магнитоэлектриком II типа. Легирование железом разрушает ферромагнитный порядок и индуцирует антиферромагнитный порядок [205]. Найдено, что легирование Fe в диапазоне $0.25 \leq x \leq 1$ в $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{3-x}Fe_xO_7$ не изменяет температуру спинового стеклования 51 К. Ионы Fe находятся в зарядовом состоянии $3+$, что приводит к восстановлению ионов кобальта: от $3+$ до $2+$ [203]. Соединения данного типа относятся к числу нестехиометрических и обладают уникальной способностью обратимо поглощать/выделять кислород в довольно широких пределах [206, 207]. Однако, несмотря на необычные способности к поглощению кислорода и высокую электрохимическую активность, возможность практического использования кобальтитов этой серии ограничена из-за неустойчивости гексагональной фазы в кислородсодержащих атмосферах в интервале температур 650–1050°C [208]. Химические формулы двух стехиометрических кобальтитов можно записать следующим образом: $YBaCo_2^{2+}Co_1^{3+}O_7$ и $SrBaCo_2^{2+}Co_2^{3+}O_7$.

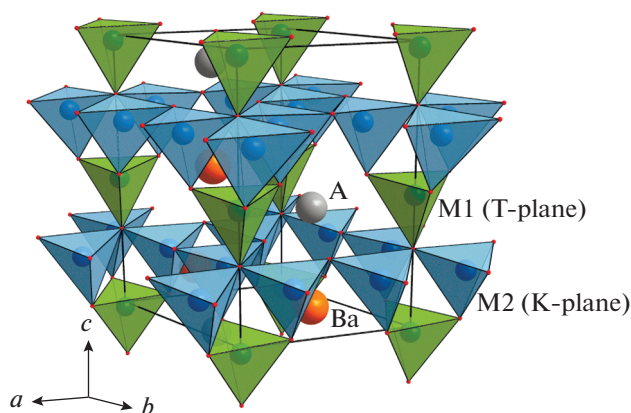


Рис. 22. Эскиз тригональной ($P31c$) ячейки соединений $AVaM_4O_7$. Тетраэдры MO_4 тригонального (Т-плоскость) и кагоме (kagomé — К-плоскость) слоев показаны разными цветами. Воспроизведено из работы [203].

6.2. Рентгеновские абсорбционные $Co L_{2,3}$ -спектры кобальтитов $AVaM_4O_{7+\delta}$

Зарядовые состояния $3d$ -ионов можно надежно определить из рентгеновских абсорбционных $L_{2,3}$ -спектров. В работе [15] исследованы рентгеновские абсорбционные $Co L_{2,3}$ -спектры кобальтитов $YBaCo_4O_7$ с замещением ионов кобальта на Al и Fe (см. рис. 23). Учитывая, что ионы алюминия находятся в состоянии $3+$, ионы кобальта в $YBaCo_3AlO_7$ должны быть в состоянии $2+$. Спектр этого соединения существенно отличается от спектра CoO , в котором кобальт также находится в состоянии $2+$. Это связано с различием в локальных координациях ионов кобальта: октаэдрическая в CoO и тетраэдрическая в $YBaCo_3AlO_7$. Мультиплетный расчет спектра для ионов Co^{2+} в тетраэдрическом поле с параметром $10Dq = -0.15$ эВ хорошо согласуется с экспериментальным спектром $YBaCo_3AlO_7$. Сходство между спектрами $YBaCo_3FeO_7$ и $YBaCo_3AlO_7$ доказывает, что все ионы кобальта в $YBaCo_3FeO_7$ также двухвалентны. Для выполнения условия зарядового баланса ионы железа должны быть трехвалентны, что подтверждено в работе [15] измерениями Fe $L_{2,3}$ -спектров. Спектр $YBaCo_4O_7$ хорошо воспроизводится суммой рассчитанных спектров для Co^{2+} - и Co^{3+} -ионов в тетраэдрической координации в соотношении 3 : 1.

На вставке к рис. 23 показан рентгеновский абсорбционный K-спектр кислорода $YBaCo_4O_7$, измеренный в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (TEY) и объемно-чувствительном режиме выхода флуоресценции (FY). Практически полное совпадение спектров,

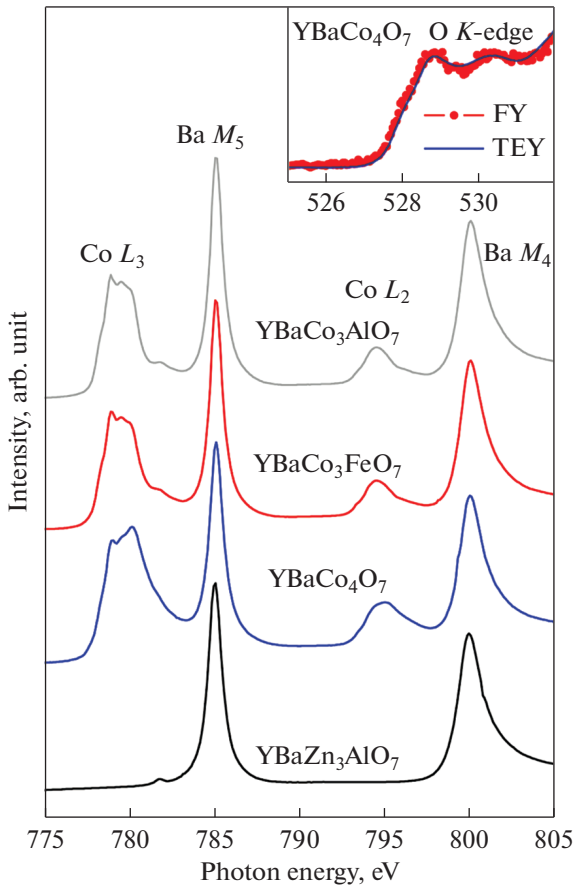


Рис. 23. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ спектры $YBaCo_3AlO_7$, $YBaCo_3FeO_7$ и $YBaCo_4O_7$. Спектр $YBaZn_3AlO_7$ использован как эталон для выделения $Ba M_{4,5}$ -пики. На вставке показан K-спектр кислорода $YBaCo_4O_7$, измеренный в режимах полного выхода фотоэлектронов (ТЕУ) и флуоресценции (FY). Воспроизведено из работы [15].

полученных этими двумя методами, подтверждает, что измерения в ТЕУ-режиме хорошо воспроизводят состояния в объеме материала.

Подобные результаты получены в работах [203, 209] для кобальтитов с замещением части трехвалентных ионов иттрия на двухвалентные ионы кальция. На рис. 24 приведены рентгеновские абсорбционные Co L_3 -спектры кобальтитов $SaBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_3FeO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{2.6}Zn_{1.4}O_7$, построенные для одинаковой интенсивности Co L_3 -максимумов. Экспериментальные результаты подкреплены мультиплетными расчетами спектров ионов Co^{2+} и Co^{3+} с учетом кристаллического поля как для октаэдрической (O_h), так и для тетраэдрической (T_d) координаций. Из рисунка видно, что замещение двухвалентного кальция трехвалентным иттрием сопровождается понижением зарядового со-

стояния ионов кобальта. В твердом растворе $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$, концентрация ионов трехвалентного кобальта становится ниже, чем в кобальтите $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$.

Разностный (“difference”) Co^{2+} -спектр получен с использованием спектров образцов $SaBaCo_4O_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$, интенсивности которых были взяты в соотношении 4 : 1, что соответствует содержанию разновалентных ионов кобальта в соответствии с химическими формулами. Полученный таким образом разностный спектр хорошо совпадает с рассчитанным спектром для Co^{2+} -ионов в тетраэдрическом окружении ($10Dq = -0.6$ эВ) и существенно отличается от спектра для Co^{2+} -ионов в октаэдрах ($10Dq = 0.8$ эВ).

При вычислении разностного спектра, соответствующего Co^{3+} -ионам исходили из предположения, что в $SaBaCo_4O_7$ ионы Co^{2+} и Co^{3+} находятся в равном соотношении, а в $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ отношение числа ионов Co^{2+}/Co^{3+} равно 2.5 : 1.5. Рассчитанный спектр поглощения для Co^{3+} -ионов в тетраэдрах характеризуется низкоэнергетическим плечом вблизи L_3 -пика. В спектре HS- Co^{3+} -ионов в октаэдрах подобное плечо простирается значительно ниже по энергии. Из сопоставления этих особенностей в рассчитанных спектрах с разностным следует, что расчет для тетраэдрического окружения ионов кобальта лучше соответствует эксперименту, т.е. Co^{3+} -ионы находятся в тетраэдрах.

6.3. Рентгеновские абсорбционные Co K-спектры $ABaM_4O_{7+\delta}$

Изменение зарядовых состояний ионов кобальта в кобальтитах системы “114” при замещении кобальта железом и цинком подтверждается абсорбционными спектрами жесткого рентгеновского излучения (Co K, Fe K, Zn K) кобальтитов $SaBaCo_{4-x}M_4O_7$ ($M = Fe, Zn$) [210]. На рис. 25, воспроизведенном из [210], показаны Co K-спектры этих кобальтитов.

По мере уменьшения содержания Fe для кобальтитов серии $SaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ наблюдаются сдвиги как Co K-края поглощения, так и пика (белой линии) в сторону высоких энергий фотонов. Это согласуется с повышением зарядового состояния ионов кобальта от 2+ до формально 2.5+ в кобальтите $SaBaCo_4O_7$. Дальнейший сдвиг спектров проявляется при замещении кобальта цинком ($SaBaCoZn_3O_7$), что связано с образованием ионов Co^{3+} . С ростом зарядового состояния ионов кобальта интенсивность белой линии уменьшается, а интенсивность предпика увеличивается (см. вставку к

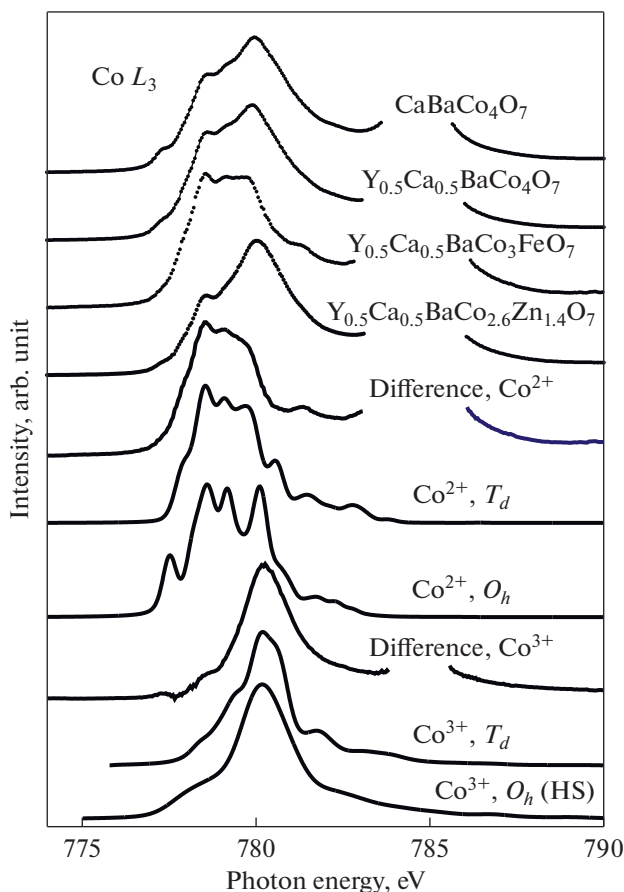


Рис. 24. Рентгеновские абсорбционные $Co\ L_3$ -спектры кобальтитов $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$. Спектры построены для одинаковой спектральной интенсивности $Co\ L_3$ -полос. Разностные (“difference”) спектры получены комбинацией спектров кобальтитов, легированных цинком и железом, и соответствуют вкладам Co^{2+} -ионов и Co^{3+} -ионов. Приведены также результаты мультиплетных расчетов спектров Co^{2+} - и Co^{3+} -ионов с учетом кристаллического поля для октаэдров и тетраэдров. По данным работ [203, 209].

этому же рисунку) в соответствии с ростом плотности незанятых $Co\ 3d$ -состояний.

6.4. Оценка содержания ионов переходных элементов из рентгеновских абсорбционных $Co\ L_{2,3}$ -спектров на примере кобальтитов $ABaM_4O_{7+\delta}$

Особенностью $Co\ L_{2,3}$ -спектров барийсодержащих кобальтитов является наложение на них $Ba\ M_{4,5}$ -линий. Однако, в отличие от фотоэлектронных спектров, перекрытия линий нет и наличие $Ba\ M_{4,5}$ -линий не препятствует проведению

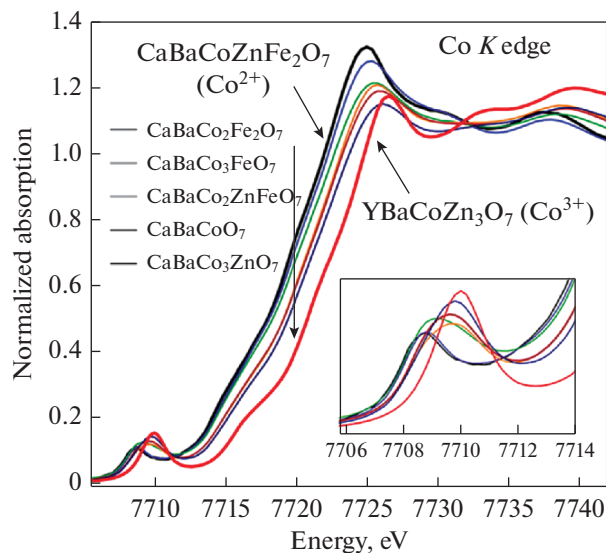


Рис. 25. Рентгеновские абсорбционные (XANES) $Co\ K$ -спектры $CaBaCo_4O_7$, $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ ($x = 1, 2$), $CaBaCo_3ZnO_7$ и $CaBaCo_2ZnFeO_7$. Стрелками показаны спектры образцов, являющиеся эталонами: $CaBaCo_2ZnFe_2O_7$ (Co^{2+}) и $CaBaCoZn_3O_7$ (Co^{3+}). На вставке в увеличенном виде показана область спектров вблизи $Co\ K$ -края поглощения. Воспроизведено из работы [210].

анализа $Co\ L_{2,3}$ -спектров. Поэтому $Ba\ M_{4,5}$ -линии могут служить внутренним стандартом как для точного определения энергетического положения спектров, так и для оценки относительных интенсивностей сигналов от кобальта и бария. Покажем, как можно их использовать для независимой оценки содержания разновалентных ионов кобальта.

На рис. 26 приведены рентгеновские абсорбционные $Co\ L_3$ - и $Ba\ M_5$ -спектры кобальтитов $CaBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$. Сигналы $Co\ L_3$ - и $Ba\ M_5$ располагаются близко к друг к другу по энергии, но, тем не менее, не перекрываются. Спектры, приведенные на этом рисунке, нормированы на интенсивность $Ba\ M_5$ -линии, т.е. в предположении одинакового содержания бария во всех представленных здесь кобальтитах.

Для определения относительного содержания ионов Co^{2+} и Co^{3+} в кобальтитах предложено использовать три взаимодополняющих фактора: (1) форму $Co\ L$ -спектров, (2) энергетическое положение максимумов спектров, (3) относительные интенсивности $Co\ L_3/Ba\ M_5$ -линий [209].

Энергетический сдвиг $Co\ L_{2,3}$ -полос определяется при фиксированном положении $Ba\ M_5$ -линии с довольно высокой точностью: 0.05 эВ. Анализ зарядового состояния по форме спектра предполагает воспроизведение экспериментальных

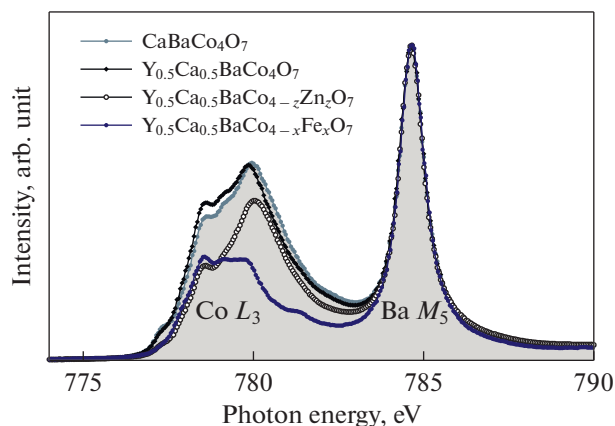


Рис. 26. Рентгеновские абсорбционные Co L_3 - и Ba M_5 -спектры $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ (затемненная область), $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$, $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$. Спектры нормированы на интенсивность Ba M_5 -линии. Из работы [209].

спектров теоретическими с учетом кристаллического поля для ионов Co^{2+} и Co^{3+} , или сравнение их со спектрами эталонных кобальтитов.

Интенсивности сигналов от двух- и трехвалентных ионов кобальта при одинаковом их содержании в материале должны быть в соотношении 3 : 4. Это отвечает в чисто ионном приближении числу вакантных $3d$ -состояний в электронных конфигурациях $3d^7$ и $3d^6$.

Для использования относительных интенсивностей спектральных полос воспользуемся следующим уравнением:

$$3c(\text{Co}^{2+}) + 4c(\text{Co}^{3+}) = k \frac{I(\text{Co}L)}{I(\text{Ba}M)}$$

Здесь $c(\text{Co}^{2+})$ и $c(\text{Co}^{3+})$ – содержание ионов Co^{2+} и Co^{3+} в химической формуле, $I(\text{Co}L)/I(\text{Ba}M)$ – относительные интенсивности Co L_3 и Ba M_5 -линий, k – коэффициент пропорциональности. Множители “3” и “4” соответствуют относительному числу дырок в Co $3d$ -оболочке, в данном случае – для $3d^7$ - и $3d^6$ -конфигураций. В этих рассуждениях предполагается, что содержание кобальта в химической формуле $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ соответствует “4”. Относительное количество замещающих кобальт элементов – цинка и железа определено по относительной интенсивности полос кобальта и бария.

Согласно номинальному составу в кобальтите $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ионы кобальта Co^{3+} и Co^{2+} находятся в равном соотношении: $c(\text{Co}^{2+}) = c(\text{Co}^{3+}) = 2$. Спектр кобальтита $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$, по сравнению со спектром $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, характеризуется

большой интенсивностью низкоэнергетической особенности при энергии 778.5 эВ и его максимум несколько сдвинут в сторону низких энергий фотонов, что свидетельствует о понижении среднего зарядового состояния, т.е. о превращении части ионов Co^{3+} в ионы Co^{2+} . Увеличение доли двухвалентных ионов, кроме изменения формы и энергетического сдвига максимума Co L_3 -спектра, приводит также к уменьшению его интегральной интенсивности. Использование интенсивностей спектральных линий позволяет записать химическую формулу соединения в следующем виде: $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.6}^{2+}\text{Co}_{1.4}^{3+}\text{O}_7$, что довольно хорошо согласуется с предполагаемым составом $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.5}^{2+}\text{Co}_{1.5}^{3+}\text{O}_7$. Следует отметить, что рентгеновские абсорбционные спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов. Поэтому содержание элементов в образцах, оцененное по рентгеновским спектрам, может отличаться от заложенного при химическом синтезе и оцененного с помощью рентгеновского дифракционного анализа за счет градиента концентрации по толщине керамического образца.

Для образца с замещением части ионов кобальта ионами Zn^{2+} , т.е. для соединения $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$, максимум спектра сдвинут в высокоэнергетическую сторону; форма спектра изменена, что свидетельствует о значительной доле трехвалентных ионов кобальта. Понижение интенсивности спектра, кроме того, отражает уменьшение содержания кобальта в образце. Принимая во внимание относительные интенсивности линий и учитывая электронейтральность, приходим к следующей химической формуле: $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{1.2}^{2+}\text{Co}_{1.5}^{3+}\text{Zn}_{1.3}^{2+}\text{O}_7$. Содержание ионов двухвалентного цинка по закладке составляло несколько большую величину: $c(\text{Zn}^{2+}) = 1.4$. В соответствии с результатами измерений магнитных свойств кобальтита $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_3\text{Zn}_1\text{O}_7$ [211], близкого по составу к исследуемому в настоящей работе, ионы кобальта Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии.

Замещение кобальта железом приводит к существенной трансформации Co L_3 -спектра: изменению его формы, понижению относительной интенсивности, сдвигу спектра в низкоэнергетическую область. Все это свидетельствует о превращении части трехвалентных ионов кобальта в двухвалентные. В соответствии с результатами рентгеноспектральных исследований химическую формулу образца кобальтита с частичным замещением кобальта железом можно записать в виде $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.5}^{2+}\text{Co}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_7$.

По форме $L_{2,3}$ -спектров зачастую трудно отделить эффекты, связанные со спином, от зарядовых эффектов. Поэтому способ оценки зарядового состояния ионов и их концентрации по относительным интенсивностям $Co\ L/Va\ M$ -линий, не зависящий от спина ионов, может быть использован как дополнительный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная статья не охватывает всего многообразия исследования обширного класса кобальтитов. Следует отметить, что многие проблемы, отмеченные в обзоре, в настоящее время не решены. В первую очередь, это касается спиновых состояний в сложных кобальтитах. Автор обзор надеется, что на примере ряда оксидных соединений кобальта ему удалось показать богатые возможности методов рентгеновской спектроскопии, которая в настоящее время интенсивно развивается благодаря применению синхротронного излучения.

Автор благодарит за помощь в проведении экспериментов, изложенных в настоящей работе, соавторов публикаций, сотрудников Института физики металлов УрО РАН: Б.А. Гижевского, В.В. Месилова, С.Н. Шамина, Н.А. Овечкину, Л.В. Елохину, С.В. Наумова, М.С. Удинцеву, В.И. Воронина, Э.З. Курмаева; сотрудников Института химии твердого тела: Д.Г. Келлерман, А.С. Семенову, Г.В. Базуева, Д.И. Туркина, Т.И. Чупахину. Особая благодарность представителям Оснабрюкского университета (Universität Osnabrück): Dr. K. Kuepper, Prof. M. Neumann.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Электрон”, АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ, проект 20-02-00461. Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двухсторонней программы “Российско-Германская лаборатория на BESSY”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanabe Y., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 753–766.
2. Ropka Z., Radwanski R.J. The Jahn–Teller-effect formation of the non-magnetic state of the Co^{3+} ion in $LaCoO_3$ // Physica B. 2002. V. 312–313. P. 777–779.
3. Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. Spin state transition in $LaCoO_3$ studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405.
4. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Ерёмин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах // Успехи физ. наук. 2009. Т. 52. С. 837–860.
5. Hollmann N., Haverkort M.W., Benomar M., Cwik M., Braden M., Lorenz T. Evidence for a temperature-induced spin-state transition of Co^{3+} in $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 174435.
6. Овчинников С.Г., Орлов Ю.С. Стабилизация состояния с промежуточным спином за счет ковалентности и особенности магнитной восприимчивости в $LaCoO_3$ // ЖЭТФ. 2007. Т. 104. С. 485–493.
7. Дудников В.А., Орлов Ю.С., Казак Н.В., Платунов М.С., Овчинников С. Г. Аномалии электронной структуры и физических свойств кобальтитов в окрестности спинового кроссовера // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. С. 604–616.
8. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Хомченко В.А., Сиженко В.В., Руттер К., Шорре С. Причины возникновения ферромагнитного состояния и колоссального магнитосопротивления в кобальтитах // ФММ. 2019. Т. 120. С. 352–359.
9. Maignan A., Caignaert V., Raveau B., Khomskii D., Sawatzky G. Thermoelectric power of $HoBaCo_2O_{5.5}$: Possible evidence of the spin blockade in cobaltites // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 026401.
10. Tomiyasu K., Koyama S. I., Watahiki M., Sato M., Nishihara K., Onodera M., Iwasa K., Nojima T., Yamasaki Y., Nakao H., Murakami Y. Spin-blockade activation in electron-doped $LaCoO_3$ // arXiv:1503.02139 [cond-mat.str-el].
11. Chang C.F., Hu Z., Wu H., Burnus T., Hollmann N., Benomar M., Lorenz T., Tanaka A., Lin H.-J., Hsieh H.H., Chen C.T., Tjeng L.H. // Spin blockade, orbital occupation, and charge ordering in $La_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$ // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 116401.
12. Matsuno J., Okimoto Y., Fang Z., Yu X. Z., Matsui Y., Nagaosa N., Kawasaki M., Tokura Y. Metallic ferromagnet with square-lattice CoO_2 sheets // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 167202.
13. Wu J. Metal-insulator transition in $Sr_{2-x}La_xCoO_4$ driven by spin-state transition // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 075120.
14. Ou X., Fan F., Li Z., Wang H., Wu H. Spin-state transition induced half metallicity in a cobaltate from first principles // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 092402.
15. Hollmann N., Hu Z., Valldor M., Maignan A., Tanaka A., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. // Electronic and magnetic properties of the kagome systems $YBaCo_4O_7$ and $YBaCo_3MO_7$ ($M = Al, Fe$) // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 085111.
16. Ballhausen C.J. Introduction to Ligand Field Theory: McGraw-Hill. 1962. 305 p.
17. Hulbert S.L., Williams G.P. 1. Synchrotron radiation sources // Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (J.A.R. Samson and D.L. Ederer, eds.). P. 1–25, Burlington: Academic Press. 2000.
18. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 429–463.

19. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: Гос. изд-во тех.-теор. лит., 1957. 518 с.
20. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд. ЛГУ, 1971. 123 с.
21. Немошкаленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев: Наукова Думка, 1972. 318 с.
22. Немошкаленко В.В., Алёшин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев: Наукова Думка, 1974. 376 с.
23. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрэн И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 494 с.
24. Немошкаленко В.В., Алёшин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова Думка. 1976. 286 с.
25. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 239 с.
26. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. М.: Наука, 1988. 175 с.
27. Nefedov V.I., Cherepin V.T. X-ray photoelectron spectroscopy of solid surfaces. Utrecht: The Netherlands, 1988. 191 p.
28. Mazalov L.N., Asanov I., Varnek V. Study of electronic structure of spin-transition complexes by XPS and Mössbauer spectroscopy // J. Electron Spectr. Relat. Phen. 1998. V. 96. P. 209–214.
29. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. Springer Verlag, 1995. 670 p.
30. Фриккель Д.П., Кузнецов М.В., Шалаева Е.В. Реконструктивная хемсорбция кислорода на Ti(0001): РФЭС и РФД исследование // ФММ. 1998. Т. 85. С. 107–120.
31. Van der Laan G., Westra C., Haas C., Sawatzky G.A. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 4369–4380.
32. Hüfner S., Osterwalder J., Riesterer T., Hulliger F. Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO // Solid State Commun. 1984. V. 52. P. 793–796.
33. Okada K., Kotani A. Complementary roles of Co 2p X-ray absorption and photoemission spectra in CoO // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. V. 61. P. 449–453.
34. Himpfel F., Fauster T. Probing valence states with photoemission and inverse photoemission // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. V. 2. P. 815–821.
35. Ma Y. X-ray absorption, emission, and resonant inelastic scattering in solids // Phys. Rev. B, 1994. V. 49. P. 5799–5805.
36. Butorin S. M., Guo J.-H., Magnuson M., Nordgren J. Resonant inelastic soft-x-ray scattering from valence-band excitations in 3d⁰ compounds // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 4242–4249.
37. Kuiper P., Guo J.-H., Sâthe, Duda L.-C., Nordgren J., Pothuizen J.J. M., de Groot F.M.F., Sawatzky G.A. Resonant X-ray Raman spectra of Cu dd excitations in Sr₂CuO₂Cl₂ // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 5204–5207.
38. Kurmaev E.Z., Korotin M.A., Galakhov V.R., Finkelstein L.D., Zabolotzky E.I., Efremova N.N., Lobachevskaya N.I., Stadler S., Ederer D.L., Callcott T.A., Zhou L., Moewes A., Bartkowski S., Neumann M., Matsuno J., Mizokawa T., Fujimori A., Mitchell J. X-ray emission and photoelectron spectra of Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 12799–12806.
39. Magnuson M., Butorin S. M., Sâthe S., Nordgren J., Ravindran P. Spin transition in LaCoO₃ investigated by resonant soft X-ray emission spectroscopy // Europhys. Lett. 2004. V. 68. P. 285–295.
40. Van Vleck J.N. The Dirac vector model in complex spectra // Phys. Rev. 1934. V. 45. P. 405–419.
41. Tsutsumi K., Nakamori H., Ichikawa K. X-ray Mn Kβ emission spectra of manganese oxides and manganates // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 929–933.
42. Rueff J.-P., Kao C.-C., Struzhkin V.V., Badro J., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K. Pressure-induced high-spin to low-spin transition in FeS evidenced by X-ray emission spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 3284–3287.
43. Vankó G., Neisius T., Molnár G., Renz F., Kárpáti S., Shukla A., de Groot F.M.F. Probing the 3d spin momentum with X-ray emission spectroscopy: The case of molecular-spin transitions // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11647–11653.
44. Chen J.-M., Chin Y.-Y., Valldor M., Hu Z., Lee J.-M., Haw S.-C., Hiraoka N., Ishii H., Pao C.-W., Tsuei K.-D., Lee J.-F., Lin H.-J., Jang L.-Y., Tanaka A., Chen C.-T., Tjeng L.H. A complete high-to-low spin state transition of trivalent cobalt ion in octahedral symmetry in SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-δ} // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1514–1519.
45. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. V. 25. Springer: N.Y. 1992. 403 p.
46. Chen C.T. Recent advances in soft-X-ray absorption spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 155–159.
47. Glatzel P., Bergmann U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes – electronic and structural information // Coordination Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 65–95.
48. Moewes A. Recent Developments in Soft X-Ray Absorption Spectroscopy // Handbook of Solid State Chemistry. 2017. V. 4. Ch. 11. P. 361–391.
49. Jaklevic J., Kirby J.A., Klein M.P., Robertson A.S., Brown G.S., Eisenberger P. Fluorescence detection of EXAFS: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films // Solid State Commun. 1977. V. 23. P. 679–682.
50. Gudat W., Kunz C. Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft-X-ray range // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 169–172.
51. Achkar A.J., Regier T.Z., Wadati H., Kim Y.-J., Zhang H., Hawthorn D.G. Bulk sensitive x-ray absorption spectroscopy free of self-absorption effects // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 081106.
52. Niibe M., Kotaka T., Mitamura T. Investigation of analyzing depth of N-K absorption spectra measured using TEY and TFY methods // J. Physics: Conference Series. 2013. V. 425. P. 132008.

53. *Abbate M., Goedkoop J., De Groot F., Grioni M., Fuggle J.C., Hofmann S., Petersen H., Sacchi M.* Probing depth of soft X-ray absorption spectroscopy measured in total-electron-yield mode // *Surf. Interface Anal.* 1992. V. 18. P. 65–69.
54. *Schroeder S.L.M., Moggridge G.D., Ormerod R.M., Rayment T., Lambert R.M.* What determines the probing depth of electron yield XAS? // *Surf. Sci.* 1995. V. 324. P. L371–L377.
55. *Frazer B.H., Gilbert B., Sonderegger B.R., Stasio G.D.* The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM // *Surf. Sci.* 2003. V. 537. P. 161–167.
56. *Isomura N., Murai T., Nomoto T., Kimoto Y.* Surface EXAFS via differential electron yield // *J. Synch. Rad.* 2017. V. 24. P. 445–448.
57. *De Groot F., Kotani A.* Core level spectroscopy of solids. CRC Press: Boca Raton, 2008. 512 p.
58. *Shulman G.R., Yafet Y., Eisenberger P., Blumberg W.E.* Observations and interpretation of X-ray absorption edges in iron compounds and proteins // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1976. V. 73. P. 1384–1388.
59. *Medarde M., Dallera C., Grioni M., Voigt J., Podlesnyak A., Pomjakushina E., Conder K., Neisius T., Tjernberg O., Barilo S.N.* Low-temperature spin-state transition in LaCoO_3 investigated using resonant x-ray absorption at the Co K edge // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 054424.
60. *De Groot F.M.F.* High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1779–1808.
61. *Cowan R.D.* The theory of atomic structure and spectra. Los Alamos series in basic and Applied Sciences, 1981. 650 p.
62. *Stavitski E., de Groot F.M.F.* The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges // *Micron.* 2010. V. 41. P. 687–694.
63. *Stavitski E., de Groot F.M.F.* CTM4XAS 3.1 – Charge Transfer Multiplet Calculations for X-Ray Absorption Spectroscopy: Simulations of XAS, XPS and XES, Spectra of Transition Metal Systems Utrecht University (2010).
64. *Thole B.T., van der Laan G., Sawatzky G.A.* Strong magnetic dichroism predicted in the $M_{4,5}$ X-ray absorption spectra of magnetic rare-earth materials // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 2086–2088.
65. *Van der Laan G., Thole B.T., Sawatzky G.A., Goedkoop J.B., Fuggle J.C., Esteva J.-M., Karnatak R., Reimeika J.P., Dabkowska H.A.* Experimental proof of magnetic x-ray dichroism // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 6529–6531.
66. *Schütz G., Frahm R., Mautner P., Wienke R., Wagner W., Wilhelm W., Kienle P.* Spin-dependent extended X-ray-absorption fine structure: Probing magnetic short-range order // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 2620–2623.
67. *Rogalev A., Wilhelm F., Jaouen N., Goulon J., Kappler J.* X-ray Magnetic Circular Dichroism: Historical Perspective and Recent Highlights, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. P. 71–93.
68. *Гребенников В.И.* Магнитный дихроизм в рентгеновской фотоэмиссии // *ФММ.* 2009. V. 107. P. 563–573.
69. *Starace A.F.* Potential-barrier effects in photoabsorption. I. General theory // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 1773–1784.
70. *Van der Laan G., Thole B.T.* Local probe for spin-orbit interaction // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 1977–1980.
71. *Carra P.* Sum rules for X-ray absorption and dichroism // *J. Electron Spectr. Relat. Phen.* 1997. V. 86. P. 139–142.
72. *Kuepper K., Raekers M., Taubitz C., Uhlarz M., Piamonteze C., de Groot F.M.F., Arenholz E., Galakhov V.R., Mukovskii Y.M., Neumann M.* The x-ray magnetic circular dichroism spin sum rule for $3d^4$ systems: Mn^{3+} ions in colossal magnetoresistance manganites // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. P. 435602.
73. *Bongers P.F.* Structuur en magnetische eigenschappen van enkele complexe oxyden der overgangselmenten. PhD thesis, University of Leiden: The Netherlands, 1957.
74. *Tarascon J.-M., Armand M.* Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources.* 2001. V. 414. P. 359–367.
75. *Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J., Sawatzky G.A., Verweij H.* Character of holes in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ and their magnetic behavior // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 221–224.
76. *Van Elp J., Eskes H., Kuiper P., Sawatzky G.A.* Electronic structure of Li-doped NiO // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 1612–1622.
77. *Nücker N., Fink J., Fuggle J.C., Durham P.J., Temmerman W.M.* Evidence for holes on oxygen sites in the high- T_c superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 5158–5163.
78. *Kaindl G., Sarma D., Strelbel O., Simmons C., Neukirch U., Hoppe R., Moller H.* On the $3d$ -configuration of copper in high- T_c superconductors // *Physica C: Supercond.* 1988. V. 153–155. P. 139–140.
79. *Yoon W.-S., Chung K.Y., McBreen J., Fischer D.A., Yang X.-Q.* Changes in electronic structure of the electrochemically Li-ion deintercalated LiNiO_2 system investigated by soft X-ray absorption spectroscopy // *J. Power Sources.* 2006. V. 163. P. 234–237.
80. *Van Elp J., Wieland J. L., Eskes H., Kuiper P., Sawatzky G.A., de Groot F.M.F., Turner T.S.* Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO_2 // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 6090–6103.
81. *De Groot F.M.F., Abbate M., van Elp J., Sawatzky G.A., Ma Y.J., Chen C.T., Sette F.* Oxygen 1s and cobalt 2p X-ray absorption of cobalt oxides // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993. V. 5. P. 2277–2288.
82. *Kemp J.P., Cox P.A.* Electronic structure of LiCoO_2 and related materials; photoemission studies // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. V. 2. P. 9653–9667.
83. *Galakhov V.R., Kurmaev E.Z., Uhlenbrock S., Neumann M., Kellerman D.G., Gorshkov V.S.* Degree of covalency of LiCoO_2 : X-ray emission and photoelectron study // *Solid State Commun.* 1996. V. 99. P. 221–224.

84. *Ensling D., Thissen A., Laubach S., Schmidt P.C., Jaegermann W.* Electronic structure of LiCoO_2 thin films: A combined photoemission spectroscopy and density functional theory study // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 195431.
85. *Galakhov V.R., Ovechkina N.A., Shkvarin A.S., Kurmaev E.Z., Shamin S.N., Kuepper K., Takács A., Raekers M., Robin S., Neumann M., Gavril? G.-N., Semenova A.S., Kellerman D.G., Käambre T., Nordgren J.* Electronic structure and X-ray spectra of defective oxides Li_xCoO_2 // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 46. P. 045120.
86. *Czyżyk M.T., Potze R., Sawatzky G.A.* Band-theory description of high-energy spectroscopy and the electronic structure of LiCoO_2 // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 3729–3735.
87. *Kosova N.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Kellerman D.G., Devyatkina E.T., Larina T.V.* Electronic state of cobalt and oxygen ions in stoichiometric and non-stoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ before and after delithiation according to XPS and DRS // *J. Power Sources.* 2003. V. 119–121. P. 669–673.
88. *Ghosh P., Mahanty S., Raja M.W., Basu R.N., Maiti H.S.* Structure and optical absorption of combustion-synthesized nanocrystalline LiCoO_2 // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. P. 1162–1167.
89. *Freitas B.G.A., Siqueira J.M.Jr., da Costa L.M., Ferreira G.B., Resende J.A.L.C.* Synthesis and characterization of LiCoO_2 from different precursors by sol-gel method // *J. Brazil. Chem. Soc.* 2017. V. 28. P. 2254–2266.
90. *Kurmaev E.Z., Wilks R.G., Moewes A., Finkelstein L.D., Shamin S.N., Kuneš J.* Oxygen X-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 165127.
91. *Molenda J., Stoklosa A., Bęk T.* Modification in the electronic structure of cobalt bronze Li_xCoO_2 and the resulting electrochemical properties // *Solid State Ionics.* 1989. V. 36. P. 53–58.
92. *Kushida K., Kuriyama K.* Mott-type hopping conduction in the ordered and disordered phases of LiCoO_2 // *Solid State Commun.* 2004. V. 129. P. 525–528.
93. *Келлерман Д.Г., Галахов В.Р., Семенова А.С., Блиновсков Я.Н., Леонидова О.Н.* Переход полупроводник–металл в дефектном кобальтите лития // *Физика тв. тела.* 2006. Т. 48. С. 510–517.
94. *Montoro L.A., Abbate M., Rosolen J.M.* Changes in the electronic structure of chemically deintercalated LiCoO_2 . *Electrochem. Solid State Lett.* 2000. V. 3. P. 410–412.
95. *Matsushita T., Mizumaki M., Ikeda N., Nakazawa M., Agui A., Saitoh Y., Nakatani T., Yoshigoe A., Nakamura S.* X-ray absorption spectroscopy in NaCo_2O_4 , LaCoO_3 , SrCoO_3 // *Surf. Rev. Lett.* 2002. V. 9. P. 1327–1331.
96. *Galakhov V.R., Neumann M., Kellerman D.G.* Electronic structure of defective lithium cobaltites Li_xCoO_2 // *Appl. Phys. A.* 2009. V. 94. P. 497–500.
97. *Yoon W.-S., Kim K.-B., Kim M.-G., Lee M.-K., Shin H.-J.* Oxygen contribution on Li-ion intercalation-deintercalation in $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ investigated by o *K*-edge and Co *L*-edge X-ray absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 2526–2532.
98. *Mizokawa T., Wakisaka Y., Sudayama T., Iwai C., Miyoshi K., Takeuchi J., Wadati H., Hawthorn D. G., Regier T. Z., Sawatzky G. A.* Role of oxygen holes in Li_xCoO_2 revealed by soft X-ray spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. P. 056404.
99. *Ensling D., Cherkashinin G., Schmid S., Bhuvaneshwari S., Thissen A., Jaegermann W.* Nonrigid band behavior of the electronic structure of LiCoO_2 thin film during electrochemical Li deintercalation // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3948–3956.
100. *Месилов В.В., Галахов В.Р., Семенова А.С., Келлерман Д.Г., Елохина Л.В.* Рентгеновские спектры и особенности строения литий-натриевого кобальтата $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ // *Физика тв. тела.* 2011. Т. 53. С. 234–238.
101. *De Groot F.M.F., Fuggle J.C., Thole B.T., Sawatzky G.A.* *2p* X-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 5459–5468.
102. *Месилов В.В., Галахов В.Р., Гужевский Б.А., Семенова А.С., Келлерман Д.Г., Раекерс М., Неуманн М.* Зарядовые состояния ионов кобальта в наноструктурированном кобальтите лития: рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры // *Физика тв. тела.* 2013. Т. 55. С. 866–871.
103. *Racah P.M., Goodenough J.B.* First-order localized-electron collective-electron transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. P. 932–943.
104. *Jonker G., Santen J.V* Magnetic compounds with perovskite structure III. Ferromagnetic compounds of cobalt // *Physica.* 1953. V. 19. P. 120–130.
105. *Thornton G., Tofield B., Williams D.* Spin state equilibria and the semiconductor to metal transition of LaCoO_3 // *Solid State Commun.* 1982. V. 44. P. 1213–1216.
106. *Korotin M.A., Ezhov S.Y., Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A.* Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 5309–5316.
107. *Padilla-Pantoja J.* Spin-lattice coupling in strongly correlated cobalt oxides investigated by synchrotron and neutron techniques. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2015.
108. *Nekrasov I.A., Streltsov S.V., Korotin M.A., Anisimov V.I.* The influence of the rare earth ions radii on the low spin to intermediate spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites: LaCoO_3 vs. HoCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 63. P. 235113.
109. *Křížek K., Novák P., Jiráček Z.* Spin state of LaCoO_3 : Dependence on CoO_6 octahedra geometry // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 054420.
110. *Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y.* Local lattice distortion during the spin-state transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. R8666–R8669.
111. *Radaelli P.G., Cheong S.-W.* Structural phenomena associated with the spin-state transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 094408.

112. *Maris G., Ren Y., Volotchaev V., Zobel C., Lorenz T., Palstra T.T.M.* // Evidence for orbital ordering in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 224423.
113. *Phelan D., Louca S., Rosenkranz S., Lee S.-H., Qiu Y., Chupas P.J., Osborn R., Zheng H., Mitchell J.F., Copley J.R.D., Sarrao J.L., Moritomo Y.* Nanomagnetic droplets and implications to orbital ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 027201.
114. *Vankó G., Rueff J.-P., Mattila A., Németh Z., Shukla A.* Temperature- and pressure-induced spin-state transitions in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 024424.
115. *Klie R.F., Zheng J.C., Zhu Y., Varela M., Wu J., Leighton C.* Direct measurement of the low-temperature spin-state transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 047203.
116. *Zhuang M., Zhang W., Ming N.* Competition of various spin states of LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 57. P. 10705.
117. *Knížek K., Hejtmanek J., Novák P.* Character of the excited state of the Co^{3+} ion in LaCoO_3 // *J. Phys. Condens. Matter.* 2006. V. 18. P. 3285–3297.
118. *Knížek K., Hejtmanek J., Jiráček Z., Tomeš P., Henry P., André A.* Neutron diffraction and heat capacity studies of PrCoO_3 and NdCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 134103.
119. *Křápek V., Novák P., Kuneš J., Novoselov D., Korotín D.M., Anisimov V.I.* // Spin state transition and covalent bonding in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 195104.
120. *Noguchi S., Kawamata S., Okuda K., Nojiri H., Motokawa M.* Evidence for the excited triplet of Co^{3+} in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 094404.
121. *Podlesnyak A., Streule S., Mesot J., Medarde M., Pomjakushina E., Conder K., Tanaka A., Haverkort M.W., Khomskii D.I.* Spin-state transition in LaCoO_3 : Direct neutron spectroscopic evidence of excited magnetic states // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 247208.
122. *Sundaram N., Jiang Y., Anderson I.E., Belanger D.P., Booth C.H., Bridges F., Mitchell J.F., Proffen T., Zheng H.* Local structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ determined from EXAFS and neutron pair distribution function studies // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 026401.
123. *Vogt T., Hriļjac J.A., Hyatt N.C., Woodward P.* Pressure-induced intermediate-to-low spin state transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 140401.
124. *Tsujimoto Y., Nakano S., Ishimatsu N., Mizumaki M., Kawamura N., Kawakami T., Matsushita Y., Yamaura K.* Pressure-driven spin crossover involving polyhedral transformation in layered perovskite cobalt oxyfluoride // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 36253.
125. *Chin Y.-Y., Lin H.-J., Hu Z., Kuo C., Mikhailova D., Lee J.-M., Haw S.-C., Chen S.-A., Schnelle W., Ishii H., Hiraoka N., Liao Y.-F., Tsuei K.-D., Tanaka A., Tjeng L.H., Chen C.-T., Chen J.M.* Relation between the Co–O bond lengths and the spin state of Co in layered cobaltates: A high-pressure study // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 3656.
126. *Mikhailova D., Hu Z., Kuo C.-Y., Oswald S., Mogare K.M., Agrestini S., Lee J.-F., Pao C.-W., Chen S.-A., Lee J.-M., Haw S.-C., Chen J.-M., Liao Y.-F., Ishii H., Tsuei K.-D., Senyshyn A., Ehrenberg H.* Charge transfer and structural anomaly in stoichiometric layered perovskite $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_4$ // *Europ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. P. 587–595.
127. *Tsujimoto Y., Li J.J., Yamaura K., Matsushita Y., Katsuya Y., Tanaka M., Shirako Y., Akaogi M., Takayama-Muromachi E.* New layered cobalt oxyfluoride, $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 3263–3265.
128. *Tsujimoto Y., Sathish C., Hong K., Oka K., Azuma M., Guo Y., Matsushita Y., Yamaura K., Takayama-Muromachi E.* Crystal structural, magnetic, and transport properties of layered cobalt oxyfluorides, $\text{Sr}_2\text{CoO}_{3+x}\text{F}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 4802.
129. *McGlothlin N., Ho D., Cava R.J.* $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$: two layered cobalt oxychlorides // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. P. 1035–1043.
130. *Chin Y.-Y., Hu Z., Su Y., Tsujimoto Y., Tanaka A., Chen C.-T.* Experimental and theoretical soft X-ray absorption study on Co^{3+} ion spin states in $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3\text{F}$ // *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters.* 2012. V. 12. P. 1800147.
131. *Belik A.A., Iikubo S., Kodama K., Igawa N., Shamoto S., Niitaka S., Azuma M., Shimakawa Y., Takano M., Izumi F., Takayama-Muromachi E.* Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of BiCoO_3 // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 798–803.
132. *Oka K., Azuma M., Chen W., Yusa H., Belik A.A., Takayama-Muromachi E., Mizumaki M., Ishimatsu N., Hiraoka N., Tsujimoto M., Tucker M.G., Atfield J.P., Shimakawa Y.* Pressure-induced spin-state transition in BiCoO_3 // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 9438–9443.
133. *Hu Z., Wu H., Haverkort M.W., Hsieh H.H., Lin H.J., Lorenz T., Baier J., Reichl A., Bonn I., Felsner C., Tanaka A., Chen C.T., Tjeng L.H.* Different look at the spin state of Co^{3+} ions in a CoO_5 pyramidal coordination // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 207402.
134. *Baier J., Jodlauk S., Kriener M., Reichl A., Zobel C., Kierspel H., Freimuth A., Lorenz T.* Spin-state transition and metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 014443.
135. *Van der Laan G., Thole B.T., Sawatzky G.A., Verduguer M.* Multiplet structure in the $L_{2,3}$ X-ray-absorption spectra: A fingerprint for high- and low-spin Ni^{2+} compound // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 6587–6589.
136. *Thole B.T., van der Laan G.* Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 3158–3171.
137. *Cartier dit Moulin C., Rudolf P., Flank A.M., Chen C.T.* Spin transition evidenced by soft X-ray absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 6196–6198.
138. *Goodenough J.B., Wold A., Arnott R.J., Menyuk N.* Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+} // *Phys. Rev.* 1961. V. 124. P. 373–384.
139. *Troyanchuk I.O., Lobanovsky L.S., Khalyavin D.D., Pastushonok S.N., Szymczak H.* Magnetic and magnetotransport properties of Co-doped manganites with

- perovskite structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 210. P. 63–72.
140. *Joy P.A., Kholam Y.B., Date S.K.* Spin states of Mn and Co in $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 8608–8610.
 141. *Joly V.L.J., Joy P.A., Date S.K., Gopinath C.S.* The origin of ferromagnetism in the two different phases of $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$: evidence from x-ray photoelectron spectroscopic studies // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. P. 649–656.
 142. *Mahendiran R., Brřrd Y., Hervieu M., Raveau B., Schiffer P.* Giant frequency dependence of dynamic freezing in nanocrystalline ferromagnetic $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 104402.
 143. *Dass R.I., Goodenough J.B.* Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.05$) // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 014401.
 144. *Park J.-H., Cheong S.-W., Chen C.T.* Double-exchange ferromagnetism in $\text{Ln}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 11072–11075.
 145. *Toulemonde O., Studer F., Barnabé A.M.A., Martin C., Raveau B.* Charge states of transition metal in “Cr, Co and Ni” doped $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ CMR manganites // *Eur. Phys. J. B.* 1998. V. 4. P. 159–167.
 146. *Van Elp J.* Comment on “Double-exchange ferromagnetism in $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ ” // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. 7649–7650.
 147. *Sikora M., Kapusta C., Knížek K., Jirák Z., Autret C., Borowiec M., Oates C. J., Procházka V., Rybicki D., Zając D.* X-ray absorption near-edge spectroscopy study of Mn and Co valence states in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 094426.
 148. *Burnus T., Hu Z., Hsieh H.H., Joly V.L.J., Joy P.A., Haverkort M.W., Wu H., Tanaka A., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H.* Local electronic structure and magnetic properties of $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ studied by X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 125124.
 149. *Чупахина Т.И., Базуев Г.В.* Синтез, структура и магнитные свойства $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.3, 0.4$) // *Неорг. матер.* 2011. Т. 47. С. 1491–1496.
 150. *Wu H., Zhu K., Xu G., Wang H.* Magnetic inhomogeneities in electron-doped manganites $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) // *Physica B.* 2012. V. 407. P. 770–773.
 151. *Shamin S.N., Mesilov V.V., Udintseva M.S., Korolev A.V., Chupakhina T.I., Bazuev G.V., Galakhov V.R.* X-ray absorption spectroscopy of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions // *Current App. Phys.* 2016. V. 16. P. 1597–1602.
 152. *Lu W.J., Zhao B.C., Ang R., Song W.H., Du J.J., Sun Y.P.* Internal friction evidence of uncorrelated magnetic clusters in electron-doped manganite $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ // *Phys. Lett.* 2005. V. 346. P. 321–326.
 153. *Sundaresan A., Tholence J.L., Maignan A., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Suard E.* Jahn-Teller distortion and magnetoresistance in electron doped $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) // *Eur. Phys. J. B.* 2000. V. 14. P. 431–438.
 154. *Mandal P., Hassen A., Loidl A.* Effect of Ce doping on structural, magnetic, and transport properties of SrMnO_3 perovskite // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 224418.
 155. *Zhang Z., Kennedy B.J., Howard C.J., Jang L.Y., Knight K.S., Matsuda M., Miyake M.* X-ray absorption and neutron diffraction studies of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_3$: transition from coherent to incoherent static Jahn–Teller distortions // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 445401.
 156. *Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S.N., Gizhevskii B.A., Skorikov N.A., Naumov S.V., Vilkov O.Y.* X-ray spectra and valence states of cations in nanostructured half-doped $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite // *Appl. Phys. A.* 2015. V. 118. P. 649–654.
 157. *Sánchez M. C., García J., Blasco J., Subías G., Perez-Cacho J.* Local electronic and geometrical structure of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$ perovskites determined by x-ray-absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 144409.
 158. *Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B.* Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. P. 247–260.
 159. *Plakhty V.P., Chernenkov Y.P., Barilo S.N., Podlesnyak A., Pomjakushina E., Moskvina E.V., Gavrilov S.V.* Spin structure and magnetic phase transitions in $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 214407.
 160. *Roy S., Dubenko I.S., Khan M., Condon E.M., Craig J., Ali N., Liu W., Mitchell B.S.* Magnetic properties of perovskite-derived air-synthesized $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{La–Ho}$) compounds // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 024419.
 161. *Rautama E.-L., Karppinen M.* R-site varied series of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$) compounds with precisely controlled oxygen content // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1102–1107.
 162. *Телегин С.В., Наумов С.В., Резнических О.Г., Памраков Е.И.* Влияние дефицита кобальта на структурный фазовый переход в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ // *Физика тв. тела.* 2015. Т. 57. С. 2222–2227.
 163. *Conder K., Podlesnyak A., Pomjakushina E., Stingaciu M.* Layered cobaltites: Synthesis, oxygen nonstoichiometry, transport and magnetic properties // *Acta Physica Polonica A.* 2007. V. 111. P. 7–14.
 164. *Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y.* Transport and magnetic properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO_2 planes over a wide range of electron and hole doping // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 134414.
 165. *Frontera C., García-Muñoz J.L., Llobet A., Aranda M.A.G.* Selective spin-state switch and metal–insulator transition in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 180405(R).
 166. *Khalyavin D.D., Barilo S.N., Shiryayev S.V., Bychkov G.L., Troyanchuk I.O., Furrer A., Allenspach P., Szymczak H., Szymczak R.* Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ single crystals // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 214421.
 167. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and

- chalcogenides // *Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
168. *Frontera C., García-Muñoz J.L., Carrillo A.E., Aranda M.A.G., Margiolaki I., Caneiro A.* Spin state of Co^{3+} and magnetic transitions in $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($R = \text{Pr, Gd}$): Dependence on rare-earth size // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 054406.
 169. *Kusuya H., Machida A., Moritomo Y., Kato K., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Nakamura A.* Structural change at metal–insulator transition of $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001. V. 70. P. 3577–3580.
 170. *Жданов К.Р., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н.* Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтате $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ // *Физика тв. тела.* 2010. Т. 52. С. 1570–1575.
 171. *Mitchell J.F., Burley J., Short S.* Crystal and magnetic structure of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$: Spin states in a perovskite-derived, mixed-valent cobaltite // *J. Appl. Physics.* 2003. V. 93. P. 7364–7366.
 172. *Martin C., Maignan A., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B.* Magnetoresistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd}$) phases // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 1421–1423.
 173. *Hu Z., Wu H., Koethe T.C., Barilo S.N., Shiryayev S.V., Bychkov G.L., Schüssler-Langeheine C., Lorenz T., Tanaka A., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Brookes N.B., Agrestini S., Chin Y.-Y., Rotter M., Tjeng L.H.* Spin-state order/disorder and metal–insulator transition in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: experimental determination of the underlying electronic structure // *New J. Physics.* 2012. V. 14. P. 123025.
 174. *Lafkioti M., Goering E., Gold S., Schütz G., Barilo S. N., Shiryayev S.V., Bychkov G.L., Lemmens P., Hinkov V., Deisenhofer J., Loidl A.* Spin state and orbital moments across the metal–insulator-transition of $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ investigated by XMCD // *New J. Physics.* 2008. V. 10. P. 123030.
 175. *Taskin A.A., Ando Y.* Electron-hole asymmetry in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$: Evidence for spin blockade of electron transport in a correlated electron system // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 176603.
 176. *Kumari A., Dhanasekhar C., Das A.* Spin state transitions associated with magnetic phase separation in $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.47$) cobaltite // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 802. P. 409–414.
 177. *Moritomo Y., Akimoto T., Takeo M., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Ohoyama K., Nakamura A.* Metal–insulator transition induced by a spin-state transition in $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.5$) // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. R13325–R13328.
 178. *Солин Н.И., Наумов С.В., Телегин С.В.* Спиновое состояние ионов Co^{3+} в слоистом кобальтите $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в парамагнитной области температур // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. V. 107. P. 206–212.
 179. *Padilla-Pantoja J., Frontera C., Herrero-Martín J., García-Muñoz J.L.* // Spin state and structural changes at the metal–insulator transition in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ by synchrotron X-rays // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 07D710.
 180. *García-Fernández M., Scagnoli V., Staub U., Mulders A.M., Janousch M., Bodenthin Y., Meister D., Patterson B.D., Mirone A., Tanaka Y., Nakamura T., Greiner S., Huang Y., Conder K.* Magnetic and electronic Co states in the layered cobaltate $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-x}$ // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 054424.
 181. *Aurelio G., Bardelli F., Prado R.J., Sánchez R.D., Saleta M.E., Garbarino G.* On the location of host Ca atoms responsible for ferrimagnetism in the layered cobaltites $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 3307–3314.
 182. *Ganorkar S., Priolkar K.R., Sarode P.R., Emura S.* X-ray spectroscopic and magnetic studies of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$ and Y // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1728. P. 020050.
 183. *Miao P., Lin X., Lee S., Ishikawa Y., Torii S., Yonemura M., Ueno T., Inami N., Ono K., Wang Y., Kamiyama T.* Hole-doping-induced melting of spin-state ordering in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5+x}$ // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 125123.
 184. *Месилов В.В., Удинцева М.С., Шамин С.Н., Наумов С.В., Телегин С.В., Гижевский Б.А., Галахов В.Р.* Определение зарядовых состояний ионов кобальта в наноструктурированных кобальтитах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии // *Физика тв. тела.* 2017. V. 59. P. 810–815.
 185. *Galakhov V.R., Udintseva M.S., Mesilov V.V., Gizhevskii B.A., Naumov S.V., Telegin S.V., Smirnov D.A.* Milling-induced chemical decomposition of the surface of $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ powders studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 493. P. 1048–1054.
 186. *Galakhov V.R., Gizhevskii B.A., Naumov S.V., Udintseva M.S., Mesilov V.V.* Effects of nonstoichiometry and plastic deformation on charge and spin states of cobalt ions in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Eu}$): Soft X-ray absorption spectroscopy studies // *Phys. Met. Metallogr.* 2019. V. 120. P. 112–116.
 187. *Naumov S.V., Voronin V.I., Berger I.F., Udintseva M.S., Mesilov V.V., Gizhevskii B.A., Telegin S.V., Galakhov V.R.* Effect of nonstoichiometry on crystal structure, charge and spin states of cobalt ions in $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$: Neutron diffraction and soft X-ray absorption spectroscopy studies // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 817. P. 152775.
 188. *Knee C.S., Price D.J., Lees M.R., Weller M.T.* Two- and three-dimensional magnetic order in the layered cobalt oxychloride $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 174407.
 189. *Tanaka A., Jo T.* Resonant 3d, 3p and 3s photoemission in transition metal oxides predicted at 2p threshold // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994. V. 63. P. 2788–2807.
 190. *Eberhardt W., Colbow K.M., Gao Y., Rogers D., Tiedje T.* Photon-stimulated desorption from CaF_2 and BaF_2 thin films grown epitaxially on $\text{GaAs}(100)$ surfaces // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 12388–12393.
 191. *Istomin S.Y., Tyablikov O.A., Kazakov S.M., Antipov E.V., Kurbakov A.I., Tsirlin A.A., Hollmann N., Chin Y.Y., Lin H.-J., Chen C.T., Tanaka A., Tjeng L.H., Hu Z.* An unusual high-spin ground state of Co^{3+} in octahedral coordination in brownmillerite-type cobalt oxide // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 10708–10713.
 192. *Tong Y., Guo Y., Chen P., Liu H., Zhang M., Zhang L., Yan W., Chu W., Wu C., Xie X.* Spin-state regulation of

- perovskite cobaltite to realize enhanced oxygen evolution activity // *Chem.* 2017. V. 3. P. 812–821.
193. Lu Y., Ma A., Yu Y., Tan R., Liu C., Zhang P., Liu D., Gui J. Engineering oxygen vacancies into LaCoO_3 perovskite for efficient electrocatalytic oxygen evolution // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2019. V. 7. P. 2906–2910.
 194. Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{Gd-BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. P. 2372–2378.
 195. Druce J., Téllez H., Burriel M., Sharp M.D., Fawcett L.J., Cook S.N., McPhail D. S., Ishihara T., Brongersma H.H., Kilner J.A. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 3593–3599.
 196. Zhu L., Wei B., Lü Z., Feng J., Xu L., Gao H., Zhang Y., Huang X. Performance degradation of double-perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxygen electrode in CO_2 containing atmospheres // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 416. P. 649–655.
 197. Manuel P., Chapon L.C., Radaelli P.G., Zheng H., Mitchell J.F. Magnetic correlations in the extended Kagome YBaCo_4O_7 probed by single-crystal neutron scattering // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 037202.
 198. Soda M., Yasui Y., Moyoshi T., Sato M., Igawa N., Kakurai K. Magnetic measurements and neutron studies on YBaCo_4O_7 and $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 310. P. e441–e442.
 199. Schweika W., Valldor M., Lemmens P. Approaching the ground state of the Kagomé antiferromagnet // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 067201.
 200. Caignaert V., Pralong V., Hardy V., Ritter C., Raveau B. Magnetic structure of $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$: Lifting of geometrical frustration towards ferrimagnetism // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 094417.
 201. Singh K., Caignaert V., Chapon L.C., Pralong V., Raveau B., Maignan A. Spin-assisted ferroelectricity in ferrimagnetic $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 024410.
 202. Tsipis E.V., Khalyavin D.D., Shiryaev S.V., Redkina K.S., Núñez P. Electrical and magnetic properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 92. P. 33–38.
 203. Galakhov V.R., Turkin D.I., Mesilov V.V., Shamin S.N., Bazuev G.V., Kuepper K. Effect of transition metal oxidation state on crystal structure and magnetic ordering in frustrated ABaM_4O_7 systems ($A = \text{Y, Ca}$; $M = \text{Co, Fe}$): X-ray diffraction, soft X-ray absorption, and magnetization studies // *Current Appl. Phys.* 2018. V. 18. P. 155–162.
 204. Valldor M. Disordered magnetism in the homologue series $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 1, 2, 3$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16. P. 9209–9225.
 205. Turkin D.I., Bazuev G.V., Korolev A.V. Structural and magnetic investigations of $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ solid solutions // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 422. P. 66–72.
 206. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., Fujita T., Motohashi T., Huang Y.-H., Valkeapää M., Fjellvåg H. Oxygen nonstoichiometry in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Large low-temperature oxygen absorption/desorption capability // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 490–494.
 207. Hao H., Zhao L., Hu J., Hu X., Hou H. Oxygen adsorption/desorption behavior of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ and its application to oxygen removal from nitrogen // *J. Rare Earths.* 2009. V. 27. P. 815–818.
 208. Kadota S., Karppinen M., Motohashi T., Yamauchi H. R-site substitution effect on the oxygen-storage capability of $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 6378–6381.
 209. Галахов В.Р., Шамин С.Н., Месилов В.В. Мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия как способ исследования кобальтитов $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Fe, Zn}$) // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. С. 610–614.
 210. Cuartero V., Blasco J., Subías G., García J., Rodríguez-Velamazán J.A., Ritter C. Structural, magnetic, and electronic properties of $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Fe, Zn}$) // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 3360–3370.
 211. Туркин Д.И., Базуев Г.В. Синтез и магнитные свойства твердых растворов $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ // *Неорг. матер.* 2013. Т. 49. С. 777–783.