

16,03

Определение зарядовых состояний ионов кобальта в наноструктурированных кобальтатах $GdBaCo_2O_{5.5}$ с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии

© В.В. Месилов¹, М.С. Удинцева², С.Н. Шамин¹, С.В. Наумов¹, С.В. Телегин¹,
Б.А. Гижевский¹, В.Р. Галахов¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский государственный университет путей сообщения,
Екатеринбург, Россия

E-mail: mesilov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2016 г.)

Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии применен для исследования зарядовых состояний ионов кобальта в наноструктурированных сложных оксидах $GdBaCo_2O_{5.5}$. На основе анализа экспериментальных и теоретических данных установлено, что в нанокерамиках $GdBaCo_2O_{5.5}$, полученных кручением под давлением, часть ионов кобальта понижает состояние окисления от Co^{3+} до Co^{2+} .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, проект № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-02-00432). Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке программы УрО РАН (проект № 15-9-2-7) и двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория на BESSY“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44287.353

1. Введение

Материалы $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (где Ln — редкоземельный элемент) обладают сложной фазовой диаграммой и наличием ряда структурных и магнитных переходов из-за особенностей слоистой кристаллической структуры, переменной валентности и различного спинового состояния кобальта. Изучение природы наносостояния в двойных слоистых оксидах кобальта в основном сосредоточено на проведении исследований пленок соответствующего состава [1,2]. В меньшей степени представлены исследования разупорядочения в системах $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ методами нагружения образцов высоким давлением [3].

В то же время изучение свойств данного класса сложных оксидов с высокой смешанной ионной и электронной проводимостью является важной задачей для повышения их эффективности в качестве твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Высокие электрохимические характеристики соединений $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ делают их перспективными материалами для использования в качестве катодов твердопливных элементов при промежуточных температурах [4,5]. Важным аспектом рассмотрения соединений-материалов ТОТЭ является задача формирования высоких удельных площадей поверхности рабочих элементов. Применение наноструктурированных материалов открывает новые перспективы в каталитических процессах ТОТЭ, таких, например, как возможное уменьшение рабочих температур [6]. Есть все основания полагать, что наноматериалы данного класса соединений будут представлять интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Соединения $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ имеют сложную слоистую структуру, состоящую из квадратных слоев, расположенных вдоль c -оси, в которой ионы редкоземельного элемента и бария располагаются упорядоченно в разных плоскостях следующим образом: $[BaO]-[CoO_2]-[LnO_{5+\delta}]-[CoO_2]$. В этом классе соединений содержание кислорода δ определяет смешанное валентное состояние и координацию ионов кобальта, которая может быть как пирамидальной, так и октаэдрической. В соединениях $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ степень окисления ионов кобальта меняется от -2.5 для $\delta = 0$ (пирамидальное окружение ионов кобальта) до $+3.5$ для $\delta = 1$ (октаэдрическое окружение ионов кобальта). Для состава с $\delta = 0.5$ присутствуют только трехвалентные ионы кобальта с чередующимся пирамидальным и октаэдрическим окружением. Изменение содержания кислорода приводит к изменению зарядового состояния ионов кобальта и, следовательно, сильно влияет на электрические, магнитные и структурные свойства [7,8]. Дефектность по кислороду в таких кобальтатах может быть обусловлена различными причинами, в том числе и наносостоянием. Одним из способов получения наносостояния оксидных материалов является метод интенсивной пластической деформации, в частности кручение под давлением. Нанооксиды, являющиеся метастабильными, характеризуются высокими степенями дефектности и микродеформации, что должно приводить к изменению зарядовых состояний $3d$ -ионов. В работах [9,10] нами было показано, что использование метода кручения под давлением для получения наноструктурированных сложных оксидов приводит к наруше-

Структурные характеристики образцов $GdBaCo_2O_{5.5}$ (D — размер областей когерентного рассеяния, ε — степень деформации)

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	D, nm	ε
Исходный	3.875(8)	7.820(4)	7.533(2)	228.33	1000	0.0126
7 GPa, $\varphi = 0^\circ$	3.872(1)	7.831(8)	7.531(2)	228.39	78	0.0792
7 GPa, $\varphi = 60^\circ$	3.873(1)	7.829(0)	7.541(2)	228.67	40	0.1209
7 GPa, $\varphi = 180^\circ$	3.867	7.811	7.514	227	58	0.1080

нию стехиометрии и изменению зарядового состояния $3d$ -ионов.

В настоящее время исследования двойных кобальтитов рентгеноспектральными методами представлены рядом работ. В [11] электронная структура $GdBaCo_2O_{5.5}$ исследована с помощью мягкой рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии и установлено спиновое состояние ионов кобальта в зависимости от температуры. Авторы [12] на основании спектров рентгеновского поглощения (XANES) на K -крае кобальта в $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ установили, что эффективная валентность Co не меняется с ростом концентрации стронция. В настоящей работе метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии применялся для исследования зарядового состояния ионов кобальта в $GdBaCo_2O_{5.5}$ после интенсивного внешнего воздействия — кручения под давлением. Проследить, как меняется электронная структура, в частности зарядовое состояние ионов кобальта, в наноструктурированном $GdBaCo_2O_{5.5}$ в зависимости от степени деформации и размеров кристаллитов, представляется важным как для интерпретации свойств нанокерамики $GdBaCo_2O_{5.5}$, так и для понимания природы наносостояния сильно коррелированных кобальтитов.

2. Особенности эксперимента и расчета

Исходные оксиды $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ получены методом твердофазного синтеза из порошков Gd_2O_3 , $BaCO_3$ и Co_3O_4 . Для определения абсолютного содержания кислорода в исходных образцах использовался метод восстановления водородом до оксидов Gd_2O_3 , BaO и металлического кобальта. Нестехиометрия по кислороду при комнатной температуре в исходных образцах $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ составила $\delta = 0.50 \pm 0.02$.

Высокоплотные нанокерамики $GdBaCo_2O_{5.5}$ получены из исходных крупнозернистых оксидов с помощью метода интенсивной пластической деформации путем одноосного сжатия, а также посредством деформации сдвига под давлением [13]. Для этих целей использовались пресс с усилием 100 т и наковальни Бриджмена из твердого сплава ВК-6 (WC-Co). Исходный крупнозернистый кобальтит помещался между наковальнями и сжимался давлением 7 ГПа. Сдвиговая деформация осуществлялась путем вращения одной наковальни относительно другой со скоростью 0.3–1 грм. Углы поворота наковален составляли 0, 60, 180 и 360°. Полученные

наноструктурированные образцы представляли собой плотные диски диаметром ~ 5 мм, толщиной ~ 0.1 мм с блестящей поверхностью. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в CrK_α -излучении.

На рис. 1 представлены фрагменты рентгенограмм образцов. Структурные характеристики исходного образца и образцов, подвергнутых одноосному сжатию, а также деформации, приведены в таблице. Деформирование кобальтита $GdBaCo_2O_{5.5}$ сдвигом под давлением приводило к уширению дифракционных линий. Слоистая

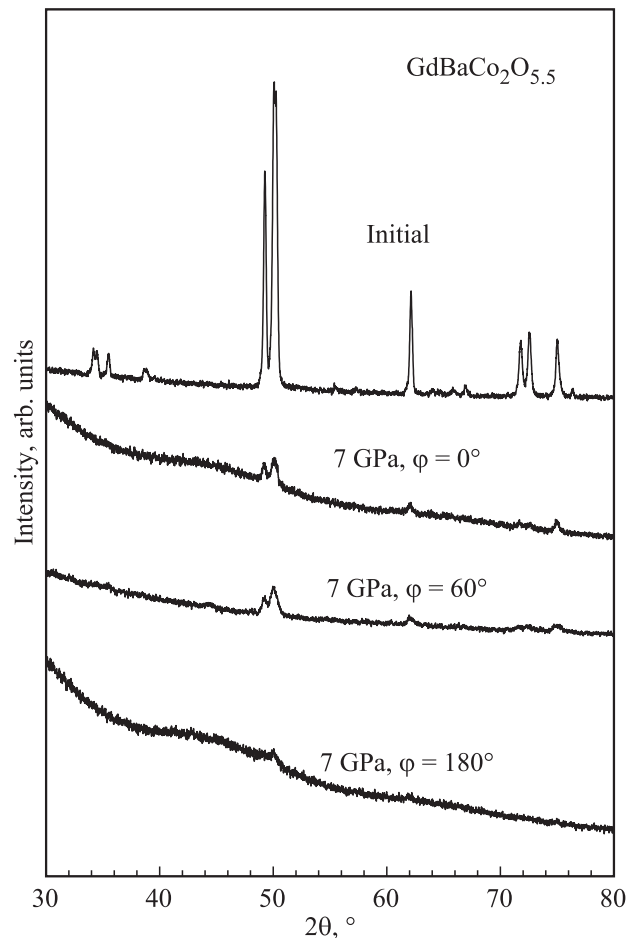


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного и наноструктурированных кобальтитов $GdBaCo_2O_{5.5}$, полученных при величине деформации, характеризуемой давлением 7 ГПа и углами поворота одной наковальни относительно другой от $\varphi = 0$ до 180° .

структура, согласно рентгеноструктурным и рентгено-спектральным данным, сохранялась. Расчеты кристаллической структуры, уточнение структурных параметров, определение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и степени деформации (микронапряжений) по результатам рентгенографических исследований проводились с использованием программного пакета PowderCell 2.3 [14]. По мере увеличения степени деформирования размеры кристаллитов уменьшались, степень деформации (микронапряжения) увеличивалась. Образец, подвергнутый сдвигу 360° , претерпевал существенные искажения решетки, вызванные аморфизацией. Степень нарушения упорядоченной кристаллической структуры этого образца высокая, и оценка его структурных характеристик не проводилась.

Рентгеновские абсорбционные спектры наноструктурированного кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного электронного выхода (TEY) путем измерения тока утечки с образца при варьировании энергии рентгеновского излучения. Спектры нормировались на ток, измеренный на решетке с золотым покрытием при входной камере. Атомные мультиплеты рентгеновских абсорбционных спектров рассчитаны с учетом кислородного окружения вокруг ионов кобальта, расщепления кристаллическим полем и зарядового переноса от кислорода к металлу [15].

3. Результаты и их обсуждение

Применение режима полного выхода фотоэффекта для получения рентгеновских абсорбционных спектров позволяет получать информацию о зарядовом состоянии ионов в приповерхностном слое образца (до десяти нанометров), поскольку регистрируются фотоэлектроны, имеющие небольшую длину свободного пробега. На рис. 2 показаны рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L$ -спектры наноструктурированных кобальтитов гадолиния-бария. Дополнительно на рис. 2 изображены спектры исходного $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Видно, что при увеличении степени деформации, соответствующей углу поворота $\varphi = 60^\circ$ и давлению 7 ГПа, для спектров наноструктурированного кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ наблюдается существенная трансформация спектра, в частности возрастание интенсивности низкоэнергетической особенности при энергии 779 eV (рис. 2). Можно предположить, что появление этой особенности связано с изменением зарядового состояния ионов кобальта в приповерхностном слое образца, которое сопровождается появлением ионов кобальта Co^{2+} (электронная конфигурация основного состояния системы — $3d^7$).

Для дальнейшего анализа и интерпретации рентгеновских абсорбционных $\text{Co } L$ -спектров, а также понимания природы их особенностей мы выполнили теоретическое моделирование спектров. Расчет теоретических $\text{Co } L$ -спектров проводился в два этапа. На первом

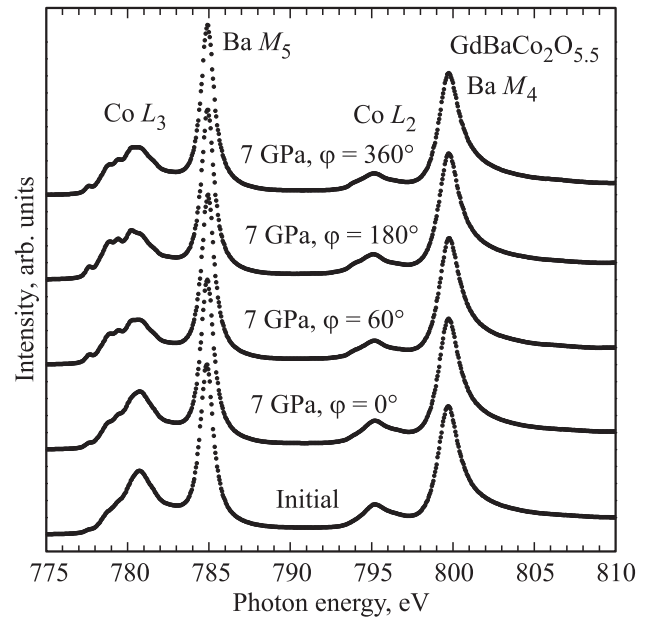


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры исходного и наноструктурированных кобальтитов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, полученных при различной величине деформации: давление 7 ГПа и угол поворота одной наковальни относительно другой от $\varphi = 0$ до 360° .

этапе вычислялся спектр чисто атомного мультиплетта. В качестве параметра включался только атомный номер и учитывался переход $2p^6 3d^n \Rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$. Абсолютная величина энергии перехода не рассчитывалась. Энергии вычисленных спектров приводились в соответствие энергиям экспериментальных спектров. На втором этапе параметры Слэтера–Кондона для прямого кулоновского взаимодействия и обменного кулоновского взаимодействия включались через интегралы Слэтера F_{dd} , F_{pd} и G_{pd} , которые были вычислены по методу Хартри–Фока. Для учета кислородного окружения вокруг иона кобальта задавался параметр кристаллического поля $10Dq$. Параметр $10Dq$ определялся как величина расщепления между e_g - и t_{2g} -орбиталями и был взят равным 1.2 eV в соответствии с данными работы [16]. Значения $10Dq$ принимались одинаковыми для основного и конечного состояний спектральных процессов.

Для выяснения зарядового состояния ионов кобальта в сильнодеформированных образцах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ мы использовали процедуру вычитания спектров, которая была апробирована в работах [9,10] и показала свою эффективность. При вычитании учитывались два требования: во-первых, интенсивность разностного спектра должна быть положительной; во-вторых, разностный спектр должен быть близок по форме к реальному L -спектру какого-либо оксида кобальта с целочисленным зарядовым состоянием иона кобальта. На рис. 3 рентгеновские абсорбционные спектры исходного образца и наноструктурированного $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, полученного при деформации 7 ГПа, $\varphi = 360^\circ$, приведены при соот-

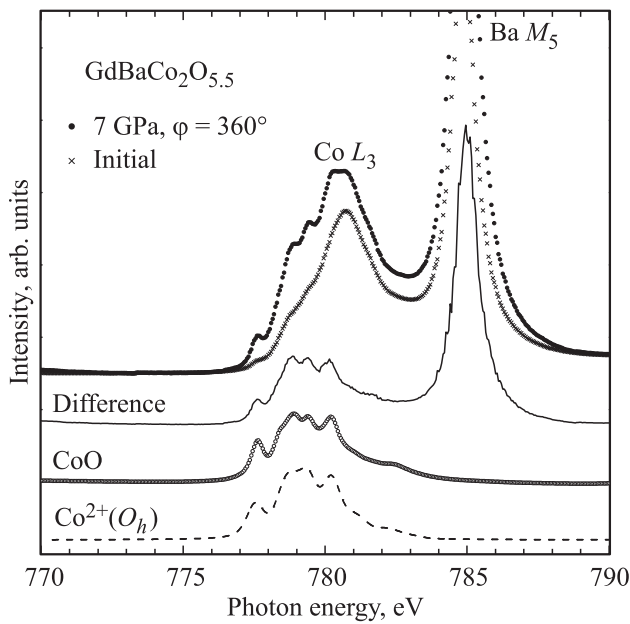


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные $Co L_3$ -спектры монокристаллического CoO , исходного и наноструктурированного $GdBaCo_2O_{5.5}$, полученного при величине деформации 7 GPa, $\varphi = 360^\circ$. Разностный спектр („difference“) получен вычитанием спектра исходного образца из спектра деформированного образца. Штриховая линия — расчет атомного мультиплета для ионов Co^{2+} в кислородном октаэдрическом (O_h) окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 1.2 eV$.

ношении спектральных интенсивностей, используемых при вычитании. Разностный спектр показан сплошной линией и сопоставлен со спектром монооксида кобальта CoO (получен и аттестован в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН) и с расчетом мультиплета для ионов Co^{2+} в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 1.2 eV$ (показан штриховой линией). Видно, что разностный спектр практически полностью соответствует спектру для ионов Co^{2+} в кислородном октаэдрическом окружении. Таким образом, интенсивные пластические деформации приводят к изменению зарядового состояния части ионов кобальта и появлению ионов Co^{2+} в образцах наноструктурированного кобальтита гадолиния-бария. Предполагая, что в исходном образце ионы кобальта трехвалентны, получаем, что в наноструктурированном кобальтите, полученном деформацией с параметрами 7 GPa, $\varphi = 360^\circ$, в приповерхностном слое образца ионы кобальта Co^{2+} и Co^{3+} находятся в приблизительно одинаковом соотношении.

Для определения зарядового состояния ионов Gd в наноструктурированных кобальтитах $GdBaCo_2O_{5.5}$ были измерены рентгеновские абсорбционные $Gd M$ -спектры, которые показаны на рис. 4. Спектры не изменяют своей формы и энергетического положения при увеличении деформации. Это означает, что зарядовое состо-

яние ионов гадолиния в $GdBaCo_2O_{5.5}$ устойчиво при пластической деформации. Зарядовое состояние ионов гадолиния подтверждено расчетами мультиплетов рентгеновских абсорбционных спектров для ионов Gd^{3+} . Полученные результаты свидетельствуют об обоснованности применения расчетов атомных мультиплетов для оценки зарядовых состояний ионов, в том числе и ионов кобальта.

Данные, полученные из рентгеновских абсорбционных $Co L$ -спектров, свидетельствуют о нарушении зарядового состояния ионов кобальта в наноструктурированных образцах $GdBaCo_2O_{5.5}$, причем использованный нами метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии в режиме полного электронного выхода отражает изменения в приповерхностных слоях нанокристаллитов.

На дефектность приповерхностных слоев наноструктурированного $GdBaCo_2O_{5.5}$ указывают также рентгеновские абсорбционные $O K$ -спектры, представленные на рис. 5. Эти спектры определяются электрическим дипольным переходом электронов с $1s$ -уровня на вакантные $2p$ -состояния кислорода. Поскольку $2p$ -орбитали кислорода вовлечены в химическую связь с ионами кобальта, область вблизи края поглощения отображает распределение $Co 3d-O 2p$ -состояний. Спектры приведены с одинаковой интенсивностью в спектральной области 529.5–530 eV. Для сравнения на рисунке наряду со спектрами наноструктурированных кобальтитов $GdBaCo_2O_{5.5}$ представлены также спектры образцов $GdBaCo_2O_{5.55}$ и $GdBaCo_2O_{5.1}$. Кобальтиты

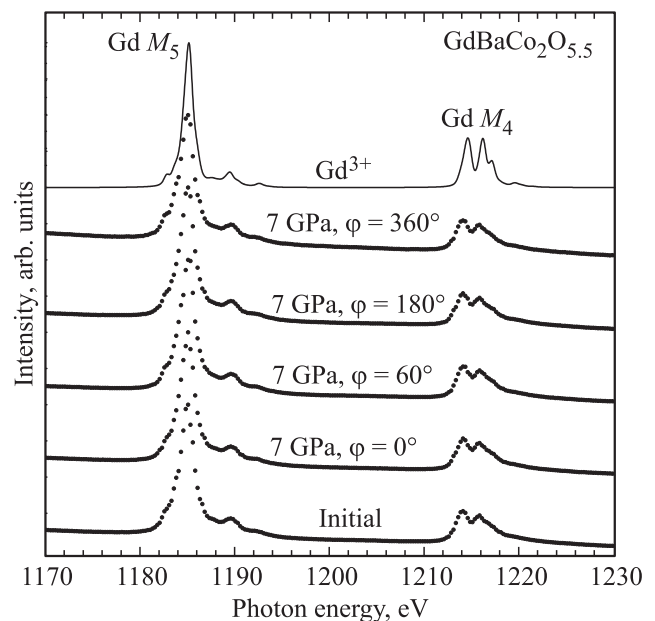


Рис. 4. Рентгеновские абсорбционные $Gd M_{4,5}$ -спектры, измеренные в режиме полного электронного выхода (TEY) для исходного и наноструктурированных кобальтитов $GdBaCo_2O_{5.5}$, полученных при различной величине деформации: давление 7 GPa и угол поворота одной наковальни относительно другой от $\varphi = 0$ до 360° . Сплошная линия — расчет мультиплетов для ионов Gd^{3+} .

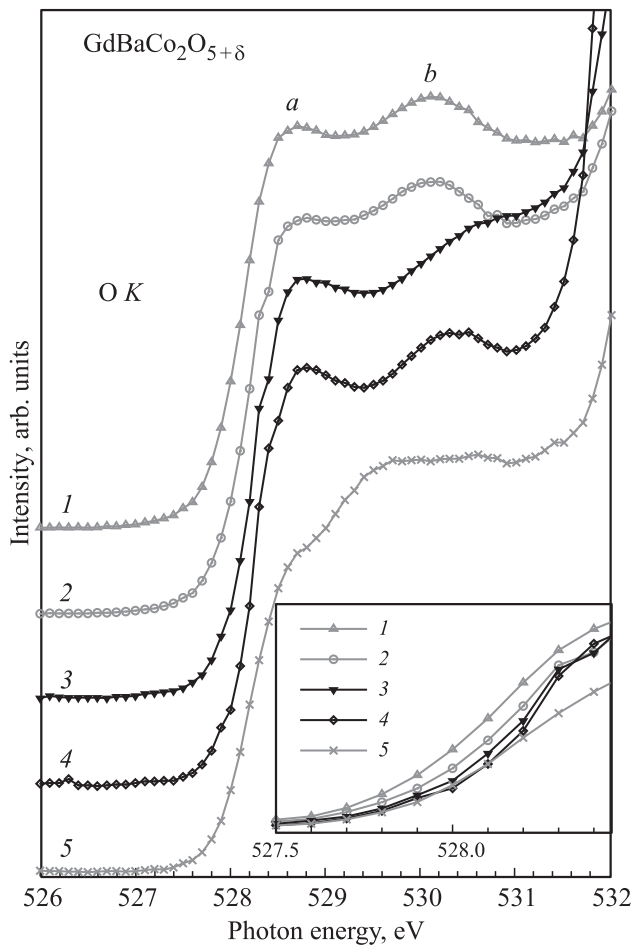


Рис. 5. Рентгеновские абсорбционные O K-спектры для исходного, дефектных и наноструктурированных кобальтитов $GdBaCo_2O_{5+\delta}$. 1 — $GdBaCo_2O_{5.55}$, 2 — $GdBaCo_2O_{5.5}$ после деформации при давлении 7 ГПа и угле поворота одной наковальни относительно другой $\varphi = 0^\circ$, 3 — $GdBaCo_2O_{5.5}$ после деформации при давлении 7 ГПа и угле поворота наковальни $\varphi = 360^\circ$, 4 — $GdBaCo_2O_{5.5}$ (исходный), 5 — $GdBaCo_2O_{5.1}$. На вставке приведены те же спектры в области энергий вблизи края поглощения.

$GdBaCo_2O_{5.55}$ и $GdBaCo_2O_{5.1}$ — крупнозернистые образцы, полученные по стандартной керамической технологии при различных давлениях кислорода. Спектральная область от 528 до 532 eV (особенности a и b) образована смешиванием незанятых Co $3d(t_{2g})$ - и Co $3d(e_g)$ -состояний с O $2p$ -состояниями. В эти спектры вносят вклад ионы кобальта, находящиеся как в узлах пирамид, так и в узлах тетраэдров [11].

В соединении $GdBaCo_2O_{5.55}$ формальная валентность ионов кобальта 3.05. Для дефектных кобальтитов лития показано, что зарядовая компенсация при деинтеркаляции щелочного металла в Li_xCoO_2 (повышение формальной валентности ионов кобальта) осуществляется за счет дырок в $2p$ -состояниях кислорода и приводит к возникновению вакантных электронных O $2p$ -состояний вблизи края O K-поглощения [17,18]. Таким об-

разом, небольшое возрастание плотности состояний в O K-спектре поглощения $GdBaCo_2O_{5.55}$ связано с появлением дырок в $2p$ -состояниях кислорода (L). Электронную конфигурацию ионов кобальта для данного соединения можно записать в виде $3d^6\bar{L}$.

Кобальтит $GdBaCo_2O_{5.1}$ характеризуется наличием дефектов по кислородной подрешетке. Согласно формальному элементному составу, 40% ионов кобальта находятся в зарядовом состоянии 2+ ($3d^7$ -конфигурация). Уменьшение спектральной интенсивности в области вблизи края поглощения показывает частичное заполнение $3d$ -состояний (по сравнению с кобальтитом $GdBaCo_2O_{5.5}$). Как показано на вставке к рис. 5, интенсивность припороговой области O K-спектров поглощения уменьшается с ростом степени деформации, что свидетельствует об уменьшении содержания кислорода и, как следствие, о появлении в этих кобальтитах ионов Co^{2+} . Однако рентгенодифракционные данные показали лишь незначительные изменения объема элементарной ячейки, свидетельствующие о малом изменении содержания кислорода в объеме образца. Рентгенодифракционные измерения являются объемно-чувствительными, в то время как рентгеноабсорбционные спектры в режиме полного электронного выхода являются поверхностно-чувствительными. Некоторое различие между результатами рентгеновской дифракции и рентгеновского поглощения следует отнести к различию между объемом и поверхностью наноструктурированных кобальтитов. Поэтому изменение зарядового состояния ионов кобальта и содержания кислорода происходит в приповерхностных слоях.

4. Заключение

Рентгеновские абсорбционные Co L-, Gd M- и O K-спектры наноструктурированного $GdBaCo_2O_{5.5}$, полученного методом интенсивной пластической деформации (одноосное сжатие и кручение под давлением), были приведены в сравнении с расчетами атомных мультиплетов для ионов кобальта с учетом расщепления кристаллическим полем. Установлено, что в нанокерамиках $GdBaCo_2O_{5.5}$, полученных кручением под давлением, часть ионов кобальта понижает состояние окисления от Co^{3+} до Co^{2+} благодаря формированию дефектов по кислороду. При этом происходит изменение величины параметра расщепления кристаллическим полем и кислородного окружения части трехвалентных ионов кобальта. Наши результаты показывают, что в наноструктурированном $GdBaCo_2O_{5.5}$ содержатся Co^{2+} -ионы. Результаты работы свидетельствуют об эффективности методов рентгеновской спектроскопии для исследования воздействия интенсивных пластических деформаций на оксиды на начальной стадии процесса, когда стандартные методы рентгеновской дифракции еще не детектируют образование новых фаз. Найденные закономерности влияния пластической деформации на

зарядовые состояния ионов кобальта в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ могут быть использованы для управления технологическими процессами получения наноструктурированных образцов.

Список литературы

- [1] M. Burriel, M. Casas-Cabanas, J. Zapata, H. Tan, J. Verbeeck, C. Solis, J. Roqueta, S.J. Skinner, J.A. Kilner, G. Van Tendeloo, J. Santiso. *Chem. Mater.* **22**, 5512 (2010).
- [2] S. Bao, C. Ma, G. Chen, X. Xu, E. Enriquez, C. Chen, Y. Zhang, J.L. Bettis, jr., M.H. Whangbo, C. Dong, Q. Zhang. *Sci Rep.* **4**, 4726 (2014).
- [3] В.Д. Дорошев, В.А. Бородин, Ю.Г. Пашкевич, В.И. Каменев, А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко. *Физика и техника высоких давлений* **15**, 21 (2005).
- [4] A.J. Jacobson. *Chem. Mater.* **22**, 660 (2010).
- [5] С.Я. Истомина, Е.В. Антипов. *Успехи химии* **82**, 686 (2013).
- [6] A. Tarancon. *Energies* **2**, 1130 (2009).
- [7] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
- [8] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 180405 (2002).
- [9] V.V. Mesilov, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, N.I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A.R. Cioroianu, M. Neumann. *J. Electron. Spectr. Related Phenom.* **185**, 598 (2012).
- [10] В.В. Месилов, В.Р. Галахов, Б.А. Гижевский, А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман, М. Raekers, M. Neumann. *ФТТ* **55**, 866 (2013).
- [11] Z. Hu, Hu Wu, T.C. Koethe, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, C. Schubler-Langeheine, T. Lorenz, A. Tanaka, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, N.B. Brookes, S. Agrestini, Y.-Y. Chin, M. Rotter, L.H. Tjeng. *New J. Phys.* **14**, 123025 (2012).
- [12] М.С. Платунов, В.А. Дудников, Ю.С. Орлов, Н.В. Казак, Л.А. Соловьев, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, П.В. Дороватовский, С.Н. Верещагин, К.А. Шайхутдинов, С.Г. Овчинников. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 214 (2016).
- [13] Б.А. Гижевский, В.Д. Журавлев, Р.Г. Захаров, М.И. Зиниград, Е.А. Козлов, Л.И. Леонтьев, С.В. Наумов, С.А. Петрова, В.П. Пилюгин, А.Я. Фишман, Н.М. Чеботасв. *ДАН* **405**, 489 (2005).
- [14] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.* **9**, 301 (1996).
- [15] E. Stavitski, F.M.F. de Groot. *Micron* **41**, 687 (2010).
- [16] F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle. *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
- [17] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen. *Electrochem. Solid State Lett.* **3**, 410 (2000).
- [18] V.R. Galakhov, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, S.N. Shamin, E.Z. Kurmaev, K. Kuepper, A. Takács, M. Raekers, S. Robin, M. Neumann, G.-N. Gavrilă, A.S. Semenova, D. G. Kellermann, T. Käämbre, J. Nordgren. *Phys. Rev. B* **74**, 045120 (2006).