

# Спиновые состояния ионов кобальта в объеме и на поверхности $\text{LaCoO}_3$ по рентгеновским абсорбционным, эмиссионным и фотоэлектронным спектрам

В. Р. Галахов<sup>+1)</sup>, М. С. Удинцева<sup>+</sup>, Д. А. Смирнов<sup>\*</sup>, А. А. Макарова<sup>×</sup>, К. Кюппер<sup>°2)</sup>

<sup>+</sup>Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Institute of Solid State and Material Physics, Dresden University of Technology, 01062 Dresden, Germany

<sup>×</sup>Physikalische Chemie Institut für Chemie und Biochemie Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany

<sup>°</sup>University of Osnabrück, Department of Physics, 49076 Osnabrück, Germany

Поступила в редакцию 24 мая 2023 г.

После переработки 25 июня 2023 г.

Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Мы представляем результаты исследований спиновых состояний трехвалентных ионов кобальта в монокристаллическом кобальтите  $\text{LaCoO}_3$  с помощью рентгеновских фотоэлектронных,  $\text{Co } L_{2,3}$ - и  $\text{O } K$ -рентгеновских абсорбционных, а также  $\text{Co } K\beta_{1,3}$ -рентгеновских эмиссионных спектров. Мы показываем, что при комнатной температуре в объеме монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии, а на поверхности  $\text{LaCoO}_3$  присутствуют высокоспиновые ионы  $\text{Co}^{2+}$ , высокоспиновые ионы  $\text{Co}^{3+}$ , низкоспиновые ионы  $\text{Co}^{3+}$  и, вероятно, также промежуточно-спиновые ионы  $\text{Co}^{3+}$ .

DOI: 10.31857/S1234567823150077, EDN: hxjjgr

Кобальтит лантана  $\text{LaCoO}_3$  интересен с точки зрения изучения вопроса о спиновых состояниях ионов  $\text{Co}^{3+}$ . В этом соединении ионы  $\text{Co}^{3+}$  октаэдрически окружены ионами кислорода. Известно, что ионы трехвалентного кобальта (электронная конфигурация  $3d^6$ ) в поле лиганда могут находиться с в низкоспиновой (LS,  $S = 0$ ), промежуточно-спиновой (IS,  $S = 1$ ) и высокоспиновой (HS,  $S = 2$ ) конфигурациях. При низких температурах (ниже, чем 90 К)  $\text{LaCoO}_3$  является диамагнитным изолятором с ионами кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии со спином  $S = 0$  [1–4]. При температурах выше 90 К кобальтит  $\text{LaCoO}_3$  переходит в парамагнитное состояние, а при температурах выше 500 К реализуется металлическое состояние [1–4]. Внимание многих исследователей сосредоточено на установлении сценария спин-спиновых переходов ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  при изменении температуры.

Возможность перехода электронов из низкоспинового состояния в промежуточно-спиновое (LS  $\rightarrow$  IS в  $\text{LaCoO}_3$ ) при повышении температуры поддержана работами [5–16]. Сценарий LS  $\rightarrow$  IS отвергнут в пользу перехода LS  $\rightarrow$  HS в [17–26]. При низких температурах ионы  $\text{Co}^{3+}$  должны находиться в низкоспиновом состоянии, но авторы работы [27], основываясь

на результатах рентгеновской фотоэмиссии, предположили, что в  $\text{LaCoO}_3$  при 100 К сосуществуют ионы  $\text{Co}^{3+}$  в LS-, IS- и HS-состояниях. С помощью рентгеновских абсорбционных  $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров авторы работы [21] показали, что при 20 К в  $\text{LaCoO}_3$  реализуется низкоспиновое состояние трехвалентных ионов кобальта, а при 650 К 50 % ионов  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии, а 50 % – в низкоспиновом.

Таким образом, проблема спиновых состояний  $\text{Co}^{3+}$ -ионов кобальта в кобальтите  $\text{LaCoO}_3$  при высоких температурах до сих пор не решена. Более того, остается открытым вопрос о спиновых состояниях ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  и при комнатной температуре. На основе расчетов GGA +  $U$  и фотоэлектронных измерений предположено промежуточно-спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  [28]. На основании анализа рентгеновских абсорбционных  $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров сделано предположение о низкоспиновом характере ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  при комнатной температуре [29]. В работе [30] по результатам измерения рентгеновских абсорбционных  $\text{O } K$ -спектров утверждается, что на поверхности кобальтита реализуется промежуточно спиновое, а в объеме — низкоспиновое состояние. Поэтому целью нашего исследования является определение спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  при комнатной температуре с использованием комплементарных методов рентгеновской спектроскопии.

<sup>1)</sup>e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

<sup>2)</sup>К. Кюппер.

Монокристалл  $\text{LaCoO}_3$  был выращен в Национальном исследовательском технологическом университете “МИСиС” (Москва) в группе профессора Я. М. Муковского методом зонной плавки с радиационным нагревом. Структура и однофазность образца проверены с помощью рентгеновского дифракционного анализа. Элементный состав образца оценивали с помощью рентгеновского электронного микроанализатора JСХА-733 (JEOL). Согласно данным рентгеновского микроанализа состав образца можно записать в виде  $\text{La}_{0.98}\text{Co}_{1.00}\text{O}_3$  (после перевода массовых процентов в атомные). С помощью вышеуказанного оборудования определить содержание кислорода не представлялось возможным.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНІ6500 ci Multitechnique System с использованием монохроматизированного  $\text{Al } K\alpha$ -излучения. Для получения чистой поверхности, пригодной для фотоэлектронных исследований, монокристалл был сломан в высоковакуумной камере спектрометра непосредственно перед измерениями.

Рентгеновские абсорбционные спектры кобальта  $L_{2,3}$  и кислорода  $K$  получены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II в режиме полного фотоэлектронного выхода регистрацией тока утечки с образца. Для исключения влияния загрязнения деталей спектрометра кислород-содержащими веществами  $O$   $K$ -спектры исследуемых образцов нормированы на спектр кислорода от золотой фольги, измеренный в том же энергетическом интервале.

Рентгеновские эмиссионные  $\text{Co } K\beta_{1,3}$ -спектры получены на синхротронной линии BM20 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) при комнатной температуре и при 100 К.

Мультиплетные расчеты спектров ионов  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновых и низкоспиновых состояниях с учетом кристаллического поля, кулоновского и обменного взаимодействий между  $2p$ -дырками и  $3d$ -электронами, расщепления кристаллическим полем, спин-орбитального взаимодействия и эффектов переноса заряда выполнены с использованием программного пакета STM4XAS [31]. Параметры кристаллического поля  $10Dq$  для высокоспинового и низкоспинового состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах приняты соответственно равными 0.6 и 1.6 эВ.

На рисунке 1 представлен обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр  $\text{LaCoO}_3$ , в котором видны лишь сигналы от элементов, входящих в химическую формулу. Сигнал  $1s$  углерода, появившийся из-за загрязнения поверхности образца, доволь-

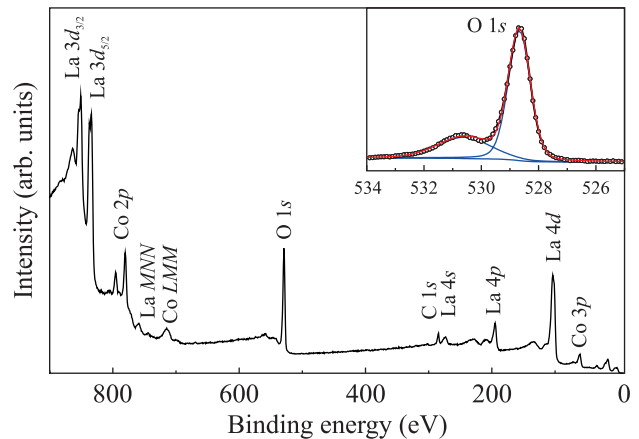


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгеновский фотоэлектронный обзорный спектр  $\text{LaCoO}_3$ . На вставке показан  $O$   $1s$ -спектр

но слабый. Элементный состав образца, установленный по рентгеновскому фотоэлектронному спектру,  $\text{La}_{1.1}\text{Co}_{1.00}\text{O}_{3.5}$ , близок к составу, определенному с помощью рентгеновского микроанализа. Соотношение количества атомов кобальта и лантана соответствует погрешности измерения. Несколько завышенное содержание кислорода, по-видимому, связано с наличием на поверхности образца гидроксидов  $\text{OH}$ . Проявление сигнала от гидроксильной группы видно на вставке к рис. 1, где приведен рентгеновский фотоэлектронный  $O$   $1s$ -спектр, разложенный на две составляющие. Интенсивный пик при 528.8 эВ соответствует  $O$   $1s$ -состоянию объемного  $\text{LaCoO}_3$ . Высокоэнергетическая составляющая спектра при 530.5 эВ обусловлена гидроксидом  $\text{OH}$ . Этот спектр хорошо согласуется с литературными спектрами [32–34].

Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы  $\text{LaCoO}_3$  показан на рис. 2а. В дополнение к сигналам  $\text{La } 5s$ ,  $\text{La } 5p$  и  $O$   $2s$  вблизи вершины валентной полосы имеются особенности  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , упомянутые в литературе [32–39]. Согласно расчетам в рамках кластерной модели взаимодействия конфигураций [33] и LDA-расчетам плотности электронных состояний [40] пик  $A$  сформирован  $\text{Co } 3d$ -состояниями; в особенности  $C$  и  $D$  также дают некоторый вклад  $\text{Co } 3d$ -состояния, тогда как структура  $B$  образована  $O$   $2p$ -состояниями. Таким образом, наши рентгенофотоэлектронные исследования  $\text{LaCoO}_3$  хорошо согласуются с литературными данными. Электронная структура, оцененная по фотоэлектронным спектрам, соответствует структуре  $\text{LaCoO}_3$ .

На рисунке 2b показаны рентгеновские фотоэлектронные  $\text{Co } 2p_{3/2,1/2}$ -спектры  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{LiCoO}_2$ . Известно, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LiCoO}_2$  находятся в низкос-

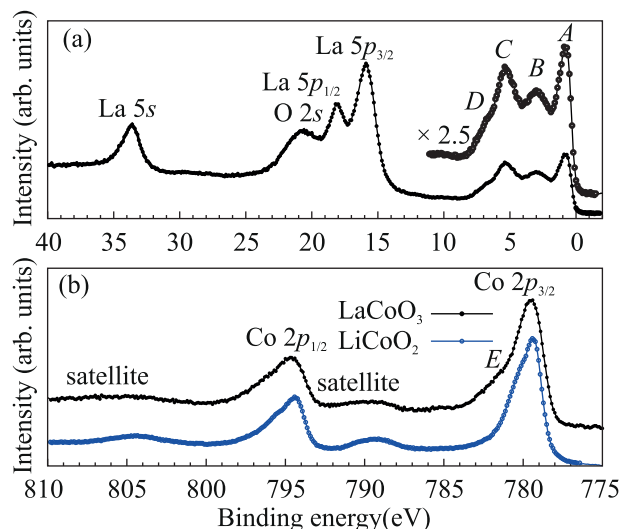


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Рентгеновские фотоэлектронные La 5s-, O 2s-, La 5p-спектры и спектр валентной полосы  $\text{LaCoO}_3$ ; (b) – Co 2p-спектры  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{LiCoO}_2$

пиновом состоянии. Полосы при энергиях связи 790 и 804 эВ представляют собой сателлиты зарядового переноса (конечное состояние фотоэмиссионного процесса  $\text{Co } 2p^5 3d^6$ ), а основные линии определяются  $\text{Co } 2p^5 3d^7 \underline{L}$ -состояниями; здесь  $\underline{L}$  означает перенос электрона от кислорода к кобальту. Спектры  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{LiCoO}_2$  близки. Плечо E в спектре  $\text{LaCoO}_3$  можно объяснить либо наличием ионов  $\text{Co}^{2+}$  в материале [41–43], либо эффектом нелокального экранирования [44]. Нелокальная экранировка невозможна для низкоспиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  с полностью занятыми орбиталями  $t_{2g}^6$  [44]. Выявление зарядового и спинового состояний ионов в кобальтите, таким образом, должно также прояснить природу этого плеча в рентгеновских фотоэлектронных Co 2p-спектрах  $\text{LaCoO}_3$ .

Для определения спиновых состояний трехвалентных ионов кобальта воспользуемся рентгеновскими абсорбционными Co L-спектрами, показанными на рисунке 3а. Спектры измерены при двух ориентациях образца относительно синхротронного пучка: при почти перпендикулярном падении луча (угол между плоскостью кристалла и пучком  $70^\circ$ , спектр 1) и при  $40^\circ$  (спектр 2). На спектрах видны отчетливые особенности A–B–C–D–E. Особенности A–B–C указывают на присутствие в образце ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Это следует из совпадения энергетического положения этих особенностей с пиками Co L<sub>3</sub>-спектра CoO. В частности, особенность A может служить “отпечатком пальцев” ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Эта слабоинтенсивная предпиковая структура, связанная с примесью ионов

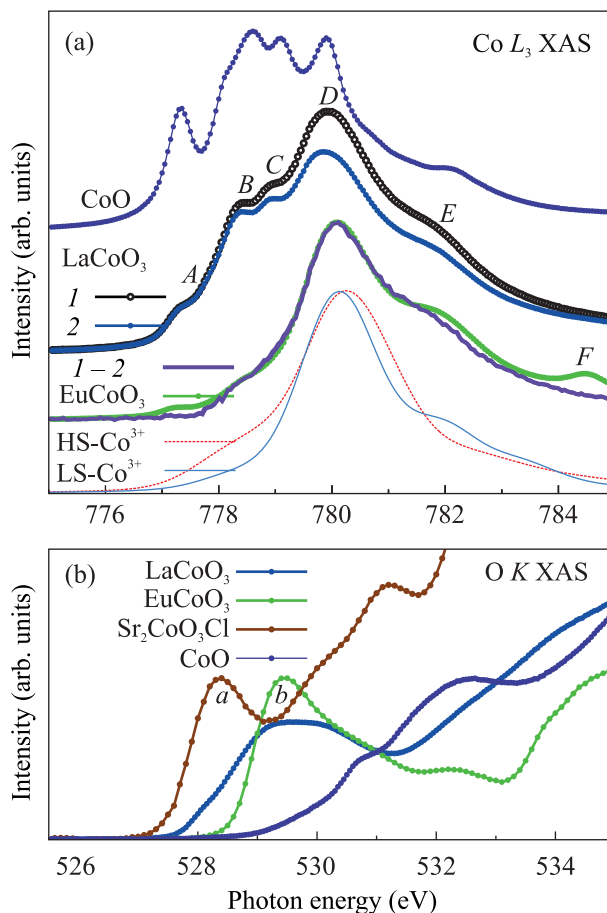


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Рентгеновские абсорбционные Co L<sub>3</sub>-спектры монокристаллов CoO and  $\text{LaCoO}_3$ . Спектры  $\text{LaCoO}_3$  измерены при двух ориентациях образца относительно синхротронного луча: при почти перпендикулярном падении луча на поверхность образца (угол между лучом и плоскостью кристалла  $70^\circ$ , спектр 1) и при угле  $40^\circ$  (спектр 2). Спектр 1–2 – разностный, получен вычитанием из спектра 1 спектра 2 при соотношении интенсивностей, показанном на рисунке. Для сопоставления со спектром  $\text{EuCoO}_3$  ( $\text{LS-Co}^{3+}$ -ионы) интенсивность разностного спектра умножена на 4.7. Приведены результаты мультиплетного расчета спектров  $\text{Co}^{3+}$ -ионов в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях. (b) – Рентгеновские абсорбционные O K-спектры  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{EuCoO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  и CoO

двухвалентного кобальта, проявлялась в сложных кобальтитах: в гетероструктурах на основе кобальта и в слоистых кобальтитах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [45, 46], в том числе после пластической деформации кобальтитов [47]. Двухвалентные ионы кобальта появляются в материале из-за небольшого дефицита кислорода либо благодаря восстановлению трехвалентных ионов кобальта на поверхности [48].

Теоретические спектры, рассчитанные для ионов HS-Co<sup>3+</sup> и LS-Co<sup>2+</sup>, показаны в нижней части рис. 3а. Характеристика высокоспиновых состояний ионов Co<sup>3+</sup> — особенности В–С при 778–779 эВ. Особенность С имеет вклад как от ионов HS-Co<sup>3+</sup>, так и от ионов HS-Co<sup>2+</sup>. Особенность Е определяется ионами LS-Co<sup>3+</sup>.

Выделим спектральные сигналы ионов трехвалентного кобальта. Очевидно, что спектр, измеренный для образца, синхротронный луч на который падает под малым углом, в большей степени определяется вкладом поверхности, чем спектр, полученный при почти перпендикулярном падении луча на образец.

На рисунке 3а показаны два Co L<sub>3</sub>-спектра LaCoO<sub>3</sub> при одинаковой интенсивности пика А. Нормировка на пик А предполагает равный вклад ионов Co<sup>2+</sup> в формирование этих спектров. Примененная геометрия регистрации спектра позволяет компенсировать вклад сигналов от поверхностных слоев. Можно предположить, что в поверхностные слои дают вклад ионы HS-Co<sup>2+</sup>, HS-Co<sup>3+</sup> и LS-Co<sup>3+</sup> и, возможно, IS-Co<sup>3+</sup>.

Разностный спектр, полученный при таком соотношении интенсивностей спектров, характеризует ионы Co<sup>3+</sup> в объеме LaCoO<sub>3</sub>. Он практически совпадает со спектром кобальтита EuCoO<sub>3</sub>, в котором ионы Co<sup>3+</sup> находятся в низкоспиновом состоянии [49], и с теоретическим спектром для LS-Co<sup>3+</sup>-ионов. Особенность F в спектре EuCoO<sub>3</sub> — Va M<sub>5</sub>-линия, возникающая из-за загрязнения образца примесью бария в процессе синтеза. Из этих экспериментов следует, что ионы Co<sup>3+</sup> в объеме LaCoO<sub>3</sub> при комнатной температуре находятся в низкоспиновом состоянии. Это согласуется с результатами работы [29], в которой подобный вывод сделан на основе анализа формы абсорбционных Co L<sub>2,3</sub>-спектров.

Несколько иной результат следует из измерений рентгеновских абсорбционных O K-спектров. На рисунке 3б показаны рентгеновские абсорбционные O K-спектры LaCoO<sub>3</sub>, EuCoO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl и CoO. Эти спектры обусловлены электронным переходом O 1s → O 2p. Поскольку электронные орбитали кобальта и кислорода смешаны, O K-спектр отражает распределение незанятых состояний Co 3d (t<sub>2g</sub> и e<sub>g</sub>).

Согласно работе [50] трехвалентные ионы кобальта в пирамидах Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl находятся в высокоспиновом состоянии. Первый максимум спектра (а) сформирован незанятыми орбиталями Co 3d<sub>xz</sub>, 3d<sub>yz</sub> и 3d<sub>xy</sub>. В октаэдрах EuCoO<sub>3</sub> ионы Co<sup>3+</sup> находятся в низкоспиновом состоянии [49]. Оболочка t<sub>2g</sub> полностью занята и в спектре поглощения t<sub>2g</sub>-орбитали не

проявляются. Пик b в спектре O K отражает незанятые e<sub>g</sub>-состояния. Спектр CoO находится гораздо выше по энергии и почти не покрывает спектральную область, в которой отображаются сигналы от трехвалентного кобальта. Спектр LaCoO<sub>3</sub> значительно шире спектра EuCoO<sub>3</sub> и простирается в область низких энергий. Это означает, что состояния t<sub>2g</sub> в LaCoO<sub>3</sub> частично незаняты.

Имеется значительное расхождение между результатами измерений L-спектров кобальта и K-спектров кислорода, что можно объяснить различием состояний Co 3d на поверхности и в объеме образца. Поскольку спектры рентгеновского поглощения измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов, глубина анализа составляет около 5–10 нм. Благодаря изменению ориентации монокристалла относительно синхротронного пучка с помощью спектров кобальта удалось выделить состояния Co 3d в объеме LaCoO<sub>3</sub>. С другой стороны, спектр кислорода отражает электронные состояния как в объеме, так и на поверхности. В отличие от спектров кобальта, эти вклады не были разделены. Таким образом, из измерений O K-спектров следует, что на поверхности монокристалла LaCoO<sub>3</sub> ионы Co<sup>3+</sup> находятся в смеси LS- и HS-состояний и, возможно, IS-состояния. На поверхности также находятся высокоспиновые Co<sup>2+</sup>-ионы, которые были обнаружены с помощью Co L-спектров.

Спиновые состояния ионов кобальта можно эффективно оценить по рентгеновским эмиссионным Co Kβ<sub>1,3</sub>-спектрам (электронный переход 3p → 1s). Благодаря обменно-взаимодействию между 3p-дыркой и 3d-электронами в конечном состоянии процесса эмиссии эти спектры чувствительны к спиновому состоянию 3d-электронов (см., например, [51–54]). При условии отличного от нуля спина системы 3d-электронов Kβ<sub>1,3</sub>-спектр сопровождается низкоэнергетическим сателлитом Kβ'. Отношение интенсивности сателлита (I') к основной линии (I) определяется суммарным спином 3d-электронов: I'/I = S/(S + 1). Здесь S — полный спин 3d электронов. Разность энергий между линиями Kβ<sub>1,3</sub> и Kβ' пропорциональна (2S + 1) при S ≠ 0; если S = 0, то вышеприведенная формула неприменима, и разность энергий равна 0.

На рисунке 4 представлены Co Kβ-спектры LaCoO<sub>3</sub>, измеренные при комнатной температуре и температуре около 100 К. Для сравнения приведен спектр CoO (высокоспиновые ионы Co<sup>2+</sup>, S = 3/2). Как уже отмечено ранее, трехвалентные ионы в LaCoO<sub>3</sub> при температуре 100 К находятся в низкоспиновом состоянии. Спектры LaCoO<sub>3</sub> не имеют

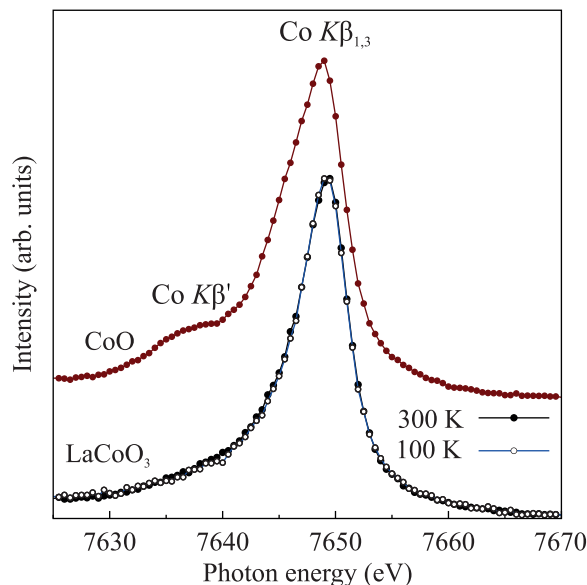


Рис. 4. (Цветной онлайн) Рентгеновские эмиссионные  $\text{Co } K\beta_{1,3}$ -спектры монокристаллов  $\text{CoO}$  и  $\text{LaCoO}_3$ . Спектры  $\text{LaCoO}_3$  измерены при комнатной температуре и при 100 К

сателлитов, характерных для систем с ненулевым спином  $3d$ -электронов. Повышение температуры от 100 К до комнатной практически не меняет спектр. Это означает отсутствие изменений в спиновом состоянии электронной системы кобальтита. Флюоресцентное излучение возбуждалось синхротронным пучком, следовательно, полученные результаты следует отнести к объему образца. Эксперимент подтверждает низкоспиновое состояние ионов трехвалентного кобальта в объеме  $\text{LaCoO}_3$ .

Таким образом, исследования монокристаллического кобальтита  $\text{LaCoO}_3$  методами рентгеновской спектроскопии позволили установить, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  в объеме монокристаллического  $\text{LaCoO}_3$  при комнатной температуре находятся в низкоспиновом состоянии, а на поверхности  $\text{LaCoO}_3$  присутствуют ионы  $\text{HS-Co}^{2+}$ ,  $\text{HS-Co}^{3+}$ ,  $\text{IS-Co}^{3+}$  и  $\text{LS-Co}^{3+}$ .

Авторы благодарны проф. К. О. Квашниной (Европейский синхротрон, Гренобль, Франция) и д-ру В. В. Месилову (Yale-NUS College, Сингапур) за помощь в измерении рентгеновских эмиссионных  $\text{Co } K\beta$ -спектров на линии BM20 (ESRF, Гренобль, проект HC-2890). Мы признательны Европейскому центру синхротронного излучения за предоставление оборудования для синхротронного излучения. Рентгеновские абсорбционные  $\text{Co } L$ - и  $\text{O } K$ -спектры были измерены при частичной финансовой поддержке Двусторонней программы “Российско-Германская лаборатория на BESSY”. Работа выполнена в рамках

Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Электрон”, # 122021000039-4).

1. G. Jonker and J. V. Santen, *Physica* **19**, 120 (1953).
2. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
3. G. Thornton, B. Tofield, and D. Williams, *Solid State Commun.* **44**, 1213 (1982).
4. S. R. English, J. Wu, and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **65**, 220407 (2002).
5. M. A. Korotin, S. Y. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
6. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, R8666 (1997).
7. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).
8. I. A. Nekrasov, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **63**, 235113 (2003).
9. G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* **67**, 224423 (2003).
10. M. Magnuson, S. M. Butorin, C. S  the, J. Nordgren, and P. Ravindran, *Europhys. Lett.* **68**, 289 (2004).
11. D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz, S.-H. Lee, Y. Qiu, P. J. Chupas, R. Osborn, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. R. D. Copley, J. L. Sarrao, and Y. Moritomo, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027201 (2006).
12. G. Vankó, J.-P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, and A. Shukla, *Phys. Rev. B* **73**, 024424 (2006).
13. R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, and C. Leighton, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047203 (2007).
14. V. V. Sikolenko, S. L. Molodtsov, M. Izquierdo, I. O. Troyanchuk, D. Karpinsky, S. I. Tiutiunnikov, E. Efimova, D. Prabhakaran, D. Novoselov, and V. Efimov, *Physica B: Condens. Matter.* **536**, 597 (2018).
15. В. В. Сиколенко, И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Rogalev, F. Wilhelm, R. Rosenberg, D. Prabhakaran, E. A. Efimova, В. В. Ефимов, С. И. Тютюнников, И. А. Бобриков, *Физика твердого тела* **60**, 283 (2018) [V. V. Sikolenko, I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, A. Rogalev, F. Wilhelm, R. Rosenberg, D. Prabhakaran, E. A. Efimova, V. V. Efimov, S. I. Tiutiunnikov, and I. A. Bobrikov, *Phys. Solid State* **60**, 288 (2018)].
16. M. Feygenson, D. Novoselov, S. Pascarelli, R. Chernikov, O. Zaharko, F. Porcher, D. Karpinsky, A. Nikitin, D. Prabhakaran, A. Sazonov, and V. Sikolenko, *Phys. Rev. B* **100**, 054306 (2019).
17. M. Zhuang, W. Zhang, and N. Ming, *Phys. Rev. B* **57**, 10705 (1998).
18. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, *Phys. Rev. B* **66**, 094404 (2002).

19. K. Knížek, J. Hejtmánek, and P. Novák, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 3285 (2006).
20. A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M. W. Haverkort, and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247208 (2006).
21. M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
22. M. Medarde, C. Dallera, M. Grioni, J. Voigt, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, K. Conder, T. Neisius, O. Tjernberg, and S. N. Barilo, *Phys. Rev. B* **73**, 054424 (2006).
23. N. Sundaram, Y. Jiang, I. E. Anderson, D. P. Belanger, C. H. Booth, F. Bridges, J. F. Mitchell, T. Proffen, and H. Zheng, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026401 (2009).
24. K. Knížek, J. Hejtmánek, Z. Jiráček, P. Tomeš, P. Henry, and A. André, *Phys. Rev. B* **79**, 134103 (2009).
25. V. Křápek, P. Novák, J. Kuneš, D. Novoselov, D. M. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **86**, 195104 (2012).
26. Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел, С. Г. Овчинников, Ю. Г. Пашкевич, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 547 (2014) [R. Yu. Babkin, K. V. Lamonova, S. M. Orel, S. G. Ovchinnikov, and Yu. G. Pashkevich, *JETP Lett.* **99**, 476 (2014)].
27. S. R. Barman and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **49**, 13979 (1994).
28. S. K. Pandey, A. Kumar, S. Patil, V. R. R. Medicherla, R. S. Singh, K. Maiti, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, and A. V. Pimpale, *Phys. Rev. B* **77**, 045123 (2008).
29. Z. Shen, M. Qu, J. Shi, F. E. Oropeza, V. A. de la Pena O'Shea, G. Gorni, C. Tian, J. P. Hofmann, J. Cheng, J. Li, and K. H. Zhang, *J. Energy Chem.* **65**, 637 (2022).
30. J. Suntivich, W. T. Hong, Y.-L. Lee, J. M. Rondinelli, W. Yang, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, J. W. Freeland, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C* **118**, 1856 (2014).
31. E. Stavitski and F. M. F. de Groot, *Micron* **41**, 687 (2010).
32. R. P. Vasquez, *Phys. Rev. B* **54**, 14938 (1996).
33. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **55**, 4257 (1997).
34. K. A. Stoerzinger, W. T. Hong, E. J. Crumlin, H. Bluhm, M. D. Biegalski, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19733 (2014).
35. B. W. Veal and D. J. Lam, *J. Appl. Phys.* **49**, 1461 (1978).
36. L. Richter, S. D. Bader, and M. B. Brodsky, *Phys. Rev. B* **22**, 3059 (1980).
37. J. Kemp, D. Beal, and P. Cox, *J. Solid State Chem.* **86**, 50 (1990).
38. M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, R. P. C. T. Chen, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 16124 (1993).
39. L. Heymann, M. L. Weber, M. Wohlgemuth, M. Risch, R. Dittmann, C. Baeumer, and F. Gunkel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 14129 (2022).
40. D. Takegami, L. Nicolai, T. C. Koethe, D. Kasinathan, C. Y. Kuo, Y. F. Liao, K. D. Tsuei, G. Panaccione, F. Offi, G. Monaco, N. B. Brookes, J. Minár, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **99**, 165101 (2019).
41. T. Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, *J. Amer. Chem. Soc.* **136**, 13925 (2014).
42. L. Xu, Q. Jiang, Z. Xiao, X. Li, J. Huo, S. Wang, and L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55**, 5277 (2016).
43. Y. Liu, X. Kong, X. Guo, Q. Li, J. Ke, R. Wang, Q. Li, Z. Geng, and J. Zeng, *ACS Catal.* **10**, 1077 (2020).
44. A. Hariki, A. Yamanaka, and T. Uozumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 073706 (2015).
45. S. L. Wachowski, I. Szpunar, M. H. Sørby, A. Mielewczyk-Gryń, M. Balaguer, C. Ghica, M. C. Istrate, M. Gazda, A. E. Gunnæs, J. M. Serra, T. Norby, and R. Strandbakke, *Acta Mater.* **199**, 297 (2020).
46. I. Szpunar, R. Strandbakke, M. H. Sørby, S. L. Wachowski, M. Balaguer, M. Tarach, J. Serra, A. Witkowska, E. Dzik, T. Norby, M. Gazda, and A. Mielewczyk-Gryń, *Materials* **13**, 4044 (2020).
47. В. Р. Галахов, М. С. Удинцева, С. В. Наумов, С. Н. Шамин, Б. А. Гижевский, *Письма в ЖЭТФ* **116**, 358 (2022) [V. R. Galakhov, M. S. Udintseva, S. V. Naumov, S. N. Shamin, and B. A. Gizhevskii, *JETP Lett.* **116**, 367 (2022)].
48. M. García-Fernández, V. Scagnoli, U. Staub, A. M. Mulders, M. Janousch, Y. Bodenthin, D. Meister, B. D. Patterson, A. Mirone, Y. Tanaka, T. Nakamura, S. Grenier, Y. Huang, and K. Conder, *Phys. Rev. B* **78**, 054424 (2008).
49. Z. Hu, H. Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H. J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2004).
50. C. S. Knee, D. J. Price, M. R. Lees, and M. T. Weller, *Phys. Rev. B* **68**, 174407 (2003).
51. J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3284 (1999).
52. G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, and F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11647 (2006).
53. J. Herrero-Martín, J. L. García-Munoz, K. Kvashnina, E. Gallo, G. Subías, J. A. Alonso, and A. J. Barón-González, *Phys. Rev. B* **86**, 125106 (2012).
54. J.-M. Chen, Y.-Y. Chin, M. Valldor, Z. Hu, J.-M. Lee, S.-C. Haw, N. Hiraoka, H. Ishii, C.-W. Pao, K.-D. Tsuei, J.-F. Lee, H.-J. Lin, L.-Y. Jang, A. Tanaka, C.-T. Chen, and L. H. Tjeng, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1514 (2014).