

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ Pr И Mn В ПЛЕНКАХ $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ XANES И XMCD

Ю. Э. Самошкина^{a*}, А. Л. Роголев^b

^a Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b European Synchrotron Radiation Facility
CS 40220 38043, Grenoble, France

Поступила в редакцию 16 ноября 2017 г.

Исследованы спектральные зависимости рентгеновского поглощения (XANES) и магнитного кругового дихроизма (XMCD), а также полевые зависимости XMCD вблизи K -края Mn и $L_{2,3}$ -краев Pr в пленках $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $T = 90$ К. Спектральные зависимости указывают на смешанное валентное состояние Mn и Pr в образцах. При этом установлено, что XMCD-метод по сравнению с XANES является наиболее чувствительным к валентному состоянию Pr^{4+} . Полевые зависимости XMCD-сигнала свидетельствуют о ферромагнитном поведении ионов Mn и ван-Флековском парамагнетизме ионов Pr, который вносит существенный вклад в суммарную намагниченность образцов. Показано, что с увеличением концентрации Sr в пленке происходит рост интенсивности XMCD-сигнала на K -крае Mn, что указывает на рост суммарного магнитного момента образца вследствие увеличения $4p$ - $3d$ -гибридизации.

DOI: 10.7868/S0044451018050115

1. ВВЕДЕНИЕ

Замещенные манганиты $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где Ln — лантаноид, A — щелочноземельный ион) представляют уникальные соединения, демонстрирующие разнообразные магнитные и транспортные свойства [1–3], многие из которых уже нашли свое практическое применение. Благодаря дальнейшим возможным приложениям, манганиты Ln–A в настоящее время также вызывают особый интерес и масштабное развитие исследований их электронной и магнитной структуры [4–6]. Считается, что ферромагнитное (ФМ) состояние в манганитах вызвано частичным замещением ионов Ln^{3+} ионами A^{2+} и связано с обменным взаимодействием между Mn^{3+} и Mn^{4+} в рамках модели двойного обмена [7]. Однако существуют работы, в которых указывается, что кристаллохимическая связь в манганитах Ln–Sr сложнее, чем предполагает простая ионная модель. В частности, в одной из работ отмечалось, что образованные в системе дырки могут компенсироваться за счет увеличения валентности не только Mn, но

и редкоземельных элементов (Ce и Pr) [8]. В работах [9–11] рассматривался возможный вклад спинов редкоземельных ионов (Dy и Pr) в суммарную намагниченность манганитов. Таким образом, исследование манганитов с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES) и магнитного кругового дихроизма (XMCD) представляет особый интерес, поскольку данные методы являются элементарно-чувствительными и позволяют изучить отдельно электронные и магнитные состояния различных видов атомов в сложных соединениях.

Настоящая работа посвящена изучению спектральных зависимостей XANES и XMCD вблизи K -края поглощения Mn и $L_{2,3}$ -краев поглощения Pr пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) в ферромагнитной фазе. Следует отметить, что $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ представляют собой два типа соединений — ферромагнитный изолятор ($x = 0.2$) и ферромагнитный полупроводник ($x = 0.4$), что позволяет более широко исследовать физику манганитов.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования XANES и XMCD проводились на поликристаллических пленках $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и

* E-mail: uliag@iph.krasn.ru

$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ соответственно толщинами 150 и 130 нм. Образцы были получены методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления по схеме, описанной в работе [12] (facing-target). Стехиометрические мишени $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ были получены твердофазным синтезом с использованием порошков Pr_2O_3 , SrO и MnO_2 . В качестве подложек использовался монокристаллический оксид циркония YSZ (311), стабилизированный иттрием. Температура подложки при напылении составляла 750°C . Исследование магнитных свойств образцов в работе [13] показало, что температура Кюри (T_C) для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ составляет около 115 К, а для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ — примерно 215 К. Поэтому спектры XANES и XMCD были сняты при температуре $T = 90$ К, соответствующей ферромагнитной фазе пленок. Следует отметить, что T_C массивных образцов составляет 150 К (в случае $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) и 300 К (в случае $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$). Более низкое значение T_C пленок связано в работе [13] с неоднородностью магнитного состояния вблизи температуры фазового перехода, поскольку исследование кристаллической структуры и фазовой однородности пленок в работе [14] выявило наличие в образцах только одной заявленной фазы со структурными параметрами, близкими к данным для массивных образцов $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

Элементно-чувствительные измерения XANES и XMCD были проведены в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF) на станции ID12. Спектры XANES записывались для правой (κ_{right}) и левой (κ_{left}) круговых поляризаций волн при скользящем падении фотонного пучка под углом 15° к поверхности образца при $T = 90$ К в магнитном поле $\mathbf{H}^+ = 1$ Тл (схема эксперимента представлена на рис. 1е) с использованием интегрального сигнала рентгеновской флуоресценции (total fluorescence yield) [15]. Экспериментальные спектры нормированы таким образом, что величина скачка поглощения на краях Mn и Pr равна единице.

Спектры XMCD получены прямой разностью нормированных спектров XANES, измеренных с правой и левой круговой поляризацией рентгеновского излучения. Для избежания экспериментальной ошибки в спектрах дихроизма эксперименты были также проведены для противоположного направления магнитного поля $\mathbf{H}^- = 1$ Тл. Представленные в работе спектры XMCD были получены согласно выражению

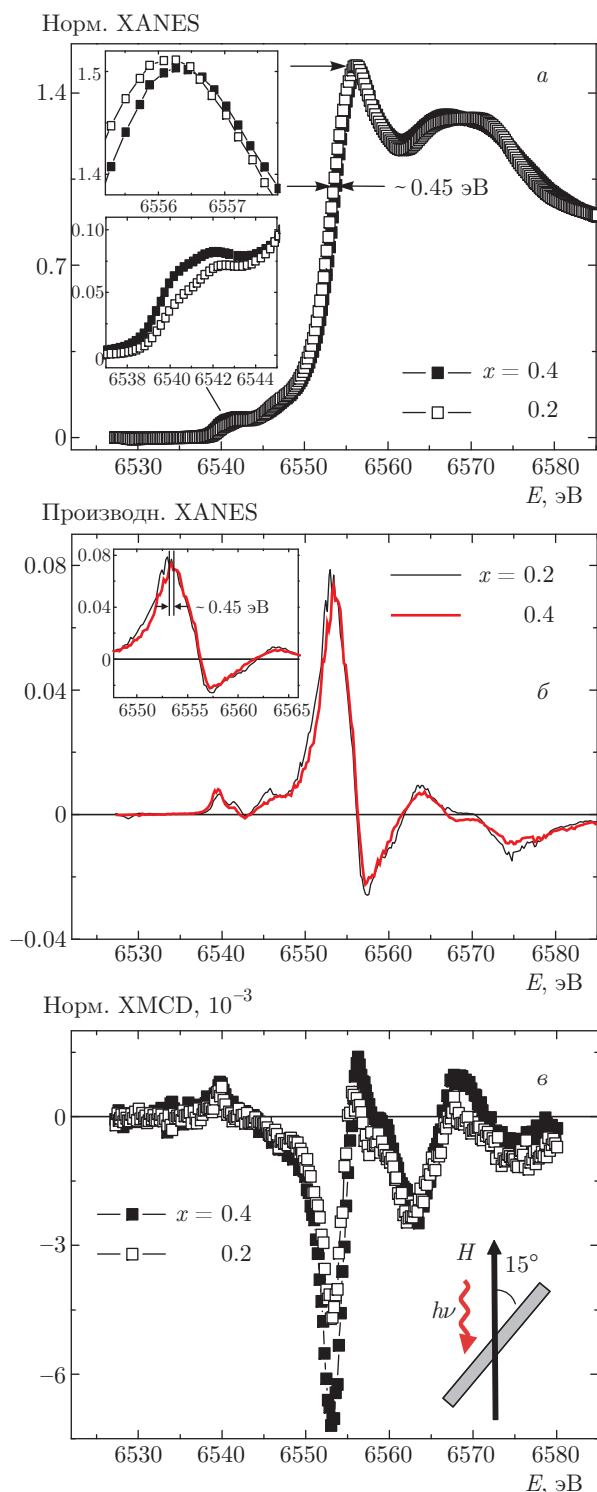


Рис. 1. Спектры XANES (а), первая производная спектров XANES (б) и спектры XMCD (в) на K -крае Mn для пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $T = 90$ К. На вставках: а — основной пик поглощения и предкраевая структура в масштабе; б — первая производная спектров XANES в области края поглощения образцов; в — схема измерения XMCD в магнитном поле $H = 1$ Тл

$$\text{XMCD}(E) = \left\{ [\kappa_{right}(E) - \kappa_{left}(E)]^{H^+}/i + [\kappa_{right}(E) - \kappa_{left}(E)]^{H^-}/j \right\} / 2. \quad (1)$$

Полевые зависимости XMCD снимались в точках максимального значения дихроизма на K -крае Mn и L_2 -крае Pr при $T = 90$ К и $H^\pm = 1$ Тл.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. XANES и XMCD вблизи K -края Mn

Общий вид спектров XANES и XMCD вблизи K -края Mn для исследуемых пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ представлен на рис. 1. Образцы $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ демонстрируют схожую форму спектров, которая, в свою очередь, находится в хорошем согласии с литературными данными для K -края Mn в замещенных манганитах: XANES [16–19] и XMCD [20, 21]. Спектр XANES включает в себя основной пик поглощения при энергии 6556 эВ, предкраевую структуру в области энергий 6536–6550 эВ и пик за основной линией поглощения в области энергий 6562–6588 эВ, связанный с многократным рассеянием атомов вокруг поглощающего Mn. Основной пик поглощения отражает электронный переход от $1s$ -орбиталей к $4p$ -орбитальям Mn. При переходе к образцу с большим содержанием Sr интенсивность этого пика уменьшается и пик сдвигается в высокоэнергетическую область на 0.2 эВ (вставка на рис. 1а). Край поглощения (E_0), определенный по максимуму первой производной, также смещается в область больших энергий на 0.45 эВ (рис. 1б). Установлено, что смещение по энергии как края поглощения, так и основного максимума поглощения в подобных материалах связано с изменением средней степени окисления поглощающего атома и с изменением длины связи Mn–O из-за разницы в ионных радиусах Pr^{3+} и Sr^{2+} [16–19]. Значения E_0 для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ равны соответственно 6553.15 ± 0.008 эВ и 6553.6 ± 0.018 эВ с учетом абсолютной погрешности измерений (среднее значение спектров XANES было получено, согласно выражению (1), с заменой знака минус на плюс, $i = j = 20$). Точного значения E_0 для основного соединения $\text{PrMn}^{3+}\text{O}_3$ в литературе найти не удалось. Однако, исходя из представленного спектра XANES в работе [17], край поглощения данного соединения приблизительно равен 6553 эВ. Таким образом, край поглощения пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ находятся между значениями энергий основных соединений $\text{PrMn}^{3+}\text{O}_3$ (6553 эВ) и $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$ (6555.67 эВ) [16],

при этом значительно ближе к краю PrMnO_3 . Такое поведение указывает на промежуточное валентное состояние марганца в пленках. Значительная разница энергий для исследованных образцов и для SrMnO_3 , вероятно, обусловлена низкой концентрацией четырехвалентного марганца в пленках. При этом наблюдаемое различие значений E_0 для образцов $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ свидетельствует о наличии четырехвалентного марганца, естественно, в большем количестве в $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

Для исследуемых образцов различие в спектрах XANES также наблюдается в предкраевой области. Предкраевая структура образуется за счет квадрупольных переходов $1s$ -электронов в незанятую $3d$ -зону, частично гибридованную состояниями Mn [22]. При переходе к образцу с большим содержанием Sr наблюдается увеличение спектрального веса в данной области. Подобное поведение наблюдалось ранее в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и было связано с увеличением гибридизации $4p$ -состояний Mn с $3d$ -состояниями соседних ионов Mn [22–24].

Подобно спектру поглощения, в спектре XMCD наблюдается резонансная полоса на крае поглощения, а также по одному максимуму в предкраевой и посткраевой областях. При этом сигнал XMCD на крае поглощения имеет дисперсионную форму. Наблюдаемые спектральные особенности характерны для обоих образцов. Следует отметить только рост их интенсивности при переходе к образцу с большим содержанием Sr. Известно, что XMCD на K -крае поглощения связан с орбитальным магнитным моментом p -состояний поглощающего атома. В атомах Mn спиновая поляризация $4p$ -состояний возникает за счет обменного взаимодействия со спин-поляризованной $3d$ -зоной, ответственной за магнетизм образцов [25]. Таким образом, изменения в $3d$ -поляризации находят свое отражение в XMCD на K -крае за счет спин-орбитального взаимодействия. Рост интенсивности сигнала XMCD в случае пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ указывает на рост суммарного магнитного момента образца вследствие увеличения $4p$ - $3d$ -гибридизации. Величины магнитного момента пленок в насыщении $M_S \sim 1.66\mu_B/\text{форм. ед.}$ и $M_S \sim 3\mu_B/\text{форм. ед.}$ для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $M_S \sim 2.29\mu_B/\text{форм. ед.}$ и $M_S = 3.2\mu_B/\text{форм. ед.}$ для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, полученные из кривых намагниченности в [26] соответственно при $T = 5$ К и $T = 90$ К, свидетельствуют в пользу такого утверждения. Кроме того, для пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ характерно уменьшение интенсивности сигнала XANES в области основного пика поглощения, что также предполагает снижение плотности

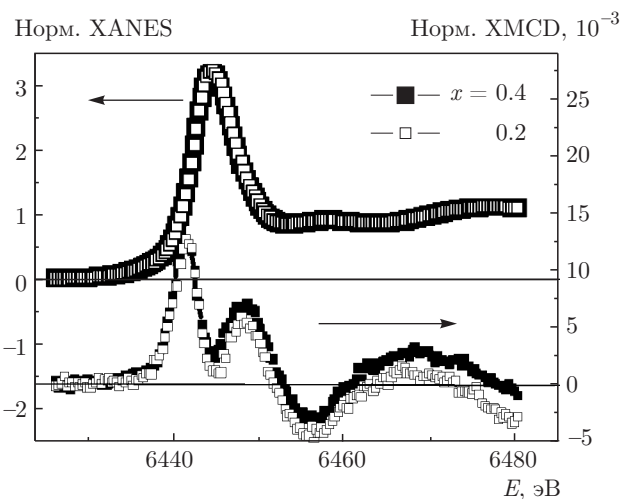


Рис. 2. Спектры XANES и XMCD на L_2 -крае Pr для пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $T = 90$ К в магнитном поле (для XMCD) $H = 1$ Тл

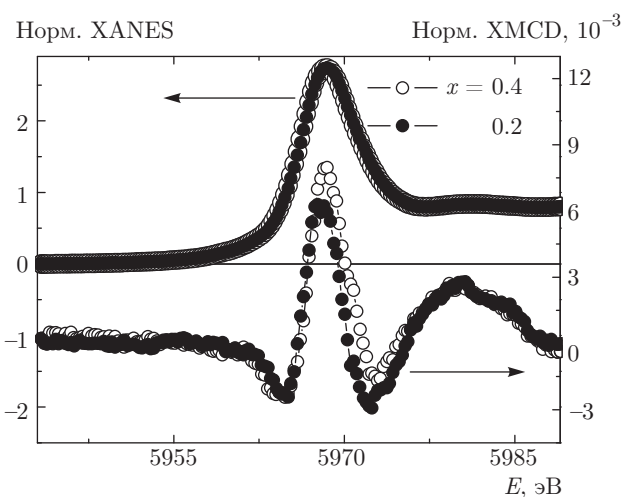


Рис. 3. Спектры XANES и XMCD на L_3 -крае Pr для пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $T = 90$ К в магнитном поле (для XMCD) $H = 1$ Тл

$4p$ -состояний за счет увеличения $4p$ - $3d$ -гибридизации.

3.2. XANES и XMCD вблизи $L_{2,3}$ -краев Pr

Вблизи $L_{2,3}$ -краев Pr общий вид спектров XANES и XMCD исследуемых пленок представлен на рис. 2 и 3. Спектры XANES обоих образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ практически совпадают друг с другом на L_2 - и L_3 -краях. Их спектральная форма также находится в хорошем согласии с литературными данными [18, 27–29].

Спектральные особенности XMCD также очень схожи для обоих образцов. Наблюдаемые спектры вблизи L_2 -края (рис. 2) подобны спектрам Ce в CeFe_2 [30] и Eu в EuN [31], которые демонстрируют два пика на крае поглощения, связанные со смешанным валентным состоянием редкоземельного иона. Кроме того, в предкраевой области на спектрах XMCD исследуемых пленок также наблюдаются два пика. Вблизи L_3 -края XMCD демонстрирует отличную от L_2 форму спектра (рис. 3). Такая форма с доминирующим максимумом в положительной области спектра близка к XMCD Tb на L_3 -крае в $\text{La}_{0.67-y}\text{Tb}_y\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}$ [21]. Согласно правилам отбора, основной вклад в поглощение на L_2 -крае вносят дипольные переходы $2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$, а на L_3 — преимущественно переходы $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$ со слабым вкладом от $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}$. Два пика, наблюдаемые на спектрах XMCD вблизи L_2 -края, очевидно, связаны со смешанной валентностью празеодима. Разница между центрами пиков составляет примерно 7 эВ, что согласуется с данными XMCD на L_2 -крае Eu в EuN , содержащем ионы Eu^{2+} ($4f^7$) и Eu^{3+} ($4f^6$) [31]. В случае XMCD на L_2 -крае Ce в CeFe_2 , содержащем Ce^{3+} ($4f^1$) и Ce^{4+} ($4f^0$), подобная разность достигает 11 эВ [30]. Таким образом, низкоэнергетический пик может быть приписан к Pr^{3+} ($4f^2$), а высокоэнергетический пик — к Pr^{4+} ($4f^1$). Анализ спектра XMCD вблизи L_3 -края является более сложным. Исходя из экспериментальных и теоретических исследований редкоземельных соединений, можно предположить, что при наличии $4f$ -электронов (начиная с Ce $4f^1$) кристаллическое поле оказывает значительное влияние именно на L_3 -край [32]. Для более наглядной картины мы представили спектры XMCD на $L_{2,3}$ -краях для пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ на одном графике (рис. 4). Энергия края поглощения (E_0) представленных спектров, как и в случае с Mn, определена по максимуму первой производной спектров XANES. Как видно на рис. 4, положения экстремумов L_2 - и L_3 -краев совпадают (без учета предкраевой структуры). При этом сигналы XMCD в данных точках имеют противоположные знаки. Подобное совпадение предполагает, что спектральные особенности L_3 -края также отражают смешанную валентность празеодима, однако, истинная природа данных особенностей не очевидна. Отметим только, что при переходе к образцу с большим содержанием Sr на спектрах XMCD обоих краев наблюдаются изменения в областях, касающихся $4f^1$ -состояний Pr.

Появление ионов Pr^{4+} в исследуемых пленках $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.5$), вероятно, обусловлено

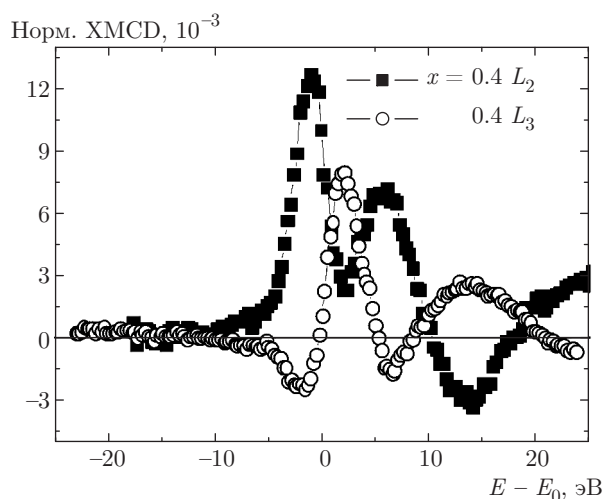


Рис. 4. Спектры XMCD на $L_{2,3}$ -краях Pr для пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $T = 90$ К и $H = 1$ Тл

сильным взаимодействием $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p)$ и наличием дырок в $2p$ -состояниях кислорода. Локализация дырок на $\text{O}(2p)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ была подтверждена экспериментально с помощью рентгеновской спектроскопии на K -крае кислорода [33]. Гибридизация орбиталей $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p)$ отмечалась в $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и объяснялась малыми межионными расстояниями $\text{Pr}\text{-O}$ [34]. Наличие Pr^{4+} предполагалось ранее в системе $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ [28]. Изменение валентности с Pr^{3+} на Pr^{4+} приписывалось делокализации $4f$ -электронов за счет сильного взаимодействия $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p)$ и возможному электронному переходу с переносом заряда $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Co}^{4+}$. Вероятно, что за счет подобного перехода $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ в исследуемых пленках (при увеличении x) и наблюдается небольшое смещение K -края поглощения Mn в спектрах XANES. Однако выявление такого перехода в нашей системе $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ требует дополнительных температурных измерений XMCD на L_2 -крае Pr.

3.3. Полевая зависимость XMCD вблизи K -края Mn и L_2 -края Pr

Полевые зависимости сигнала XMCD были сняты в точках максимального значения дихроизма на K -крае Mn (6553 эВ) и L_2 -крае Pr (6441 эВ) и приведены на рис. 5 для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. На K -крае Mn полевые зависимости XMCD демонстрируют симметричные петли гистерезиса с полем магнитного насыщения около 0.2 Тл для обоих образцов. В то же время полевые зависимости XMCD, полученные на L_2 -крае Pr,

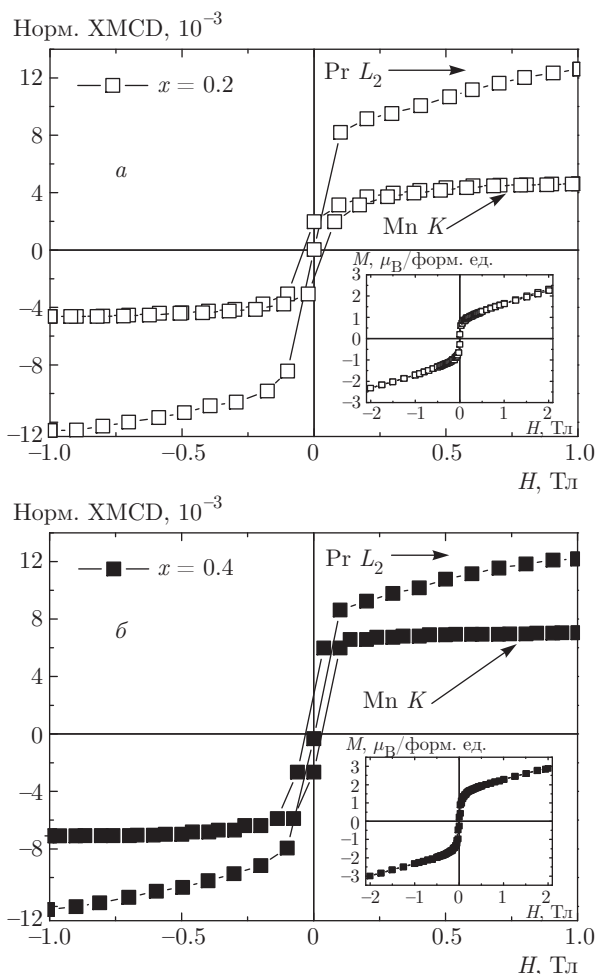


Рис. 5. Полевые зависимости сигнала XMCD на K -крае Mn (6553 эВ) и L_2 -крае Pr (6441 эВ) для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (а) и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (б) при $T = 90$ К. На вставке — полевые зависимости намагниченности тех же образцов при $T = 90$ К (диамагнитный вклад от подложки вычтен)

представляют собой симметричные кривые, проходящие через нуль. Линейная часть на этих кривых, напоминающая подход к насыщению, приписывается ван-Флекковскому парамагнетизму от ионов Pr^{3+} , который, как видно на вставках рис. 5, вносит существенный вклад в суммарную намагниченность образцов. Форма кривых намагничивания, измеренных при $T = 90$ К в тех же магнитных полях, выглядит как сумма кривых XMCD (H) на K -крае Mn и L_2 -крае Pr.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по данным спектроскопии XANES и XMCD в пленках $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ установлено смешанное валентное

состояние Mn ($3d^4$ и $3d^3$) и Pr ($4f^2$ и $4f^1$). Выявленное $4f^1$ -состояние Pr в образцах предполагает наличие вакансий в $2p$ -состояниях кислорода и возможный переход с переносом заряда $Pr^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. Данные XMCD свидетельствуют о ферромагнитном поведении ионов Mn и ван-флековском парамагнетизме ионов Pr, который, как установлено, вносит существенный вклад в суммарную намагниченность образцов. Основная разница между образцами наблюдается преимущественно на спектрах XMCD K -края Mn, указывая на рост суммарного магнитного момента пленки с ростом замещения Sr.

Авторы выражают благодарность В. И. Чичкову и Н. В. Андрееву (НИТУ «МИСиС») за изготовление пленок манганита. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00209 «мол_а»), а также гранта Президента РФ (НШ-7559.2016.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).
2. C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia et al., *Nano Lett.* **10**, 3828 (2010).
3. Н. В. Волков, *УФН* **182**, 263 (2012).
4. B. S. Nagaraja, A. Rao, and G. S. Okram, *J. Alloys Comp.* **683**, 308 (2016).
5. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 857 (2015).
6. Hong Sub Lee, Sun Gyu Choi, Hyung-Ho Park et al., *Sci. Rep.* **3**, 1704 (2013).
7. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
8. А. Е. Совестьнов, А. В. Тюнис, Э. В. Фомин и др., *Письма в ЖТФ* **35**, 55 (2009).
9. J. Dho, W. S. Kim, E. O. Chi et al., *Sol. St. Comm.* **125**, 143 (2003).
10. B. Padmanabhan, S. Elizabeth, H. L. Bhat et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **307**, 288 (2006).
11. S. Rößler, S. Harikrishnan, U. K. Rößler et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012168 (2010).
12. Y. Hoshi, M. Kojima, M. Naoe et al., *Electron. Comm. Jpn. Pt. I.* **65**, 91 (1982).
13. Ю. Э. Самошкина, М. В. Рауцкий, Е. А. Степанова и др., *ЖЭТФ* **152**, 1279 (2017).
14. I. Edelman, Yu. Greben'kova, A. Sokolov et al., *AIP Adv.* **4**, 057125 (2014).
15. A. Rogalev and F. Wilhelm, *Phys. Met. Metallogr.* **116**, 1285 (2015).
16. S. K. Pandey, R. Bindu, A. Kumar et al., *Pramana — J. Phys.* **70**, 359 (2008).
17. Q. Qian, T. A. Tyson, C.-C. Kao et al., *Phys. Rev. B* **64**, 024430 (2001).
18. T.-Y. Tan, N. Martin, Q. Zhou et al., *J. Sol. St. Chem.* **201**, 115 (2013).
19. Z. W. Ouyang, Y. H. Matsuda, H. Nojiri et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 016006 (2009).
20. G. Subías, J. García, M. G. Proietti et al., *Phys. Rev. B* **56**, 8183 (1997).
21. M. Sikora, Cz. Kapusta, D. Zajęc et al., *J. Alloys Comp.* **328**, 100 (2001).
22. F. Bridges, C. H. Booth, G. H. Kwei et al., *Phys. Rev. B* **61**, R9237 (2000).
23. A. Yu. Ignatov, N. Ali, and S. Khalid, *Phys. Rev. B* **64**, 014413 (2001).
24. J. García, M. C. Sánchez, G. Subías et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3229 (2001).
25. Y. Ding, D. Haskel, Y.-Ch. Tseng et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 237201 (2009).
26. Yu. E. Samoshkina, I. S. Edelman, E. A. Stepanova et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **428**, 43 (2017).
27. И. А. Случинская, А. И. Лебедев, А. Ерко, *ФТТ* **54**, 917 (2012).
28. J. Herrero-Martín, J. L. García-Muñoz, S. Valencia et al., *Phys. Rev. B* **84**, 115131 (2011).
29. H. Asakura, T. Shishido, Sh. Fuchi et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 20881 (2014).
30. F. Baudelet, Ch. Giorgetti, S. Pizzini et al., *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **62**, 153 (1993).
31. B. J. Ruck, H. J. Trodahl, J. H. Richter et al., *Phys. Rev. B* **83**, 174404 (2011).
32. C. Neumann, B. W. Hoogenboom, A. Rogalev et al., *Sol. St. Comm.* **110**, 375 (1999).
33. E. Pellegrin, L. H. Tjeng, F. M. F. de Groot et al., *J. Electron Spectrosc.* **86**, 115 (1997).
34. J.-S. Kang, T. W. Noh, C. G. Olson et al., *J. Electron Spectrosc.* **114–116**, 683 (2001).
35. K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani et al., *Phys. Rev. B* **64**, 104405 (2001).