Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 6, с. 358 – 363 

# Рентгеновские абсорбционные Co $L$-спектры для установления зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в кобальтитах $Ln BaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln$ = Eu, Gd, Tb)

*В. Р. Галахов*[1], *М. С. Удинцева, С. В. Наумов, С. Н. Шамин, Б. А. Гижевский*

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 15 июля 2022 г.
После переработки 5 августа 2022 г.
Принята к публикации 6 августа 2022 г.

Рентгеновские абсорбционные Co $L$-спектры применены для определения зарядовых и спиновых состояний ионов в кобальтитах $Ln BaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln$ = Tb, Eu и Gd, $0.08 \le \delta \le 0.55$). Показано, что с уменьшением содержания кислорода в кобальтитах (с уменьшением среднего зарядового состояния ионов кобальта) Co $L_3$-максимум линейно смещается в сторону малых энергий фотонов. С помощью рентгеновских спектров Co $L_3$ найдено, что механическое воздействие на $GdBaCo_2O_{5.5}$ (одноосное сжатие и кручение под давлением) приводит к появлению двухвалентных ионов кобальта – фазы CoO. Фаза CoO возникает в образце под давлением даже при отсутствии сдвиговых деформаций. На основании измерений рентгеновских абсорбционных спектров при разных температурах установлено, что при 440 K, что выше точки перехода металл – изолятор, часть низкоспиновых ионов $Co^{3+}$ в октаэдрах кобальтита $EuBaCo_2O_{5.52}$ переходит в высокоспиновое состояние. В $EuBaCo_2O_{5.24}$ изменения спинового состояния с температурой не найдены.

DOI: 10.31857/S1234567822180045, EDN: kfqhrr

Слоистые редкоземельные кобальтиты $Ln BaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln$ – редкая земля, $0 \le \delta \le 1$) – перспективные материалы для новых катодов твердооксидных топливных элементов благодаря высокому уровню как электронной, так и кислородно-ионной проводимости [1], а также из-за высокой активности кислородной реакции во многих процессах накопления и преобразования энергии [2]. Поэтому необходимо знать устойчивость этих материалов к внешним воздействиям.

Эти материалы интересны также для изучения спиновых состояний ионов кобальта. Во-первых, соединения $Ln BaCo_2O_{5+\delta}$ имеют два типа структурных комплексов: октаэдры $CoO_6$ с ионами $Co^{3+}$ и пирамиды $CoO_5$, в которых при $\delta < 0.5$ сосуществуют $Co^{3+}$- и $Co^{2+}$-ионы. Во-вторых, в этих кобальтитах имеет место переход металл – изолятор. В-третьих, спиновый переход, связанный с переходом металл – изолятор, происходит при достаточно легко достижимых температурах (например, 360 K для $EuBaCo_2O_{5.5}$ [3, 4]).

Для ионов $Co^{3+}$ в поле лигандов возможны следующие спиновые конфигурации: высокоспиновая (HS, $S = 2$), низкоспиновая (LS, $S = 0$), промежуточно-спиновая (IS, $S = 1$). 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.

Спиновое состояние ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах кобальтитов выше и ниже точки перехода металл – изолятор является предметом интенсивных дискуссий. Литературные данные об исследовании спиновых состояний ионов $Co^{3+}$ в кобальтитах представлены в наших работах [5, 6]. Основное противоречие относится к проблеме спиновых состояний ионов $Co^{3+}$ в пирамидах. Вывод о промежуточно-спиновом характере ионов $Co^{3+}$ в пирамидах следует из магнитных исследований [3, 7–9]. Однако измерения спектров рентгеновского поглощения и магнитного дихроизма указывают на высокоспиновый характер ионов $Co^{3+}$ в пирамидах [10–12].

Рентгеновские Co $L_{2,3}$- и O $K$-спектры поглощения в интервале температур 70 – 500 K измерены в работах [10, 12, 13]. Ранее мы измерили $K$-спектры кислорода кобальтитов при комнатной температуре и при 440 K, однако изменений спинового состояния ионов кобальта с температурой не обнаружили [14]. Следует отметить, что спиновый кроссовер происходит плавно в определенном диапазоне температур. Поэтому невозможно зафиксировать точную температуру спиновых переходов, а можно говорить толь-

[1])e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

ко об изменении числа электронов на ионах кобальта со спиновым состоянием, отличным от исходного.

В данной работе мы рассматриваем следующие вопросы: 1) как зависит энергетическое положение рентгеновской абсорбционной Co $L_3$-линии от среднего зарядового состояния (средней валентности) ионов кобальта; 2) как происходит разложение кобальтитов за счет механического воздействия (при деформации кручения под давлением); 3) как изменяются спектры кобальтитов с температурой (происходит ли спиновый кроссовер).

Поликристаллические образцы кобальтитов синтезированы твердофазным методом. Технология синтеза детально описана в нашей работе [14]. Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов устанавливали с помощью рентгеновской дифракции при комнатной температуре. Абсолютное содержание кислорода определяли методом восстановления образцов в атмосфере водорода до исходных оксидов ($Eu_2O_3$, $Tb_2O_3$, $Gd_2O_3$, BaO) и металлического кобальта. Погрешность определения содержания кислорода в приготовленных кобальтитах составляла $\pm0.02$ (например, для кобальтита европия – в соответствии с химической формулой $EuBaCo_2O_{5.52\pm0.02}$).

Образец кобальтита $GdBaCo_2O_{5.5}$ был подвергнут интенсивной пластической деформации – одноосному сжатию до давления 7 ГПа, а также кручению под давлением с поворотом наковален, между которыми зажат образец, до 180°. Использован пресс усилием 100 тонн и наковальни из сплава ВК-6. Спектры поглощения для $GdBaCo_2O_{5.5}$, подвергнутого кручению под давлением на 360°, ранее были опубликованы в работе [15]. В настоящем исследовании акцент будет сделан на анализ спектра кобальтита, подверженного лишь давлению без деформации кручения под давлением.

Рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$-спектры кобальта измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II в режиме полного выхода фотоэлектронов. Интенсивности спектров нормированы на ток электронов в накопительном кольце. Спектры $EuBaCo_2O_{5.52}$ и $EuBaCo_2O_{5.24}$ измерены как при комнатной температуре, так и при 440 K.

Одной из ключевых проблем при изучении кобальтитов является установление содержания в них кислорода, от которого зависит зарядовое состояние (валентность) ионов кобальта. Хотя метод восстановления образцов в водороде предполагает определение погрешности кислорода в химической формуле кобальтитов $\pm0.02$, тем не менее существует возможность того, что кислород образует с барием и углеродом новые фазы на поверхности кристаллитов. Кроме того, соотношение других элементов (редкоземельных элементов, кобальта и бария) в кобальтите также может отличаться от ожидаемого из химической формулы. Рассмотрим, как изменение средней валентности влияет на $L$-спектры кобальта.

На рисунке 1 показаны рентгеновские абсорбционные Co $L_3$-спектры некоторых кобальтитов

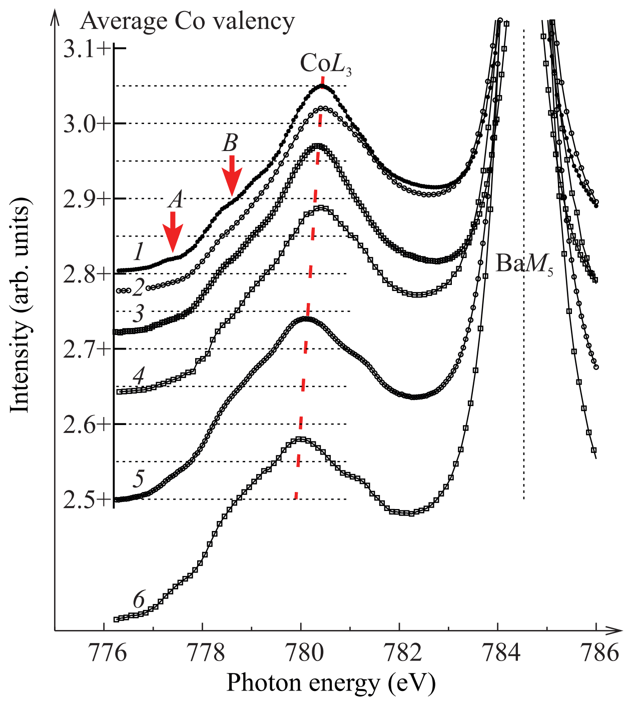


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные Co $L_3$-спектры некоторых кобальтитов: $GdBaCo_2O_{5.55}$ (*1*), $EuBaCo_2O_{5.52}$ (*2*), $TbBaCo_2O_{5.47}$ (*3*), $Tb_{0.95}Ba_{1.05}Co_{1.9}O_{5.21}$ (*4*), $EuBaCo_2O_{5.24}$ (*5*), $TbBaCo_2O_{5.08}$ (*6*). Спектры нормированы на максимум Co $L_3$-линии. По оси ординат отмечены валентности (зарядовые состояния) ионов кобальта. Спектры сдвинуты вдоль оси ординат так, чтобы максимальная интенсивность спектра соответствовала средней валентности ионов кобальта, вычисленной по химической формуле. Наклонная линия проведена через максимумы спектров

$LnBaCo_2O_{5+\delta}$. Рентгеновские спектры поглощения Co $L_{2,3}$ возникают вследствие электронного перехода $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$. Эти спектры определяются кулоновским и обменным взаимодействиями между Co $2p$-дыркой и Co $3d$-электронами, а также зависят от величины кристаллического поля. Интенсивный пик при 784.5 эВ – $M_5$-линии бария. Ba $M_{4,5}$-спектры обусловлены процессом $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f^1$. Co $L_{2,3}$- и Ba $M_{4,5}$-спектры близки друг к другу по энергии, но не перекрываются. В отличие от линии кобальта энергетическое положение линии бария практически не меняется. Таким образом, бариевую линию можно использовать в качестве внутреннего энергетического стандарта. По отклонению максимума Co $L_3$-спектра от ожидаемого положения для предполагаемой валентности ионов кобальта можно судить о соответствии реального состава кобальтита заявленной химической формуле.

Кобальтиты $Ln\mathrm{BaCo_2O_{5+\delta}}$ отличаются содержанием кислорода и, соответственно, средними зарядовыми состояниями (средними валентностями) ионов кобальта. Положение Co $L_3$-максимума, коррелирующее с валентностью ионов кобальта, показано наклонной линией. Наличие в кобальтите ионов $\mathrm{Co}^{2+}$ (уменьшение средней валентности ионов кобальта) приводит к смещению максимумов спектров в сторону низких энергий, так как при уменьшении валентности понижается энергия связи Co $2p$-электронов, задействованных в спектральном процессе.

Отклонения положения спектральных максимумов от прямой линии можно объяснить отличием элементного состава кобальтита от предполагаемого химической формулой. Возможно, что некоторые ионы кислорода не входят в состав соединения, а образуют примеси на основе бария. Представленная зависимость положения спектральных максимумов от среднего зарядового состояния ионов кобальта может быть использована для выявления отклонения реального состава кобальтита от его химической формулы. В частности, отличие положения максимума спектра от ожидаемого наблюдается для кобальтита $\mathrm{Tb_{0.95}Ba_{1.05}Co_{1.9}O_{5.21}}$, в котором валентность кобальта должна быть несколько выше, чем следует из химической формулы. Таким образом, с уменьшением содержания кислорода в кобальтитах (с уменьшением среднего зарядового состояния ионов кобальта) Co $L$-максимум линейно смещается в сторону малых энергий фотонов.

Изменение зарядового состояния ионов кобальта также сопровождается изменением формы спектров. В Co $L_3$-спектрах особенность $A$ сформирована $\mathrm{Co}^{2+}$-ионами, которые возникают в кобальтите вследствие небольшого дефицита кислорода либо из-за эффекта восстановления трехвалентных ионов кобальта на поверхности [10]. Особенность $B$ формируется вкладами ионов HS-$\mathrm{Co}^{3+}_{\mathrm{oct}}$, HS-$\mathrm{Co}^{3+}_{\mathrm{pyr}}$ и HS-$\mathrm{Co}^{2+}_{\mathrm{oct}}$. Эта часть спектра будет использована для выявления ионов 2+ в кобальтитах, подвергнутых механическому воздействию, и для подтверждения изменения спиновых состояний трехвалентных ионов в октаэдрах под влиянием температуры.

Известно, что при температурах 500–700 °C в атмосфере $\mathrm{CO_2}$–$\mathrm{O_2}$ орторомбический $\mathrm{GdBaCo_2O_{5.5}}$ распадается на тетрагональный $\mathrm{GdBaCo_2O_{5.5}}$, $\mathrm{GdCoO_3}$, $\mathrm{BaCO_3}$ и $\mathrm{Co_3O_4}$ [16]. Механическое воздействие может быть аналогично тепловому. Интенсивные пластические деформации приводят к частичному разложению кобальтита и появлению менее окисленных фаз в системе Co–O. В случае кручения под давлением появляется фаза CoO [15] и образуются наночастицы размером 50–70 нм (по данным рентгеновского дифракционного анализа). При размоле вследствие меньшей степени деформационного воздействия и появления со временем конкурирующего процесса окисления мелких частиц восстановление происходит до фазы $\mathrm{Co_3O_4}$ [17]. Процессы восстановления и окисления оксидов при размоле рассмотрены в работе [18]. На подобные процессы указывают также немонотонное изменение объема элементарной ячейки в манганите $\mathrm{Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3}$ с увеличением времени размола [19]. При уменьшении содержания кислорода параметр элементарной ячейки перовскита увеличивается, соответственно, с увеличением содержания кислорода параметр уменьшается, что и было показано в [19].

Остались невыясненными вопросы: (1) возникает ли вторая фаза, если образец находится под давлением при отсутствии вращения наковален; (2) как это отображается на спектрах кобальтитов? Именно механическое воздействие на образцы позволяет проследить отклик Co $L$-спектров на появление ионов $\mathrm{Co}^{2+}$. Co $L_3$-спектры образца $\mathrm{GdBaCo_2O_{5.5}}$ после деформации показаны на рис. 2.

В спектре образца $\mathrm{GdBaCo_2O_{5.5}}$ после деформации, характеризуемом углом поворота наковален на 180°, явно проявляются сигналы от CoO (отмечены стрелками). Меньше заметны эти особенности на спектре образца после давления – без вращения. Чтобы выделить спектральные сигналы, от CoO мы вычли спектр исходного образца из спектров образцов после деформации. К сожалению, из-за отсутствия внутреннего стандарта (Ba $M_5$-линия сохраняет энергетическое положение, но меняется по интенсивности от образца к образцу за счет неконтролируемого выделения бария на поверхности керамики) вычитание проводили подбором коэффициентов, на которые умножали интенсивности спектров. На рисунке 2 интенсивности спектров взяты в соответствии с подобранными коэффициентами. Данная процедура вычитания позволила получить разностные спектры, хорошо совпадающие со спектром CoO, как для образца под давлением после вращения наковален на 180°, так и при отсутствии вращения. Та-

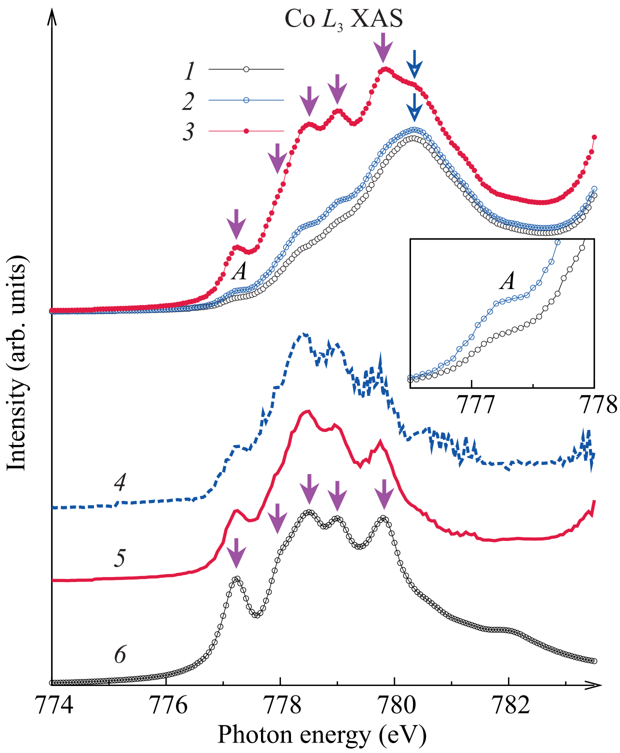


Рис. 2. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные Co $L_3$-спектры $GdBaCo_2O_{5.5}$ в исходном состоянии и после деформационного воздействия – под давлением 7 ГПа без вращения и после поворота наковален под давлением на угол 180°. Разностные спектры (*4* и *5*) получены вычитанием спектра исходного образца (*1*) из спектров образцов после деформации (соответственно спектры *2* и *3*). Показан спектр CoO (*6*). Для сравнения со спектром CoO разностные спектры *3* и *4* умножены на коэффициенты соответственно 8.0 и 1.4. Заполненные стрелки показывают структурные особенности в спектре CoO. Синие открытые стрелки при энергии около 780.4 эВ относятся к положению максимума спектра кобальтита гадолиния. На вставке для двух образцов кобальтитов $GdBaCo_2O_{5.5}$ (в исходном состоянии и после деформационного воздействия под давлением 7 ГПа без вращения) показаны спектры в увеличенном масштабе в области пика *A*

ким образом, даже при малой степени деформации под давлением возникает исключительно фаза CoO. Никаких признаков $Co_3O_4$ после такой обработки образцов в спектре не наблюдается.

На рисунке 3 показаны рентгеновские абсорбционные Co $L_3$-спектры $EuBaCo_2O_{5.52}$ и $EuBaCo_2O_{5.24}$, измеренные при комнатной температуре и при 440 К. Как уже отмечено выше, особенность *B* спектра $EuBaCo_2O_{5.52}$ определяется вкладами ионов $Co^{3+}$ как в октаэдрах, так и в пирамидах, а также ионами $Co^{2+}$ в пирамидах. Повышение температуры при-

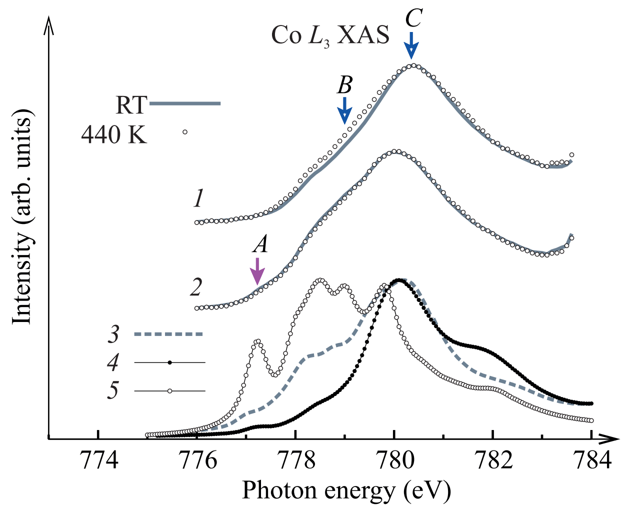


Рис. 3. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные Co $L_3$-спектры $EuBaCo_2O_{5.52}$ (*1*), $EuBaCo_2O_{5.24}$ (*2*), $Sr_2CoO_3Cl$ (*3* – высокоспиновые $Co^{3+}$-ионы в пирамидах), $EuCoO_3$ (*4* – низкоспиновые $Co^{3+}$-ионы в октаэдрах), CoO (*5* – высокоспиновые $Co^{2+}$-ионы в октаэдрах). Спектры $EuBaCo_2O_{5.52}$ и $EuBaCo_2O_{5.24}$ измерены при комнатной температуре (RT) и при 440 К

водит к увеличению интенсивности особенности *B* в спектрах $EuBaCo_2O_{5.52}$. Чтобы исключить вклад ионов $Co^{2+}$, воспользуемся спектрами деформированных кобальтитов, показанных на рис. 2. Пик *A* указывает на присутствие в образце ионов $Co^{2+}$. В Co $L_3$-спектре $EuBaCo_2O_{5.52}$ отсутствует особенность *A*. Это означает, что этот образец не содержит ионов $Co^{2+}$. Ионы двухвалентного кобальта возникают в $EuBaCo_2O_{5.24}$: в спектре появляется особенность *A*. Таким образом, особенность *B* в спектрах $EuBaCo_2O_{5.52}$ определяется исключительно вкладами ионов $Co^{3+}$. Используя расчеты зонной структуры, мы обнаружили, что при комнатной температуре в октаэдрах $CoO_6$ в $EuBaCo_2O_{5.52}$ ионы $Co^{3+}$ находятся в низкоспиновом состоянии, а в пирамидах – в высокоспиновом состоянии [14]. Концентрация пирамид в кобальтитах $EuBaCo_2O_{5.5}$ не меняется с повышением температуры, поэтому увеличение спектральной интенсивности *B* с ростом температуры следует отнести к появлению высокоспиновых ионов $Co^{3+}$.

С другой стороны, спектры кобальтитов $EuBaCo_2O_{5.24}$ не меняются с температурой. Известно, что кобальтиты $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ при $\delta < 0.45$ находятся в состоянии изолятора и не претерпевают перехода металл – изолятор [20]. Поскольку переход с изменением спина коррелирует с переходом металл – изолятор, отсутствие изменения спина в этом соединении с повышением температуры в нашем эксперименте подтверждает данное положение. Следовательно, мы можем предположить, что при высоких температурах (440 K) часть низкоспиновых ионов $Co^{3+}$ в октаэдрах $EuBaCo_2O_{5.52}$ превращается в высокоспиновые ионы. Изменения спина при этой температуре в $EuBaCo_2O_{5.24}$ не обнаружено.

Таким образом в настоящей работе Co $L_3$-спектроскопия применена для изучения зарядового и спинового состояний ионов в кобальтитах $Ln\mathrm{BaCo_2O_{5+\delta}}$ ($Ln$ = Tb, Eu и Gd). Показано, что с уменьшением содержания кислорода в кобальтитах (с уменьшением среднего зарядового состояния ионов кобальта) Co $L$-максимум линейно смещается в сторону малых энергий фотонов. С помощью рентгеновских спектров проведен фазовый анализ кобальтита $GdBaCo_2O_{5.5}$, подвергнутого механическому воздействию – одноосному сжатию и кручению под давлением. Показано, что при этом воздействии в $GdBaCo_2O_{5.5}$ появляются двухвалентные ионы кобальта (фаза CoO). Фаза CoO возникает в образце под давлением даже при отсутствии сдвиговых деформаций. Найдено, что при температуре выше точки перехода металл – изолятор часть низкоспиновых ионов $Co^{3+}$ в октаэдрах $EuBaCo_2O_{5.52}$ превращается в высокоспиновые ионы. В кобальтите с меньшим содержанием кислорода ($EuBaCo_2O_{5.24}$) изменения спинового состояния не обнаружено.

Авторы благодарят д-ров Д. А. Смирнова (Dresden University of Technology, Germany) и А. А. Макарову (Freie Universität Berlin, Germany) за измерение некоторых спектров кобальтитов на BESSY.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы "Электрон", # 122021000039-4 и "Спин", # 122021000036-3) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 20-02-00461. Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двухсторонней программы "Российско-Германская лаборатория на BESSY".

1. S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T. H. Shin, Y. W. Ju, H. Y. Jeong, J. Shin, J. T. Irvine, and G. Kim, Nature Mater. **14**, 205 (2015).
2. B. Zhao, L. Zhang, D. Zhen, S. Yoo, Y. Ding, D. Chen, Y. Chen, Q. Zhang, B. Doyle, X. Xiong, and M. Liu, Nat. Commun. **8**, 14586 (2017).
3. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 421 (1997).
4. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
5. S. V. Naumov, V. I. Voronin, I. F. Berger, M. S. Udintseva, V. V. Mesilov, B. A. Gizhevskii, S. V. Telegin, and V. R. Galakhov, J. Alloys Compd. **817**, 152775 (2020).
6. В. Р. Галахов, Физика металлов и металловедение **122**, 91 (2021) [V. R. Galakhov, Phys. Met. Metallogr. **122**, 83 (2021)].
7. V. P. Plakhty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvin, and S. V. Gavrilov, Phys. Rev. B **71**, 214407 (2005).
8. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, Физика твердого тела **59**, 517 (2017) [T. I. Arbuzova, S. V. Naumov, and S. V. Telegin, Phys. Solid State **59**, 532 (2017)].
9. A. Kumari, C. Dhanasekhar, and A. Das, J. Alloys Compd. **802**, 409 (2019).
10. 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).
11. M. Lafkioti, E. Goering, S. Gold, G. Schütz, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, P. Lemmens, V. Hinkov, J. Deisenhofer, and A. Loidl, New J. Phys. **10**, 123030 (2008).
12. Z. Hu, H. Wu, T. C. Koethe, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, C. Schüssler-Langeheine, T. Lorenz, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. B. Brookes, S. Agrestini, Y.-Y. Chin, M. Rotter, and L. H. Tjeng, New J. Phys. **14**, 123025 (2012).
13. P. Miao, X. Lin, S. Lee, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Yonemura, T. Ueno, N. Inami, K. Ono, Y. Wang, and T. Kamiyama, Phys. Rev. B **95**, 125123 (2017).
14. М. С. Удинцева, А. В. Ефремов, Д. Смирнов, А. Макарова, С. В. Наумов, С. Н. Шамин, В. Р. Галахов, Письма в ЖЭТФ **114**, 546 (2021) [M. S. Udintseva, A. V. Efremov, D. Smirnov, A. Makarova, S. V. Naumov, S. N. Shamin, and V. R. Galakhov, JETP Lett. **114**, 475 (2021)].
15. В. В. Месилов, М. С. Удинцева, С. Н. Шамин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, Б. А. Гижевский, В. Р. Галахов, Физика твердого тела **59**, 810 (2017) [V. V. Mesilov, M. S. Udintseva, S. N. Shamin, S. V. Naumov, S. V. Telegin, B. A. Gizhevskii, and V. R. Galakhov, Phys. Solid State **59**, 829 (2017)].
16. A. Tarancón, J. Pena-Martínez, D. Marrero-López, A. Morata, J. C. Ruiz-Morales, and P. Núnez, Solid State Ionics **179**, 2372 (2008).
17. V. R. Galakhov, M. S. Udintseva, V. V. Mesilov, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov, S. V. Telegin, and D. A. Smirnov, Appl. Surf. Sci. **493**, 1048 (2019).
18. A. Y. Fishman, M. Ivanov, S. Petrova, and R. G. Zakharov, *Diffusion in Solids and Liquids V*,

*Defect and Diffusion Forum*, Trans Tech Publications Ltd, Baech, Switzerland (2010), v. 297, p. 1306.

19. N. Loshkareva, E. Mostovshchikova, A. Korolyov, S. Naumov, B. Gizhevskii, N. Solin, L. Naumova, S. Telegin, and L. Elokhina, J. Magn. Magn. Mater. **341**, 49 (2013).
20. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).