

03,16

Зарядовые состояния ионов кобальта в наноструктурированном кобальтите лития: рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры

© В.В. Месилов¹, В.Р. Галахов¹, Б.А. Гижевский¹, А.С. Семенова², Д.Г. Келлерман²,
М. Raekers³, М. Neumann³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Fachbereich Physik–Universität Osnabrück,
Osnabrück, Germany

E-mail: mesilov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 октября 2012 г.)

Методы рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии и расчеты атомных мультиплетов с учетом зарядового переноса применены для определения зарядовых состояний ионов в наноструктурированном кобальтите лития, полученном методом интенсивной пластической деформации под давлением. Найдено, что при малых деформациях (давлении до 5 ГПа и угле поворота наковален до 30°) в объеме наноструктурированного материала возникают вакансии по литию, а на поверхности образуется Li₂O. Зарядовая компенсация осуществляется за счет дырок в 2*p*-состояниях кислорода, электронная конфигурация ионов кобальта 3*d*⁶ \underline{L} , где \underline{L} — дырка в 2*p*-состояниях кислорода. Показано, что наноструктурированный кобальтит лития относится к классу изоляторов с отрицательной энергией переноса заряда. При повышении степени деформации кобальтита лития до давления 8 ГПа появляются Co²⁺-ионы (электронная конфигурация 3*d*⁷).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-02-00166 и 11-02-00252), Уральского отделения РАН (проект № 12-М-23-2032) и в рамках двусторонней программы „Российско-Германская лаборатория BESSY“.

1. Введение

Кобальтит лития LiCoO₂ — соединение с ромбоэдрической решеткой, обладающее слоистой структурой, в которой ионы Li⁺ и Co³⁺ упорядочены в чередующихся плоскостях. Наличие плоскостей, занятых исключительно ионами лития, обеспечивает возможность полной деинтеркаляции щелочного металла и тем самым применимость данного соединения в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах [1].

Развитие литий-ионных аккумуляторов нового поколения зависит от решения задачи оптимизации размера кристаллитов катодного материала, в частности получения наноструктурированного кобальтита лития. Уменьшение размеров кристаллитов до наноразмеров способствует сокращению диффузионных путей для ионов лития по сравнению с материалами микронных размеров и увеличению поверхности контакта между электродом и электролитом, что приводит к ускорению ионного транспорта и процессов заряда/разряда в аккумуляторах [2–6]. Кроме того, функциональные свойства кобальтита лития в значительной степени определяются дефектностью, которая может быть обусловлена различными причинами, в том числе и наноструктурированным состоянием. Одним из способов получения наноструктурного состояния материалов, в частности оксидов,

является метод интенсивных внешних воздействий — сильные пластические деформации. Оксиды в наносостоянии, являющиеся метастабильными, характеризуются высокими степенями дефектности и микродеформации, что должно приводить к изменению зарядовых состояний 3*d*-ионов. В частности, изменение зарядового состояния 3*d*-ионов при получении наноструктурированных оксидов наблюдалось в работах [7,8].

Зарядовые состояния ионов 3*d*-металлов можно определить с помощью методов рентгеновской спектроскопии: фотоэлектронной, абсорбционной и эмиссионной. В работах [9,10] рентгеноспектральные методы использовались только для аттестации наночастиц кобальтита лития. Рентгеновские фотоэлектронные исследования валентной полосы стехиометрического оксида LiCoO₂ были проведены в работах [11–15]. В [14–16] выполнены измерения рентгеновских O1*s*-спектров поглощения, а в работах [13–15] для стехиометрического оксида LiCoO₂ наряду с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами измерены рентгеновские эмиссионные OK_α- и CoL_α-спектры и установлена структура валентной полосы LiCoO₂. Показано, что вершина валентной полосы сформирована *t*_{2*g*}-состояниями, а более глубокие состояния определяются Co3*d*(*e*_{*g*})- и O2*p*-орбиталями [13–15]. В работе [17] электронная структура тонких пленок LiCoO₂ исследована с помощью методов рентгеновской

фотоэлектронной, абсорбционной и резонансной фотоэмиссионной спектроскопии; расчеты валентной полосы LiCoO_2 , проведенные методом обобщенного градиентного приближения (GGA + U) с потенциалом Хаббарда $U = 2.9 \text{ eV}$, находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Известно, что в LiCoO_2 основное состояние Co^{3+} -ионов в низкоспиновом состоянии может быть представлено в виде $t_{2g}^3 e_g^0$. Это означает, что три t_{2g}^3 -электрона имеют спины, ориентированные „вверх“, три — „вниз“, а магнитный момент Co^{3+} -ионов равен нулю. В работе [18] низкоспиновое состояние Co^{3+} -ионов в LiCoO_2 подтверждено расчетом атомного мультиплета для Co^{3+} -иона в кислородном октаэдрическом окружении.

В работах [14,19,20] доказано, что зарядовая компенсация при деинтеркаляции щелочного металла в Li_xCoO_2 осуществляется за счет дырок в $2p$ -состояниях кислорода с сохранением электронной конфигурации ионов кобальта $3d^6\bar{L}$. Здесь \bar{L} означает дырку в $2p$ -состояниях кислорода, возникшую за счет переноса заряда с $2p$ -орбиталей кислорода на $3d$ -орбитали металла. В [20] с помощью рентгеновских фотоэлектронных $\text{Co } 2p$ - и $3s$ -спектров дефектных по кислороду кобальтитов лития было показано, что дефицит кислорода $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ обуславливает формирование двухвалентных ионов кобальта. Электронная структура наноструктурированных объемных образцов кобальтита лития, полученных с помощью метода интенсивных пластических деформаций, не исследовалась.

В настоящей работе для определения зарядового состояния ионов кобальта в наноструктурированном кобальтите лития мы провели комплекс рентгеновско-спектральных исследований. Измеренные рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные $\text{Co}2p$ -спектры наноструктурированных кобальтитов лития сравниваются с расчетами атомных мультиплетов для ионов кобальта.

2. Особенности эксперимента

Исходный крупнозернистый кобальтит LiCoO_2 был получен спеканием смеси Co_3O_4 и Li_2CO_3 на воздухе при температуре 700°C в течение 20 h и далее при 850°C в течение 25 h с последующим медленным охлаждением. Методика приготовления образцов подробно описана в работе [14].

Наноструктурированные объемные образцы кобальтита лития толщиной около 0.1 mm получены из исходных крупнозернистых кобальтитов с помощью метода интенсивных квазистатических деформаций [21]. Исходный образец кобальтита лития LiCoO_2 подвергался интенсивным пластическим деформациям путем одноосного сжатия, а также посредством деформации сдвига под давлением. Для этих целей использовались пресс усилием 10^5 kg и наковальни Бриджмена. Для предотвращения магнитных загрязнений использовались наковальни из

материала „скелетон“ на основе детонационных алмазов и связки из кремния. Исходный кобальтит лития помещался между наковальнями и сжимался давлением от 3 до 5 GPa. Сдвиговая деформация осуществлялась путем вращения одной наковальни относительно другой со скоростью 0.3–1 rpm. Углы поворота наковален составляли 0, 15 и 30° . Достижение более высоких параметров деформирования на наковальнях из „скелетона“ осложнялось их повышенной хрупкостью. Дополнительно с помощью наковален из сплава ВК6 (WC-Co) был получен образец при 8 GPa и углах поворота 30 и 180° . Эксперименты проводились при комнатной температуре на воздухе.

Рентгенофазовый анализ показал уширение линий в наноматериале (на фоне гало), характеризующее аморфную составляющую. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния), оцененный по уширению дифракционных линий, в полученных наноструктурированных кобальтитах составил порядка 10 nm. Примесей найдено не было. Параметры кристаллической решетки наноструктурированного кобальтита лития близки к параметрам поликристаллического кобальтита LiCoO_2 . В качестве эталона оксида с ионами двухвалентного кобальта использовался монооксид кобальта CoO , полученный и аттестованный в Физико-техническом институте РАН. Методика приготовления и аттестации дефектных по литию кобальтитов $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ и $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ описана в работе [14].

Рентгеновские абсорбционные $\text{Co}2p$ -спектры наноструктурированного кобальтита лития измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) путем регистрации полного электронного внешнего выхода рентгеновского фотоэффекта при варьировании энергии рентгеновского излучения. Спектры нормированы на ток в кольце, измеренный на решетке с золотым покрытием при входной камере. Поверхности монокристалла и крупнозернистых керамических образцов очищались механически в вакуумной камере спектрометра.

Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Co}2p$ -, $\text{Co}3p$ - и $\text{Li}1s$ -спектры наноструктурированного кобальтита лития получены с помощью фотоэлектронного спектрометра PHI 5600 CI Multichnigue System с использованием монокроматизированного AlK_α -излучения. Энергетическое разрешение спектрометра составляло около 0.4 eV. Для получения чистой поверхности керамические образцы кобальтитов в крупнозернистом состоянии ломали в вакууме. Для наноструктурированных образцов из-за их малой толщины подобная процедура приготовления поверхности образцов для спектральных исследований была невозможна.

Расчеты атомных мультиплетов абсорбционных и фотоэлектронных $2p$ -спектров для ионов кобальта в кислородном октаэдрическом окружении проведены с помощью компьютерной программы для расчета спектров с мультиплетной структурой, которая определяется кулоновским и обменным взаимодействием между $\text{Co}2p$ -

дыркой и $Co3d$ -электронами, расщеплением кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием [22]. Атомные мультиплеты абсорбционных спектров были рассчитаны с учетом расщепления кристаллическим полем. Для расчета атомных мультиплетов фотоэлектронных спектров дополнительно учитывался перенос заряда от кислорода к металлу. Интегралы Слейтера были вычислены по методу Хартри–Фока. Значения параметров расщепления кристаллического поля ($10Dq$) были приняты одинаковыми для основного и конечного состояний спектральных процессов.

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 10 nm), поскольку регистрируются фотоэлектроны, имеющие небольшую длину свободного пробега. На рис. 1 показаны рентгеновские абсорбционные $Co2p$ -спектры наноструктурированных кобальтитов лития и результаты расчета атомного мультиплетного абсорбционного спектра для низкоспинового состояния Co^{3+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении. В расчете параметр расщепления кристаллическим полем $10Dq$ — энергетическая разность между t_{2g} - и e_g -состояниями — был взят равным 2.4 eV в соответствии с данными работы [23]. Дополнительно на рис. 1 приведены спектры исходного $LiCoO_2$ и нестехиометрических образцов $Li_{0.96}CoO_2$ и $Li_{0.6}CoO_2$. Видно, что при увеличении степени деформации, соответствующей углу поворота $\varphi = 30^\circ$ и давлению 8 GPa, для спектров наноструктурированного кобальтита лития наблюдается существенная трансформация спектра, в частности возрастание интенсивности предпиковой особенности при энергии 779 eV (рис. 1). 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 определения зарядового состояния ионов кобальта в сильнодеформированных образцах кобальтита лития воспользуемся процедурой вычитания спектров. На рис. 2 рентгеновские абсорбционные спектры наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при деформациях 8 GPa, $\varphi = 30^\circ$ и 3 GPa, $\varphi = 15^\circ$, приведены при соотношении спектральных интенсивностей, используемых при вычитании. Разностный спектр показан штриховой линией и сопоставляется со спектром монооксида кобальта CoO и результатами расчета мультиплетного спектра для Co^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 1.2$ eV (сплошная линия). При вычитании учтены два требования: во-первых, интенсивность

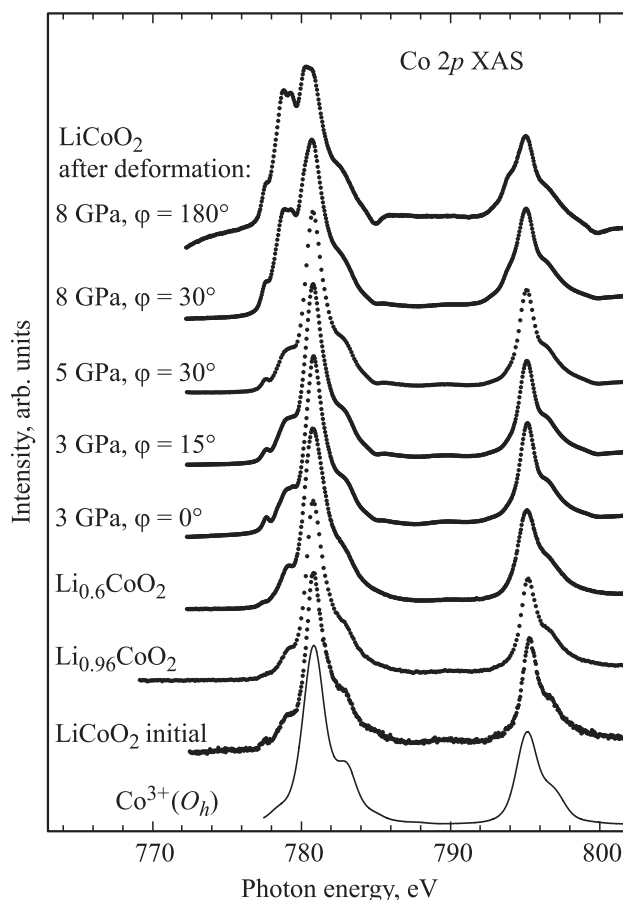


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные $Co2p$ -спектры $LiCoO_2$, $Li_{0.96}CoO_2$, $Li_{0.6}CoO_2$ и наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при различной величине деформации: давление меняется от 3 GPa до 8 GPa, угол поворота одной наковальни относительно другой — от $\varphi = 0$ до 180° . Сплошная линия — расчет атомного мультиплетного спектра для Co^{3+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем 2.4 eV.

разностного спектра должна быть положительной; во-вторых, разностный спектр должен быть близок к спектру иона кобальта с зарядовым состоянием, отличным от Co^{3+} . Видно, что разностный спектр практически полностью соответствует спектру для Co^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении. Таким образом, интенсивные пластические деформации приводят к изменению зарядового состояния части ионов кобальта и появлению Co^{2+} -ионов в образцах наноструктурированного кобальтита лития. Предполагая, что в слабодеформированном кобальтите ионы кобальта трехвалентны, можно заключить, что в наноструктурированном кобальтите, полученном деформацией с параметрами 8 GPa, $\varphi = 30^\circ$, в приповерхностном слое образца ионы кобальта Co^{2+} и Co^{3+} находятся в приблизительно одинаковом соотношении.

Дополнительную информацию об электронной структуре, в том числе о зарядовом состоянии и энергии зарядового переноса наноструктурированного кобальтита

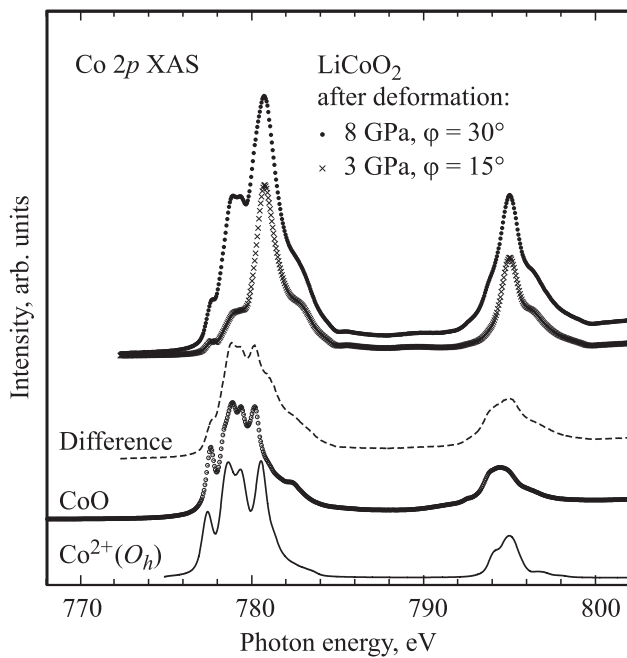


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные $Co2p$ -спектры монокристаллического CoO (Co^{2+} -ионы) и наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при величине деформации 3 GPa, $\varphi = 15^\circ$ и 8 GPa, $\varphi = 30^\circ$. Разностный спектр (difference) получен вычитанием спектра менее деформированного образца из спектра более деформированного образца. Сплошная линия — расчет атомного мультиплета, выполненный для для Co^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем 1.2 eV.

лития, можно получить из рентгеновских фотоэлектронных спектров внутренних уровней. На рис. 3 представлены рентгеновские фотоэлектронные $Co2p$ -спектры исследуемых наноструктурированных кобальтитов и результаты расчета атомного мультиплета рентгеновского фотоэлектронного спектра для Co^{3+} -ионов кобальта с учетом параметров зарядового переноса. Рентгеновский фотоэлектронный спектр характеризуется мультиплетной структурой с двумя основными линиями M_1 и M_2 , соответствующими состояниям $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, которые различаются формой из-за разного мультиплетного внутриатомного спаривания при наличии дырок на $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -оболочках.

Наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных фотоэлектронных $Co2p$ -спектров достигнуто при следующих параметрах зарядового переноса: $U_{pd} = 5.5$ eV, $U_{dd} = 12$ eV, $\Delta = -0.5$ eV. Здесь U_{pd} — энергия кулоновского взаимодействия между $2p$ -дыркой и $3d$ -электронами, U_{dd} — потенциал Хаббарда, Δ — энергия, которая необходима для переноса электрона с $2p$ -орбитали кислорода на $3d$ -орбитали металла. Аналогичные параметры расчета были использованы в работе [12]. Отметим, что в работах [11,12] результаты рентгеновских фотоэлектронных исследований кобальтита $LiCoO_2$ привели к разным выводам. В [11] было

показано, что $LiCoO_2$ является изолятором зарядового переноса с энергией переноса заряда $\Delta = 4$ eV, а в работе [12] утверждалось, что $LiCoO_2$ — изолятор с отрицательной энергией зарядового переноса ($\Delta = -0.5$ eV). Это значит, что для Co^{3+} -иона основные линии M_1 и M_2 , изображенные на рис. 3, обусловлены конечными конфигурациями процесса фотоэмиссии $2p^5 3d^7 \underline{L}$, а спутниковая структура в области более высоких энергий связи — мультиплетным характером ионных состояний в Co^{3+} -ионе. Спутники S_1 и S_2 соответствуют сумме конфигураций $2p^5 3d^6$ и $2p^5 3d^8 \underline{L}^2$.

Из равенства расстояния спутник–основная линия для экспериментальных фотоэлектронных $Co2p$ -спектров наноструктурированных кобальтитов лития и результата расчета атомного мультиплета фотоэлектронного спектра для Co^{3+} -иона (рис. 3) следует, что наноструктурированный кобальтит лития относится к классу изоляторов с отрицательной энергией переноса заряда. При этом в наноструктурированном $LiCoO_2$, полученном деформацией крупнозернистого исходного порошка $LiCoO_2$ при углах поворота наковален от 0 до 30° , электронная конфигурация ионов кобальта в основном состоянии должна быть записана в виде $3d^6 \underline{L}$.

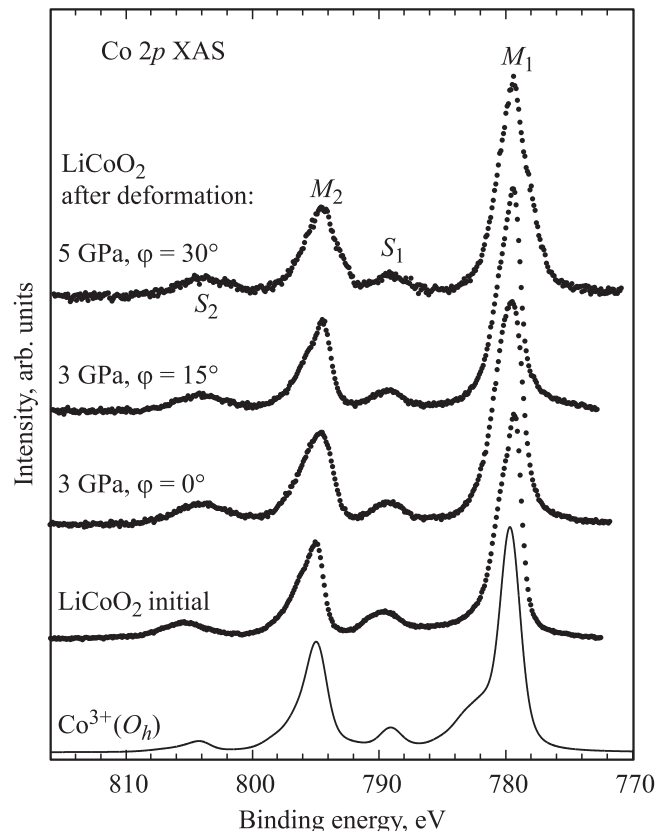


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные $Co2p$ -спектры исходного крупнозернистого $LiCoO_2$ и наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при различной величине деформации. Сплошная линия — расчет атомного мультиплета с учетом параметров зарядового переноса для Co^{3+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении.

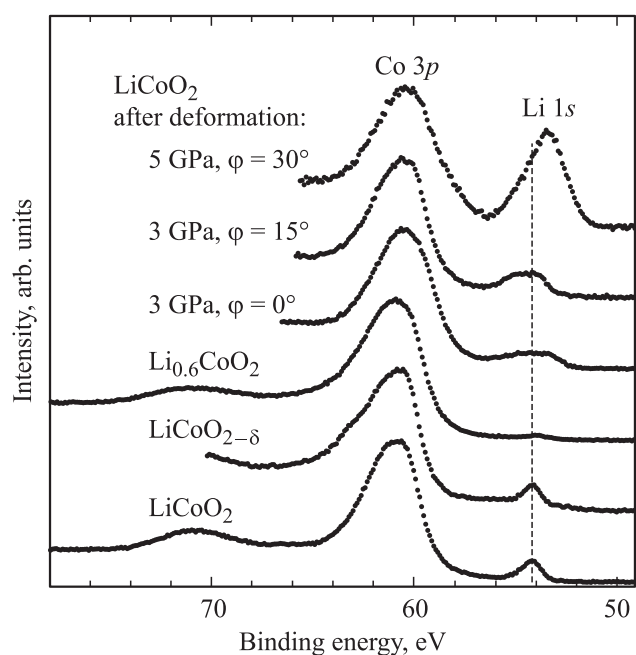


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные $Co3p$ - и $Li1s$ -спектры крупнозернистых образцов исходного кобальтата $LiCoO_2$, дефектных кобальтитов $Li_{0.6}CoO_2$ и $LiCoO_{2-\delta}$ и наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при различной величине деформации. Вертикальная линия показывает положение $Li1s$ -сигнала для исходного кобальтата лития.

Это видно и из рентгеновских абсорбционных $Co2p$ -спектров, изображенных на рис. 1, где абсорбционные $Co2p$ -спектры исходных (крупнозернистых) и наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при давлении от 3 до 5 ГПа и повороте наковален на углы от 0 до 30°, не обнаруживают заметных изменений, в частности соответствующих наличию ионов кобальта в двухвалентном состоянии.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия дает уникальную возможность оценки концентрации легкого элемента — лития. На рис. 4 приведены рентгеновские фотоэлектронные $Co3p$ - и $Li1s$ -спектры крупнозернистых образцов исходного кобальтата $LiCoO_2$, дефектных кобальтитов $Li_{0.6}CoO_2$ и $LiCoO_{2-\delta}$ и наноструктурированных кобальтитов лития, полученных при различной степени деформации. Спектры нормированы на спектральную интенсивность $Co3p$ -сигнала. Дефекты по кислородной подрешетке практически не меняют относительную интенсивность $Li1s/Co3p$ -полос. Однако увеличение угла вращения приводит к возрастанию относительной интенсивности рентгеновских фотоэлектронных $Li1s/Co3p$ -линий, что пропорционально концентрации этих элементов. Кроме того, по мере увеличения степени деформации кобальтитов, $Li1s$ -полоса сдвигается в сторону меньших энергий связи, что указывает на изменение химической связи ионов лития.

Отметим, что фотоэлектронные спектры дают информацию о поверхности материалов. Это означает, что

относительная концентрация атомов лития на поверхности возрастает. Вследствие пластической деформации в объеме материала происходит диффузия лития к поверхности и образование фазы Li_2O . Вакансии по литию в объеме образца и образование формально четырехвалентных ионов кобальта компенсируются за счет дырок в кислородных $2p$ -состояниях [19]. Аналогичная дефектность по щелочному металлу была отмечена в работе [18] для нестехиометрического $Li_xNa_yCoO_2$, где по рентгеновским абсорбционным $O1s$ -, $Co2p$ -спектрам в режимах полного выхода фотоэлектронов (поверхностно-чувствительный режим) и выхода флуоресценции (объемно-чувствительный) было установлено, что вблизи поверхности образец стехиометричен, а внутри — дефектен по щелочному металлу. В связи с высокой концентрацией ионов лития на поверхности и сокращением диффузионных путей ионов лития к поверхности образца можно предположить, что в наноструктурированных кобальтатах лития электрохимический потенциал при деинтеркаляции ионов лития выше, чем в крупнозернистом $LiCoO_2$.

4. Заключение

Таким образом, на основании измерения рентгеновских абсорбционных и фотоэлектронных спектров кобальтата лития в наносостоянии, полученного методом интенсивной пластической деформации под давлением, и расчетов атомных мультиплетов с учетом расщепления кристаллическим полем и мультиплетов с учетом зарядового переноса следует, что при малых деформациях (давление до 5 ГПа и угол поворота наковален до 30°) ионы кобальта имеют электронную конфигурацию $3d^6\bar{L}$. При этом происходит диффузия лития из объема к поверхности образца и образование Li_2O . Показано, что наноструктурированный кобальтит лития относится к классу изоляторов с отрицательной энергией переноса заряда. Увеличение степени деформации приводит к появлению двухвалентных ионов (электронная конфигурация $3d^7$). Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии изготовления наноструктурированных кобальтитов лития, являющихся новыми перспективными катодными материалами для химических источников тока с улучшенными характеристиками.

Авторы благодарят Б.Т. Мелеха (ФТИ РАН) за предоставление образца монокристалла CoO .

Список литературы

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand. *Nature* **414**, 359 (2001).
- [2] M. Dolye, J. Newman. *J. Power Sources* **54**, 46 (1995).
- [3] N. Li, C.J. Patrissi, G. Che, C.R. Martin. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2044 (2000).
- [4] C.J. Patrissi, G. Che, C.R. Martin. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3176 (1999).

- [5] W.C. West, N.V. Myung, J.F. Whittracree, B.V. Ratnakumar. *J. Power Sources* **126**, 203 (2004).
- [6] N. Li, C.R. Martin. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A164 (2001).
- [7] V.V. Mesilov, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, N.I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A.R. Cioroianu, M. Neumann. *J. Electron Spectroscopy Rel. Phenom.* In press.
- [8] Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Е.А. Козлов. *Петрология* **20**, 351 (2012).
- [9] H. Heli, H. Yadegari, A. Jabbari. *J. Appl. Electrochem.* **42**, 279 (2012).
- [10] D. Qian, Y. Hinuma, H. Chen, L.-S. Du, K.J. Carroll, G. Ceder, C.P. Grey, Y.S. Meng. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6096 (2012).
- [11] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner. *Phys. Rev. B* **44**, 6090 (1991).
- [12] J.P. Kemp, P.A. Cox. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 9653 (1990).
- [13] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, S. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov. *Solid State Commun.* **99**, 221 (1996).
- [14] 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. Kellerman, T. Käämbre, J. Nordgren. *Phys. Rev. B* **74**, 045 120 (2006).
- [15] V.R. Galakhov, M. Neumann, D.G. Kellerman. *Appl. Phys. A* **94**, 497 (2009).
- [16] F.M.F. de Groot, M. Abbate, J. van Elp, G.A. Sawatzky, Y.J. Ma, C.T. Chen, F. Sette. *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 2277 (1993).
- [17] D. Enslin, A. Thissen, S. Laubach, P.C. Schmidt, W. Jaegermann. *Phys. Rev. B* **82**, 195 431 (2010).
- [18] В.В. Месилов, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман, Е.В. Елохина. *ФТТ* **53**, 234 (2011).
- [19] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen. *Electrochem. Solid State Lett.* **3**, 410 (2000).
- [20] В.Р. Галахов, В.В. Карелина, Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, Н.А. Овечкина, М. Нойман. *ФТТ* **44**, 257 (2002).
- [21] 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. Чеботаев. *ДАН* **405**, 489 (2005).
- [22] E. Stavitski, F.M.F. de Groot. *Micron* **41**, 687 (2010).
- [23] F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle. *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).