

МЯГКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА С ПРИМЕСЯМИ КОБАЛЬТА

В. В. Месилов^{a}, В. Р. Галахов^{a**}, М. С. Удинцева^b, А. Е. Ермаков^a, М. А. Уймин^a,
Г. С. Захарова^c, Д. А. Смирнов^d, А. Ф. Губкин^{a,e}, Е. А. Шерстобитова^{a,f}*

^a *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия*

^b *Уральский государственный университет путей сообщения
620034, Екатеринбург, Россия*

^c *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия*

^d *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, BESSY II
12489, Berlin, Germany*

^e *Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

^f *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 октября 2016 г.

Зарядовые состояния ионов кобальта в нанопорошках TiO_2 с решеткой анатаза исследованы с помощью мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Установлено, что при малой концентрации примесей кобальта (1.8 ат. %) ионы кобальта в состоянии окисления $2+$ в основном находятся в тетраэдрическом (T_d) окружении ионов кислорода. На поверхности образцов до термической обработки находится аморфный диоксид титана. Отжиг в вакууме и водороде приводит к обогащению поверхности наночастиц ионами Co^{2+} , к изменению координации оставшейся части ионов кобальта с октаэдрической на тетраэдрическую, к стабилизации структуры анатаза и к исчезновению аморфной фазы. Кристаллическая решетка образцов со сравнительно большой концентрацией примеси кобальта (12 ат. %) искажается, а отжиг не приводит к исчезновению аморфной фазы TiO_2 . При отжиге в водороде образцов с большими концентрациями кобальта наблюдается восстановление кобальта до металлического.

DOI: 10.7868/S0044451017060074

работах [3,4], а в оксиде титана со структурой рутила — в работах [5–7].

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые оксиды титана с примесями переходных металлов в последнее время привлекают внимание как перспективные материалы для использования в спиновой электронике и катализе [1, 2]. Ферромагнетизм при комнатной температуре в $\text{TiO}_2:\text{Co}$ со структурой анатаза был обнаружен в

Имеются две точки зрения о природе возникновения ферромагнетизма в этих соединениях при комнатной температуре: (1) после отжига в вакууме ферромагнетизм возникает из-за кластеризации атомов кобальта с последующей их кластеризацией [8, 9]; (2) ферромагнетизм в порошках TiO_2 связан с обменным взаимодействием спинов внедренных атомов кобальта через вакансии по кислороду [10–13]. Подавляющее число работ по выяснению природы появления спонтанной намагниченности с высокой температурой Кюри в легированных оксидах TiO_2

* E-mail: mesilov@imp.uran.ru

** E-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

и других магнитных полупроводниках выполнено на массивных объектах. Можно предполагать, что в нанокристаллических оксидных порошках $\text{TiO}_2:\text{Co}$ перечисленные выше физические явления будут проявляться особенно ярко по сравнению с массивными объектами за счет удельного вклада поверхности и специфики электронной структуры примесей кобальта.

Следует отметить, что фундаментальной особенностью наносостояния является термодинамически выгодная локализация $3d$ -примесей и дефектов по анионной и катионной подрешеткам на поверхности наночастиц. Доминирующий вклад поверхности в нанокристаллическом неравновесном состоянии будет определяющим в формировании физико-химических свойств диоксида титана с примесями кобальта. Выяснение данного вопроса требует определения зарядового и спинового состояний, а также кристаллического окружения ионов кобальта в решетке анатаза TiO_2 . Эффективными методами изучения поверхностных состояний ионов в оксидах $3d$ -металлов являются методы рентгеновской спектроскопии.

К настоящему времени рентгеноспектральные исследования диоксида титана с примесями кобальта представлены в ряде работ [9, 14–26]. Однако имеются разногласия в интерпретации экспериментальных данных. В большинстве работ утверждается, что ионы кобальта в диоксиде титана находятся в двухвалентном состоянии, причем в тонких пленках $\text{TiO}_2:\text{Co}$ после отжига в водороде появляется металлический кобальт [16]. Согласно [17], в тонких пленках $\text{TiO}_2:\text{Co}$ ионы кобальта в состоянии $2+$ располагаются вблизи поверхности, а в объеме пленки кобальт находится в металлическом состоянии. Имеются разногласия и относительно структурных позиций атомов кобальта в решетке анатаза TiO_2 . В соответствии с работой [18] ионы кобальта в тонких пленках TiO_2 находятся, преимущественно, в междоузлиях в решетке анатаза и образуют комплексы с ионами титана и вакансиями по кислороду. В работе [19] утверждается, что в аморфной фазе $\text{TiO}_2:\text{Co}$ ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии со смешанной координацией атомов, а в поликристалле и в тонких пленках ионы Co^{2+} находятся в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением и замещают ионы титана. Тетраэдрическая координация ионов кобальта предложена в работах [21, 25, 26]. Согласно работам [14, 19], ферромагнетизм в $\text{TiO}_2:\text{Co}$ должен быть обусловлен вакансиями по кислороду.

Ранее мы синтезировали гидротермальным методом нанопорошки TiO_2 и выполнили исследования этих материалов с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, жесткой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, измерений намагниченности и восприимчивости [26]. Мы показали, что ферромагнетизм в этих соединениях возникает в результате локализации атомов кобальта на поверхности наночастиц, содержащей дефекты по анионной подрешетке. В данной работе для синтеза наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Co}$ применен микроволновый метод, позволяющий получить наночастицы меньшего размера. С помощью мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии определены зарядовые состояния ионов кобальта и титана в нанопорошках $\text{TiO}_2:\text{Co}$ до и после отжига в вакууме либо в водороде. Установление степени окисления катионов и типа их кристаллического окружения представляется важным для интерпретации свойств нанопорошков TiO_2 , легированных кобальтом, и для понимания природы ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках.

2. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Нанопорошки диоксида титана с примесями кобальта получены микроволновым методом. В качестве исходных веществ использовался 15-процентный раствор хлорида титана(III) в 10-процентном растворе HCl фирмы Merck, гидрат хлорида кобальта(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25-процентный водный раствор аммиака марки «х.ч.». Образцы TiO_2 с примесями кобальта синтезировались следующим образом: расчетное количество $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворялось в воде, затем к раствору добавлялось стехиометрическое количество TiCl_3 . К полученной реакционной смеси по каплям добавлялся NH_4OH до установления $\text{pH} = 9.2$. Процесс велся при постоянном перемешивании. Затем реакционная масса подвергалась ультразвуковой обработке с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-1.3 ТТЦ «Сапфир» в течение 20 мин. Полученная суспензия помещалась в реактор Monowave 300 (Anton Parr), нагревалась до $T = 160^\circ\text{C}$ и выдерживалась при этой температуре 20 мин. Полученный осадок отфильтровывался, промывался водой и сушился на воздухе при ком-

натной температуре. Образцы отжигались в вакууме и водороде в течение 2 ч при $T = 700^\circ\text{C}$.

Для анализа химического состава порошков был использован метод индуктивно-связанной плазмы. Концентрация кобальта в образце с малым и большим содержанием примеси составляла соответственно 1.8 и 12 ат. % кобальта. Образец с концентрацией кобальта 1.8 ат. % в дальнейшем будем обозначать как $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$.

Рентгенофазовый анализ порошковых образцов проводился при комнатной температуре на установке Rigaku Dmax-2200 в фильтрованном K_α -излучении Cu с длиной волны $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$.

Рентгеновские абсорбционные спектры нанопорошков TiO_2 с примесями кобальта измерены на российско-германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного электронного выхода (TEY) путем измерения тока утечки с образца при варьировании энергии рентгеновского излучения.

Атомные мультиплеты рентгеновских абсорбционных $L_{2,3}$ -спектров Co рассчитаны с учетом кислородного окружения вокруг ионов кобальта и величины расщепления кристаллическим полем [27, 28]. Расчет спектров проводился в два этапа. На первом этапе вычислялся спектр чисто атомного мультиплета. В качестве параметра использовался только атомный номер и учитывался переход $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$.

На втором этапе параметры Слэтера–Кондона для прямого кулоновского взаимодействия и обменного кулоновского взаимодействия включались через интегралы Слэтера F_{dd} , F_{pd} и G_{pd} , которые были вычислены по методу Хартри–Фока. Величина интегралов Слэтера составляла 80% от атомных значений для ионов Co^{2+} . Уменьшение интегралов Слэтера имитирует увеличение делокализации d -электронов и ковалентности при переходе от свободного иона к комплексу [29]. Для учета кислородного окружения вокруг иона кобальта задавался параметр кристаллического поля $10Dq$ (энергетическое расстояние между e_g - и t_{2g} -орбиталями). Параметры $10Dq$ были взяты равными 0.8 эВ для октаэдрического кислородного окружения (O_h) и -0.6 эВ — для тетраэдрического. Величина $10Dq$ принималась одинаковой как для основного, так и для конечного состояний спектральных процессов. Значения взятых параметров и форма рассчитанных спектров соответствовали литературным данным [30].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгеновский дифракционный анализ и оценка размеров частиц

На рис. 1 приведены рентгенограммы свежесинтезированных, отожженных в вакууме и отожженных в водороде образцов $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$. Рентгенограммы свежесинтезированных образцов $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ и отожженного в вакууме образца $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ соответствуют однофазному состоянию диоксида титана со структурой типа «анатаз» (PDF#84-1285). После отжига образца $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ в атмосфере водорода на рентгенограмме появляются рефлексы, соответствующие ГЦК-фазе металлического кобальта (PDF#89-7093). Рентгенограмма образца $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$, отожженного в атмосфере водорода, описывается смесью трех структурных фаз: анатаз, рутил (PDF#21-1276) и металличе-

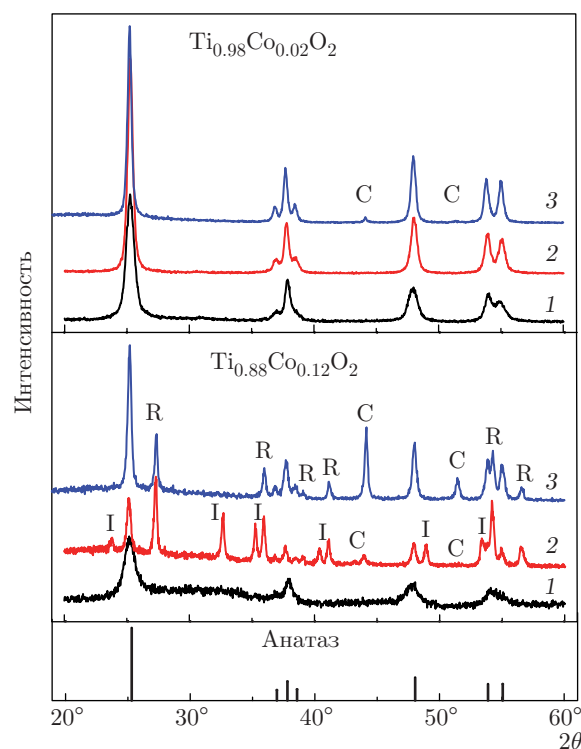


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ (верхняя панель) и $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ (средняя панель) свежеприготовленных (1), отожженных в вакууме (2) и в водороде (3). Символом «С» обозначены пики ГЦК-кобальта. Пики, относящиеся к примесной фазе рутила, обозначены символом «R», а пики ильменитовой фазы — символом «I». На нижней панели приведены пики брэгговского отражения для структуры анатаза

кий кобальт. После отжига в вакууме образца $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ на рентгенограмме помимо рефлексов от рутила, анатаза и металлического кобальта присутствуют рефлексы от фазы CoTiO_3 (ильменит, PDF#15-0866). Высокая интенсивность фона и малое соотношение интенсивности пика к интенсивности фона на рентгенограммах свежеприготовленных образцов свидетельствуют о существенном вкладе некогерентного рассеяния от рентгеноаморфной фазы.

Ширина рефлексов на рентгенограммах свежесинтезированных и отожженных образцов $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ существенно превышает значения, характерные для функции разрешения дифрактометра. Анализ микроструктурных эффектов, выполненный по методу «интегральных ширин» в программном пакете Fullprof [31], показал, что средний эффективный размер областей когерентного рассеяния для свежесинтезированных образцов $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ составляет соответственно 107 Å и 87 Å. Отжиг в вакууме либо в атмосфере водорода приводит к росту среднего эффективного размера областей когерентного рассеяния в 2–3 раза.

Следует отметить, что наночастицы $\text{TiO}_2:\text{Co}$, полученные гидротермальным методом, характеризуются большими размерами [26]. По данным электронной микроскопии наночастицы, полученные гидротермальным методом, имеют анизотропную форму: длина их примерно 600–800 Å, а ширина — 200–250 Å [26].

3.2. Рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры титана

На рис. 2 показаны рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры Ti нанопорошков $\text{TiO}_2:\text{Co}$. Структура спектров определяется спин-орбитальным расщеплением $2p$ -состояний на L_3 - и L_2 -компоненты, а также расщеплением $3d$ -состояний титана в поле лиганда на e_g - и t_{2g} -состояния. Спектральные особенности, обозначенные как A, B, C, D и E, относятся к L_3 -линии, а особенности F и G — к L_2 -линии.

Спектральные особенности A, B и C соответствуют t_{2g} -орбиталям, а D и E — e_g -орбиталям [27, 32, 33]. Тетрагональные искажения TiO_6 -октаэдров приводят к дополнительному расщеплению e_g -состояний и появлению тонкой структуры в L_3 -спектрах титана (особенности D и E).

В L_3 -спектрах диоксида титана TiO_2 со структурой анатаза интенсивность пика D выше, чем интенсивность пика E. Измеренные нами спектры соответствуют спектрам TiO_2 со структурой анатаза

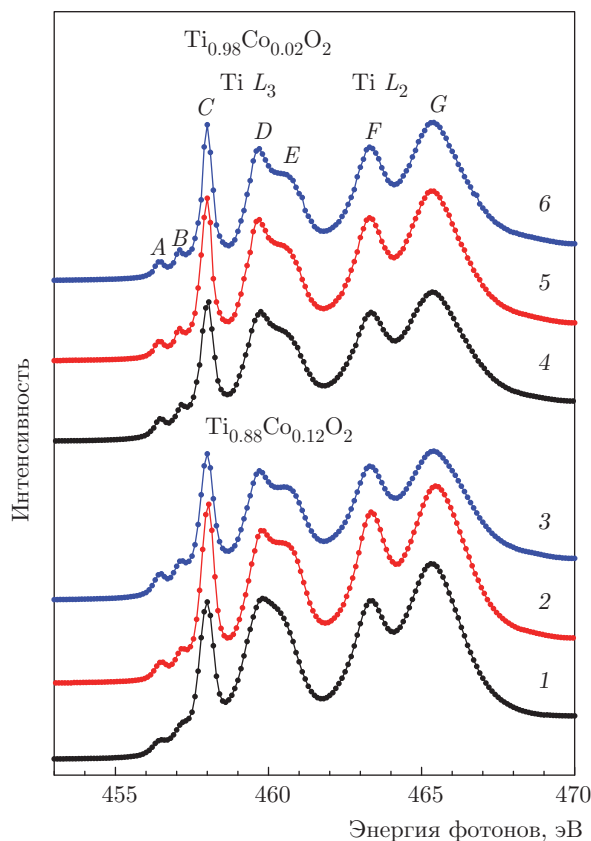


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры титана образцов $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ (внизу) и $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ (вверху) соответственно свежеприготовленных (1,4), отожженных в вакууме (2,5) и в водороде (3,6)

[27]. Поэтому можно сделать вывод о том, что образец $\text{TiO}_2:\text{Co}$ с малым содержанием кобальта имеет структуру анатаза как до, так и после отжига. Степень окисления ионов титана определяется как 4+. Небольшое размытие области между пиками D и E для исходного образца $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ свидетельствует о том, что примесь кобальта значительно искажает решетку анатаза. После отжига структура анатаза стабилизируется, и расщепление e_g -состояний становится нагляднее.

Увеличение содержания кобальта приводит к сильным искажениям решетки анатаза и на поверхности наночастиц порошка присутствует только аморфная фаза. Даже нагрев в вакууме и водороде не приводит к полному исчезновению аморфизации и стабилизации структуры анатаза.

3.3. Рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры кобальта

Определение степени окисления ионов кобальта и их окружения анионами в решетке исследуемых

соединений выполнено по рентгеновским L -спектрам поглощения кобальта, показанным на рис. 3. На этом же рисунке приведены спектры монокристаллического CoO и металлического кобальта, а также результаты расчетов атомного мультиплетта для ионов Co^{2+} в кислородном октаэдрическом (O_h) и тетраэдрическом (T_d) окружениях. Рентгеновские абсорбционные L -спектры Co возникают вследствие перехода электронов $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 3d4s$. Их форма определяется кулоновским и обменным взаимодействиями между $2p$ -дыркой и $3d$ -электронами кобальта, а также кристаллическим полем.

На вставке к рис. 3 показаны рентгеновские абсорбционные L -спектры Co нанопорошков TiO_2 с 2 ат. % примеси кобальта как до, так и после отжига в вакууме и водороде. Интенсивности этих спектров нормированы на интенсивности L_3 -спектров Ti для соответствующих образцов. Рентгеновские абсорбционные спектры, измеренные в режиме полного выхода фотоэлектронов, являются поверхностно-чувствительными, поскольку информационная глубина, определяемая длиной свободного пробега фотоэлектронов, составляет 50–100 Å. Возрастание интенсивности L_3 -сигнала Co от образцов, подвергнутых отжигу, свидетельствует об увеличении концентрации ионов кобальта в приповерхностном слое после термической обработки образцов.

На рис. 3 видно, что экспериментальные спектры диоксида титана $\text{TiO}_2:\text{Co}$ с малым содержанием примеси кобальта после отжига в вакууме и водороде соответствуют мультиплетам, вычисленным для двухвалентных ионов кобальта в тетраэдрическом кислородном окружении T_d . Особенности, характерные для спектра металлического кобальта, в спектрах образца $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ как до, так и после термической обработки, отсутствуют. Можно сделать вывод о том, что ионы кобальта для образца $\text{TiO}_2:\text{Co}$ с малым содержанием кобальта после отжига в вакууме и водороде находятся преимущественно в тетраэдрах в степени окисления $2+$. Тем не менее, небольшая часть атомов кобальта в исходном образце $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ скоординирована октаэдрически. На октаэдрическую координацию ионов кобальта в исходном образце указывает низкоэнергетическая особенность при энергии 777.5 эВ, которая ярко проявляется в спектре CoO — в образце, в котором ионы кобальта находятся в октаэдрическом окружении, а также в мультиплетте, вычисленном для ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении.

Рентгеновские абсорбционные L -спектры титана и кобальта показывают, что в исходном образце

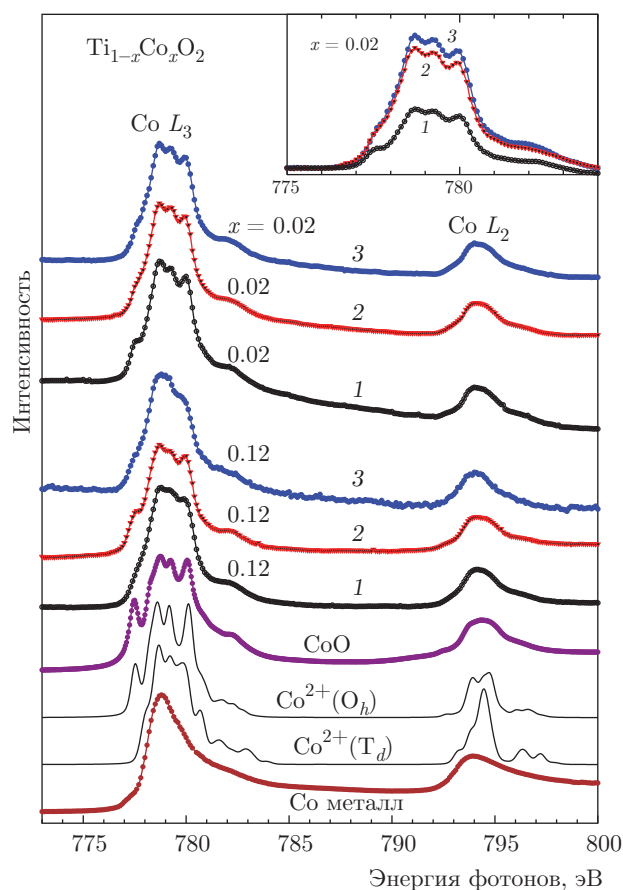


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные $2p$ -спектры Co монокристаллического CoO , металлического Co и нанопорошков $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ до (1) и после отжига в вакууме (2) и водороде (3). Спектры нормированы на интенсивность L_3 -максимума Co . Для сравнения приведены результаты расчетов атомного мультиплетта для ионов Co^{2+} в кислородном октаэдрическом (O_h) и тетраэдрическом (T_d) окружениях. Спектры построены в предположении одинаковой интенсивности максимумов L_3 -линий Co . На вставке приведены спектры образца $\text{Ti}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ в исходном состоянии (1), после отжига в вакууме (2) и после отжига в водороде (3). Спектры нормированы на интенсивности L_3 -спектров Ti соответствующих образцов

$\text{Ti}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии с тетраэдрической координацией в аморфном диоксиде титана. Термическая обработка в вакууме приводит к смене координации части ионов кобальта с тетраэдрической (T_d) на октаэдрическую (O_h). Формирование октаэдрических позиций кобальта можно объяснить наличием фазы CoTiO_3 , присутствие которой установлено нами по данным рентгеновской дифракции. Отжиг в водороде приводит к восстановлению части кобальта до металлического состояния. Наличие металличе-

ского кобальта в образце с 12 ат. % Со после отжига в водороде также подтверждается данными рентгеновской дифракции.

Известно, что в структуре анатаза ионы титана находятся в октаэдрических позициях и образуют октаэдры TiO_6 . Некоторая часть атомов кобальта замещает титан с образованием вакансии по кислороду в ближайшем локальном окружении и заменой октаэдрического окружения на тетраэдрическое. Такой механизм объясняется требованием зарядовой компенсации, так как четырехвалентный титан замещается двухвалентным кобальтом. Однако тетраэдрические позиции кобальта могут появляться не только за счет замещения титана кобальтом, но и из-за внедрения кобальта в междоузлия в решетке анатаза. В работе [21] отмечается, что расстояния между атомами кислорода в тетраэдре на поверхности анатаза близки к значениям расстояний между атомами кислорода, которые окружают ионы Co^{2+} в Co_3O_4 , где ионы кобальта скоординированы тетраэдрически. Поэтому тетраэдрические междоузлия анатаза могут скоординировать двухвалентные ионы кобальта. Энергетическая выгода такого расположения двухвалентных ионов кобальта подтверждается расчетами плотности состояний для ионов кобальта [34]. Возможность локализации ионов кобальта в междоузлиях анатаза обсуждена в работах [18, 35].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании измерения мягких рентгеновских абсорбционных спектров установлено, что в свежесинтезированном диоксиде титана со структурой анатаза с 1.8 ат. % Со ионы кобальта находятся в состоянии окисления $2+$ и окружены преимущественно тетраэдрически (T_d) ионами кислорода TiO_2 . Отжиг в вакууме и водороде образцов с малым содержанием кобальта (1.8 ат. %) меняет координацию оставшейся части ионов кобальта с октаэдрической на тетраэдрическую. До термической обработки на поверхности наночастиц, легированных кобальтом, диоксид титана находится частично в аморфном состоянии. Отжиг в вакууме либо в водороде нанопорошков TiO_2 с малой концентрацией примеси кобальта приводит к обогащению поверхности наночастиц ионами Co^{2+} ; при этом стабилизируется структура анатаза и исчезает аморфная фаза. Для образцов TiO_2 с большой концентрацией примеси кобальта (12 ат. %) наблюдаются искажения решетки как в исходном

состоянии, так и после температурной обработки. После отжига в атмосфере водорода образцов TiO_2 с большой концентрацией примеси Со выделяется металлический кобальт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-12-10004). Измерения на источнике синхротронного излучения проведены в соответствии с двусторонней программой «российско-германская лаборатория на BESSY». Рентгенодифракционные исследования были проведены на базе Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
2. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
3. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
4. S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer, and U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3467 (2001).
5. W. K. Park, R. J. Ortega-Hertogs, J. S. Moodera, A. Punnoose, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **91**, 8093 (2002).
6. A. Punnoose, M. S. Seehra, W. K. Park, and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **93**, 7867 (2003).
7. P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Yan Xin, and J. S. Parker, *J. Appl. Phys.* **93**, 7864 (2003).
8. D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, S. D. Bu, T. W. Noh, S.-J. Oh, Y.-W. Kim, J.-S. Chung, H. Tanaka, H. Y. Lee, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2421 (2002).
9. J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. Oh, J. S. Yang, D.-H. Kim, S. D. Bu, T.-W. Noh, H.-J. Lin, H.-H. Hsieh, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017401 (2003).
10. H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **3**, 221 (2004).
11. S. R. Shinde, S. B. Ogale, S. Das Sarma, J. R. Simpson, H. D. Drew, S. E. Lofland, C. Lanci, J. P. Buban, N. D. Browning, V. N. Kulkarni, J. Higgins,

- R. P. Sharma, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **67**, 115211 (2003).
12. M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and J. M. D. Coey, *Nature* **430**, 630 (2004).
13. J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4**, 173 (2005).
14. M. Hachisu, K. Mori, K. Hyodo, S. Morimoto, T. Yamazaki, and Y. Ichiyanagi, *AIP Conf. Proc.* **1649**, 20 (2015).
15. B.-S. Jeong, Y. W. Heo, D. P. Norton, A. F. Hebard, J. D. Budai, and Y. D. Park, *Thin Solid Films* **488**, 194 (2005).
16. L. F. Liu, J. F. Kang, Y. Wang, H. Tang, L. G. Kong, L. Sun, X. Zhang, and R. Q. Han, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 85 (2007).
17. B. Leedahl, D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, E. Z. Kurmaev, R. J. Green, I. S. Zhidkov, S. S. Kim, L. Cui, N. V. Gavrilov, S. O. Cholakh, and A. Moewes, *J. Phys. Chem. C* **118**, 28143 (2014).
18. K. Griffin Roberts, M. Varela, S. Rashkeev, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, and Kannan M. Krishnan, *Phys. Rev. B* **78**, 014409 (2008).
19. O. Yildirim, S. Cornelius, A. Smekhova, G. Zykov, E. A. Gan'shina, A. B. Granovsky, R. Hübner, C. Bähz, and K. Potzger, *J. Appl. Phys.* **117**, 183901 (2015).
20. W. Yan, Z. Sun, Z. Pan, Q. Liu, T. Yao, Z. Wu, C. Song, F. Zeng, Y. Xie, T. Hu, and S. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 042508 (2009).
21. S. Müller, Ph. D. Thesis, The Brandenburg University of Technology (2010).
22. K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 062506 (2006).
23. R. Pärna, U. Joost, E. Nommiste, T. Käämbre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimäki, I. Kinka, and V. Kisand, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6897 (2011).
24. T. E. de Souza, A. Mesquita, A. O. de Zevallos, F. Beron, K. R. Pirola, P. P. Neves, A. C. Doriguetto, and H. B. de Carvalho, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13252 (2013).
25. S. Sharma, N. Thakur, R. K. Kotnala, and K. C. Verma, *J. Crystal Growth* **321**, 19 (2011).
26. A. Ye. Yermakov, G. S. Zakharova, M. A. Uimin, M. V. Kuznetsov, L. S. Molochnikov, S. F. Konev, A. S. Konev, A. S. Minin, V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, A. S. Volegov, A. V. Korolyov, A. F. Gubkin, A. M. Murzakayev, A. D. Svyazhin, and K. V. Melanin, *J. Phys. Chem. C* **120**, 28857 (2016).
27. F. M. F. de Groot, M. O. Figueiredo, M. J. Basto, M. Abbate, H. Petersen, and J. C. Fuggle, *Phys. Chem. Minerals* **19**, 140 (1992).
28. E. Stavitski and F. M. F. de Groot, *Micron* **41**, 687 (2010).
29. F. M. F. de Groot, Z. W. Hu, M. F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, and M. Tronc, *J. Chem. Phys.* **101**, 6570 (1994).
30. A. M. Hibberd, H. Q. Doan, E. N. Glass, F. M. F. de Groot, C. L. Hill, and T. Cuk, *J. Phys. Chem. C* **119**, 4173 (2015).
31. J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
32. E. Stoyanov, F. Langenhorst, and S. Steinle-Neumann, *Amer. Mineralogist* **92**, 577 (2007).
33. P. Krüger, *Phys. Rev. B* **81**, 1251 (2010).
34. W. T. Geng and K. S. Kim, *Sol. St. Comm.* **129**, 741 (2004).
35. R. Amadelli, L. Samiolo, A. Maldotti, A. Molinari, M. Valigi, and D. Gazzoli, *Int. J. Photoenergy* **2008**, 853753 (2008).