

二维铁电材料 α - In_2Se_3 表面分子束外延生长 Pb 纳米岛的 STM 研究^{*}

刘姿^{1,2}, 胡昕¹, 夏玉敏^{1,2}, 蔡德胜^{1,2}, 秦胜勇^{1,2†}

1. 中国科学技术大学, 国际功能量子材料设计中心, 安徽合肥 230026

2. 中国科学技术大学物理系, 中科院强耦合量子材料物理重点实验室, 安徽合肥 230026

收稿日期: 2022-06-18; 接收日期: 2022-09-02

【摘要】 铁电材料拥有自发电极化, 不同的极化方向会对异质结的电子结构产生可逆的和非易失性的影响. 本工作采用分子束外延技术在二维铁电材料 α - In_2Se_3 衬底上成功制备了 Pb 纳米岛构建 Pb/ α - In_2Se_3 超导铁电异质结, 并通过扫描隧道显微镜表征了其表面原子结构与电子结构. 进一步的扫描隧道谱测量显示不同层厚 Pb 岛的量子阱态消失, 并且我们在 4.5 K 的温度下没有观察到超导能隙, 表明铁电衬底会影响 Pb 岛的电子结构, 甚至其超导特性. 这些发现为理解铁电衬底对超导性的影响提供了参考, 并为调控低维量子材料中的电子结构及超导性提供了新的思路.

关键词: 二维铁电, 超导, 扫描隧道显微镜, 量子阱态

PACS: 7780, 7490, 6837, 7321

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.05.002

STM Study of Pb Nanoislands by Molecular Beam Epitaxy Growth on the Two-Dimensional Ferroelectric α - In_2Se_3

LIU Zi^{1,2}, HU Xin¹, XIA Yumin^{1,2}, CAI Desheng^{1,2}, QIN Shengyong^{1,2†}

1. International Center for Quantum Design of Functional Materials (ICQD),
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China;

2. Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Strongly Coupled Quantum Matter Physics,
Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China

Received date: 2022-06-18; accepted date: 2022-09-02

【Abstract】 Ferroelectric materials possess spontaneous electrical polarization, which have reversible and nonvolatile effects on the electronic structure of the heterojunction. In this work, Pb nanoislands are successfully fabricated on a two-dimensional ferroelectric α - In_2Se_3 substrate by molecular beam epitaxy to construct a Pb/ α - In_2Se_3 superconductor-ferroelectric heterojunction, and its atomic structure and electronic structure are characterized by scanning tunneling microscopy. Further scanning tunneling spectroscopy measurements show that the quantum well states of the Pb nanoislands disappear, and we do not observe superconducting energy gap at the temperature of as low as 4.5 K, indicating that the ferroelectric substrate affects the electronic structure and even the

^{*} 由国家重点基础研究发展计划(2017YFA0205004), 国家自然科学基金资助项目(92165201, 11634011), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK3430000003)资助的课题.

[†] syqin@ustc.edu.cn

superconductivity of the Pb nanoislands. These findings not only provide a reference for understanding the effect of ferroelectricity on superconductivity, but also offer a new platform to tune the electronic structure and superconductivity in low-dimensional quantum systems.

Keywords: Two-dimensional ferroelectricity; Superconductivity; Scanning tunneling microscopy; Quantum well states

PACS: 7780, 7490, 6837, 7321

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.05.002

Reference method: LIU Zi, HU Xin, XIA Yumin, CAI Desheng, QIN Shengyong, Low. Temp. Phys. Lett. **44**, 0337 (2022)

1 引言

铁电材料具有自发的电极化,其电极化方向可以在外加电场的作用下发生翻转,在高能密度电容器、非易失性存储器以及传感器等方面有着广泛的应用^[1, 2]. 电极化的出现需要铁电材料在极化方向上打破结构中心对称性,研究者基于此在理论计算和实验工作中预言并证实了二维铁电材料的存在,并指出二维铁电材料的电极化在薄层甚至单层厚度的极限条件下依旧稳定^[3-5]. 另一方面,二维铁电材料可以与不同性质的材料叠加组成异质结,如半导体、金属及磁性材料^[6-8],不同方向的电极化会对异质结的电子结构产生不同的影响,从而使异质结产生有趣的现象和新奇的物理性质,这相当于引入了可以调节异质结性质的“开关”,该特性激发了研究人员通过合成异质结构来开发新功能的研究兴趣^[9-11]. 实现可控超导是一个典型的例子,目前铁电极化调控超导特性已经在高温超导体和传统铁电薄膜异质结中实现,代表性的例子包括 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 异质结^[12] 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{BiFeO}_3$ 异质结^[13] 中显著的超导转变温度(T_c)调控,以及以 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作为铁电覆盖层的 Nb 掺杂 SrTiO_3 从正常态到零电阻超导态的完全转换^[14].

In_2Se_3 为 III-VI 族化合物,在常压下至少存在五种不同的相(α 、 β 、 γ 、 δ 和 κ 相),其中只有 α 和 β 相是范德瓦尔斯层状结构^[15]. 2017 年 Ding 等人^[3] 首次通过第一性原理计算了单层 In_2Se_3 的原子结构,结果显示 α - In_2Se_3 的中间 Se 原子层偏离了体对称中心位置,打破了空间反演对称性,使其产生了面外和面内方向的电极化. 随后 Cui 等人^[16] 在实验上证实了层状 α - In_2Se_3 超薄薄片存在室温稳定的电极化,并且不同于其它二维和常规铁电体, α - In_2Se_3 表现出相互关联的面外极化和面内极化,即外加面外方向的电场在翻转面外极化的同时会引起面内极化的旋转. 对于 α - In_2Se_3 铁电性调控超导特性的能力,Chen 等人^[17] 利用第一性原理计算了 IrTe_2/α - In_2Se_3 异质结的 T_c 值,计算结果显示对比于 IrTe_2 纳米片,异质结的 T_c 值提高了将近一倍,产生这种现象的原因是 α - In_2Se_3 的电极化导致了异质结费米能级附近电荷的重新分配. 当 α - In_2Se_3 的极化方向向下时电荷转移更加显著,并且在界面处积累,导致较强的电子-声子耦合,进而产生了较高的 T_c 值.

此外,超导电异质结容易受到不均匀薄膜厚度、结构缺陷、随机界面电荷陷阱和相对较宽的超导转变的阻碍^[18, 19],同时由于铁电效应在界面附近更为明显^[20],二维超导体将具有更大的可调谐性. 在这方面 Pb 是好的候选材料,该材料是 s 波 BCS 超导体,体相单晶的 T_c 值为 7.2 K,在低厚度甚至单个原子层都能保持超导特性^[21]. 实验上可以在 Si(111)、 SrTiO_3 和 Ag 等衬底上制备出大范围原子级平整、厚度可控的 Pb 薄膜^[22-24],可控生长的 Pb 薄膜为我们制备及原位表征超导电异质结提供了条件.

在本文中,我们报道了二维铁电材料 α - In_2Se_3 表面分子束外延(MBE)生长 Pb 纳米岛的扫描隧道显微镜(STM)和扫描隧道谱(STS)研究. 制备的 Pb 纳米岛是(111)方向,但与之前实验上报道的 Pb/HOPG^[25] 和 Pb/InAs^[26] 之间的弱耦合不同,在 Pb/ α - In_2Se_3 超导电异质结中,我们观察到两个子系统之间有强耦合作用,具体表现在两个方面:Pb 纳米岛的量子阱态(QWS)受到 α - In_2Se_3 的影响发生了剧烈改变,以及在 4.5 K 温度下没有在 Pb 纳米岛上观察到超导能隙. 这些发现为利用可逆和非易失性方法调节二维异质结及相关材料的超导性提供了新的平台,并为纳米级超导器件的应用开辟了新途径.

2 实验方法

本实验在实验室自制的 MBE-STM 超高真空联合系统上完成,系统本底真空为 2×10^{-10} Torr. 从上海谱翥公司购买 α - In_2Se_3 样品作为衬底,使用导电环氧树脂银胶(EpoTek H20E)将衬底固定在 STM 样品架上,并在其表面固定横截面积比样品略小的螺杆,将样品架传入 STM 制备腔内,在腔内利用操作杆撞击螺杆使其掉落完成 α - In_2Se_3 衬底的室温解理,此时衬底露出新鲜干净的表面. 随后使用 MBE 技术向解理后的 α - In_2Se_3 表面蒸发 Pb 原子,高纯度(99.999%)的 Pb 原子从标准源炉(K-Cell)中蒸发出来,实验中采用的衬底温度为室温、蒸发源温度为 420 °C,在此温度下 Pb 薄膜的生长速率为 0.8 ML/min(层/分钟). 最终将制备完成的样品传送至扫描头内并且先后在液氮温度(78 K)和液氦温度(4.5 K)下进行 STM 和 STS 测量.

3 结果与讨论

图 1(a)为单层 α - In_2Se_3 的晶格结构,它按照

Se-In-Se-In-Se 的顺序垂直排列, 每一个原子层只包含一种原子, 中间层 Se 原子与一侧 In 原子垂直相连, 而与另一侧 In 原子组成四面体结构, 即中间 Se 原子层与相邻两个 In 原子层之间的距离不同, 导致 α - In_2Se_3 产生了自发的面外和面内方向电极化^[3]. In_2Se_3 容易出现多相混合的情况, 因此在样品表征之前首先进行拉曼测试, 结果如图 1(b) 所示, 位于 88、103、182 和 196 cm^{-1} 的特征峰分别对应于 In_2Se_3 的 E 、 $\text{A}_1(\text{LO}+\text{TO})$ 、 $\text{A}_1(\text{LO})$ 和 $\text{A}_1(\text{TO})$ 声子模^[27], 其中 103 cm^{-1} 为 α - In_2Se_3 的特征峰, 表明实验中所使用的 In_2Se_3 样品为 α 相. 图 1(c) 为 α - In_2Se_3 样品表面带有台阶的 STM 形貌图, 插图为沿图中绿色虚线测量的台阶高度, 结果显示台阶的高度为 4 nm, 因为单层 α - In_2Se_3 的高度为 1 nm^[28], 这表明样品在解理时从层间断开进而露出最外层的 Se 原子. 图 1(d) 为高分辨率原子 STM 形貌图, 右下角对应的快速傅里叶变换(FFT)表明样品具有六方晶格结构, 测量晶格常数为 4.1 Å, 这与 α - In_2Se_3 最外层 Se 原子的晶格常数一致^[3].

在选定的样品制备条件下, Pb 在浸润层上以岛状形式生长, 如图 2(a) 为在 α - In_2Se_3 表面生长 Pb 之后的大面积 STM 形貌图, 沿着图 2(a) 中的青色

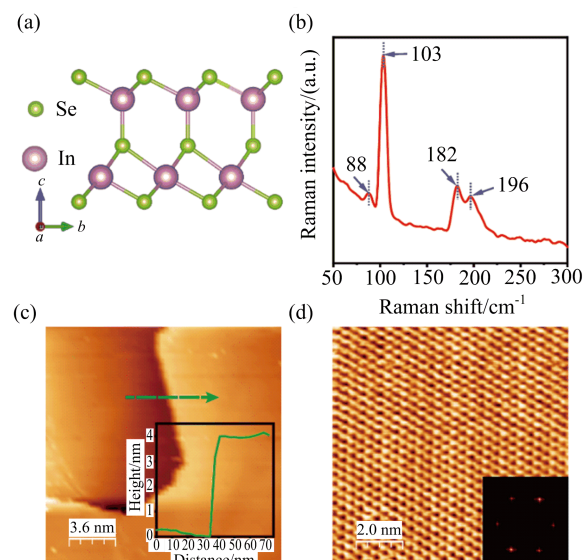


图 1 (a) 单层 α - In_2Se_3 晶格结构的侧视图; (b) α - In_2Se_3 样品的拉曼测试谱; (c) α - In_2Se_3 带有台阶的 STM 形貌图, 扫描偏压为 4.5 V, 插图为沿绿色虚线测量的台阶高度图; (d) α - In_2Se_3 高分辨率原子 STM 形貌图, 扫描偏压为 1 V, 插图为对应的 FFT.

虚线测量 Pb 岛的高度如图 2(b) 所示, 高度图显示生长的 Pb 岛层厚在 11~22 ML 之间. 图 2(c) 为 (a) 中 Pb 岛的放大图, 可以发现在没有被 Pb 岛覆盖的

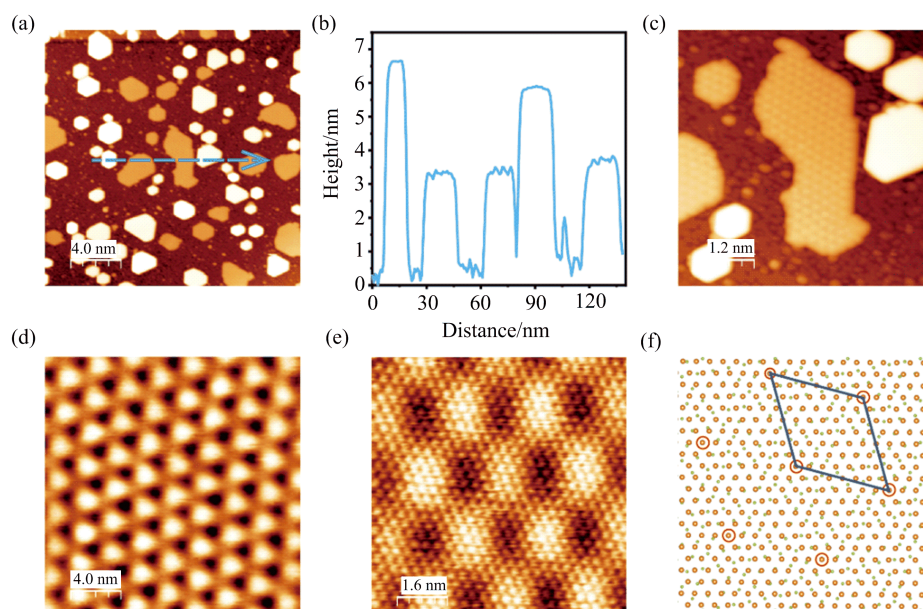


图 2 (a) α - In_2Se_3 表面 Pb 纳米岛的大面积 STM 形貌图, 扫描偏压为 2 V; (b) 沿着 (a) 中青色虚线测量的 Pb 岛高度图; (c) (a) 中 Pb 岛的放大 STM 形貌图, 可以识别 Pb 所形成的浸润层, 扫描偏压为 2 V; (d) Pb 岛上的摩尔超晶格结构, 扫描偏压为 2 V; (e) Pb 岛结构的高分辨率原子 STM 形貌图, 扫描偏压为 2 V; (f) 由 Pb 原子(褐色圆球)和 α - In_2Se_3 最上层 Se 原子(绿色圆球)叠加产生摩尔超晶格结构的模拟图.

α - In_2Se_3 表面是无序结构,不同于图 1(d)所显示的 α - In_2Se_3 表面形貌,说明 Pb 在 α - In_2Se_3 衬底上的生长模式为先在其表面沉积形成结构无序的浸润层,然后在浸润层上继续生长形成岛状结构,我们推测浸润层作为缓冲层减少了 Pb 和 α - In_2Se_3 之间的界面应力. 与 Pb 在 Si(111)上形成的浸润层相比^[29], Pb 岛与 α - In_2Se_3 衬底之间的浸润层更加无序,抑制了不同岛之间的扩散,阻止了两个或多个纳米级岛合并形成大面积的 Pb 岛. Pb 岛具有摩尔超晶格结构,如图 2(d)所示,测量得到摩尔条纹的周期为 2.5 nm. 此外,图 2(e)的高分辨率原子 STM 图像显示了 Pb 本身所具有的 1×1 结构,通过 FFT 测量得到 Pb 本身结构的晶格常数约为 3.5 Å,这与 Pb(111)面的晶格常数一致,说明 Pb 岛的晶格结构并未受到 Pb 和 α - In_2Se_3 之间界面应力的影响. 图 2(f)为通过叠加 Pb(111)和 α - In_2Se_3 的表面原子(晶格常数分别为 3.5 Å 和 4.1 Å)产生摩尔超晶格结构的模拟图,结果显示 Pb 在生长时晶轴相对于 α - In_2Se_3 产生的 11.3°转角造成了摩尔超晶格的产生.

为了研究二维铁电衬底 α - In_2Se_3 对 Pb 纳米岛电子结构产生的影响,我们在不同层厚的 Pb 岛上做了 STS 测量. 图 3 为 78 K 温度下测量得到的不同层厚 Pb 岛的 dI/dV 谱,可以发现 11 ML Pb 岛的 dI/dV 谱(图 3(a))在 -2 V 至 +2 V 之间并未出现特征峰,插图中的小范围(-1 V 至 +1 V) dI/dV 谱依旧没有出现特征峰,而 19 ML Pb 岛的 dI/dV 谱(图 3(b))中存在两个特征峰,分别位于 1.16 V 和 1.60 V. 此外不同层厚 Pb 岛 dI/dV 谱中的特征峰及特征峰的间距如表 1 所示,随着 Pb 岛层厚的增加, dI/dV 谱的峰位间距也随之增加,这种现象与 Pb 在 Si(111)及 Ag 等衬底上展现出的本征 QWS 相比是反常的^[30,31]. QWS 是量子尺寸效应产生的结果, Pb 薄膜的厚度每变化一层都将引起费米能级附近态密度的变化,当层厚越大时,能量间距应该越小,这表明我们在 Pb 岛 dI/dV 谱中观察到的峰不是之前报道的 QWS,证明 α - In_2Se_3 铁电衬底在一定程度上已经影响了 Pb 岛的 QWS 和电子结构. 为了阐明铁电衬底对超导体铁电异质结中超导特性的影响,我们在 4.5 K 温度下进一步测量了 Pb 岛的 dI/dV 谱. 结果如图 4 所示,我们在 22 ML Pb 岛的小偏压 dI/dV 谱中没有观察到明显的超导能隙和相干峰的信号,可见在 α - In_2Se_3 上生长的 Pb

岛在 4.5 K 温度下不处于超导态. 作为对比,在 Si(111)衬底上生长的 22 ML Pb 岛的 T_c 值为 6 K^[22],这说明 Pb 岛的超导性受到了 α - In_2Se_3 铁电衬底明显的影响.

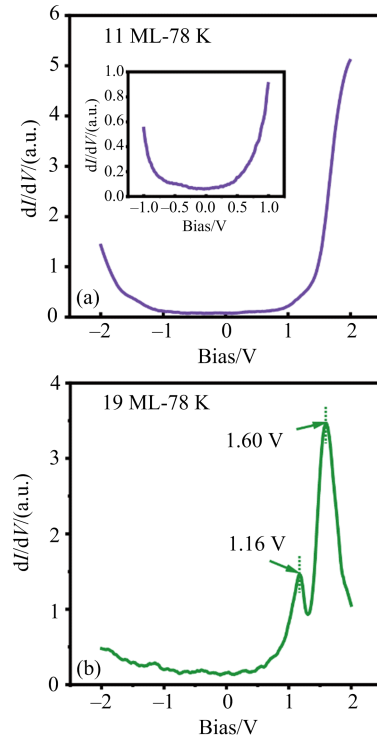
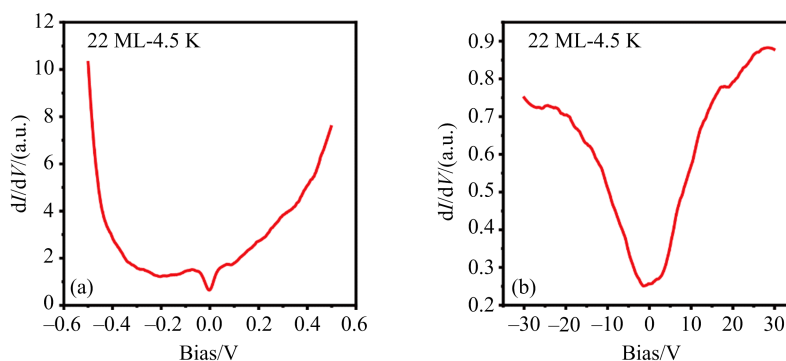


图 3 78 K 温度下测量的(a) 11 ML 和 (b) 19 ML Pb 岛 dI/dV 谱

表 1 不同层厚 Pb 岛 dI/dV 谱中特征峰峰位及间距

Pb 岛层数	特征峰峰位/V		峰位间距/V
18 ML	1.36	1.74	0.38
19 ML	1.16	1.60	0.44
20 ML	1.38	1.86	0.48
21 ML	1.36	1.88	0.52
22 ML	-0.13	0.53	0.66

与之类似,在 Pb/Sb(111)体系中^[32],由于 Sb 衬底的近邻效应, Pb 岛电子结构与 Sb 衬底之间发生了强耦合作用,导致 Pb 岛的超导能隙消失,超导性受到抑制. 在 Pb/SrTiO₃ 体系中^[33],研究发现电子-声子耦合作用会对 Pb 岛的 T_c 值产生影响,在德拜能量以下电子-声子相互作用的减弱会使 Pb 岛在 T_c 温度之上出现赝能隙的特征^[34]. α - In_2Se_3 作为二维铁电材料,在垂直于二维平面的方向上存在电极化,不同表面的电子态密度不同,相当于存在一

图 4 4.5 K 温度下测量的 22 ML Pb 岛 dI/dV 谱

个内建电场,会使与之结合的材料产生能带的重新排列及电荷转移^[3,17].由此我们推断在 Pb/ α - In_2Se_3 体系中,在 α - In_2Se_3 铁电衬底的作用下 Pb 的能带结构发生了重新排列减弱了电子-声子耦合作用,最终导致 Pb 岛的超导特性受到影响.我们在 4.5 K 的温度下没有观测到 Pb 岛的超导能隙有两种可能,一是在 α - In_2Se_3 衬底的作用下,Pb 岛超导性受到了抑制 T_c 值降低,另一种是 Pb 岛超导性受到了破坏.然而我们的系统最低只能达到 4.5 K 的温度,不能在现有的条件下定量测到 Pb 岛 T_c 的改变值.但需要注意的是 T_c 值的改变是一个复杂的过程,Pb 岛 QWS 的消失以及 T_c 值改变的原因有待进一

步的理论与实验研究.

4 结论

我们利用 MBE 技术在二维铁电材料 α - In_2Se_3 上生长了 Pb 纳米岛,研究了不同层厚 Pb 纳米岛在液氮温度和液氦温度下的电子结构以及超导特性.STS 表征显示 α - In_2Se_3 衬底上的 Pb 岛不存在 QWS,并且我们在 4.5 K 的温度下未观测到 Pb 岛的超导能隙,这说明 α - In_2Se_3 铁电衬底对 Pb 纳米岛的电子结构和超导特性皆产生了影响.我们的研究为理解和调控低维量子系统中的电子结构及超导性提供了新的思路.

参 考 文 献

- [1] J. F. Scott, *Science*, **315**(2007), 954
- [2] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Tagansteve, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006), 051606
- [3] W. J. Ding, J. B. Zhu, Z. Wang, Y. F. Gao, D. Xiao, Y. Gu, Z. Y. Zhang, W. G. Zhu, *Nat. Commun.*, **8** (2017), 14956
- [4] K. Chang, J. W. Liu, H. C. Lin, N. Wang, K. Zhao, A. Zhang, F. Jin, Y. Zhong, X. P. Hu, W. H. Duan, Q. M. Zhang, L. Fu, Q. K. Xue, X. Chen, S. H. Ji, *Science*, **353** (2016), 274
- [5] A. Belianinov, Q. He, A. Dziazgys, P. Maksymovych, E. Eliseev, A. Borisevich, A. Morozovska, J. Banys, Y. Vys-ochanskii, S. V. Kalinin, *Nano Lett.*, **15**(2015), 3808
- [6] B. Zhou, S. J. Gong, K. Jiang, L. Xu, L. Zhu, L. Shang, Y. Li, Z. Hu, J. Chu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **32** (2020), 055703
- [7] L. Kang, P. Jiang, H. Hao, Y. Zhou, X. Zheng, L. Zhang, Z. Zeng, *Phys. Rev. B*, **101**(2020), 014105
- [8] W. Sun, W. Wang, D. Chen, Z. Cheng, Y. Wang, *Nanoscale*, **11**(2019), 9931
- [9] C. Gong, E. M. Kim, Y. Wang, G. Lee, X. Zhang, *Nat. Commun.*, **10**(2019), 2657
- [10] S. Wan, Y. Li, W. Li, X. Mao, W. Zhu, H. Zeng, *Nanoscale*, **10**(2018), 14885
- [11] Y. Li, C. Chen, W. Li, X. Y. Mao, H. Liu, J. Y. Xiang, A. M. Nie, Z. Y. Liu, W. G. Zhu, H. L. Zeng, *Adv. Electron. Mater.*, **6**(2020), 2000061
- [12] C. H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza, J. M. Triscone, *Science*, **284**(1999), 1152
- [13] A. Crassous, R. Bernard, S. Fusil, K. Bouzehouane, D. L. Bourdais, S. E. Vedrenne, J. Briatico, M. Bibes, A. Barthelemy, J. E. Villegas, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011), 247002

- [14] K. S. Takahashi, M. Gabay, D. Jaccard, K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, J. M. Triscone, *Nature*, **441** (2006), 195
- [15] G. Han, Z. G. Chen, J. Drennan, J. Zou, *Small*, **10** (2014), 2747
- [16] C. J. Cui, W. J. Hu, X. X. Yan, C. Addiego, W. P. Gao, Y. Wang, Z. Wang, L. Li, Y. C. Cheng, P. Li, X. X. Zhang, H. N. Alshareef, T. Wu, W. G. Zhu, X. Q. Pan, L. J. Li, *Nano Lett.*, **18**(2018), 1253
- [17] J. Y. Chen, P. Cui, Z. Y. Zhang, *ArXiv*;2203.03082
- [18] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J. M. Triscone, J. Mannhart, *Science*, **317**(2007), 1196
- [19] Z. Chen, Z. R. Liu, Y. Q. Sun, X. X. Chen, Y. Liu, H. Zhang, H. K. Li, M. Zhang, S. Y. Hong, T. S. Ren, C. Zhang, H. Tian, Y. Zhou, J. R. Sun, Y. W. Xie, *Phys. Rev. Lett.*, **126**(2021), 026802
- [20] C. A. F. Vaz, Y. J. Shin, M. Bibes, K. M. Rabe, F. J. Walker, C. H. Ahn, *Appl. Phys. Rev.*, **8**(2021), 041308
- [21] T. Zhang, P. Cheng, W. J. Li, Y. J. Sun, G. Wang, X. G. Zhu, K. He, L. L. Wang, X. C. Ma, X. Chen, Y. Y. Wang, Y. Liu, H. Q. Lin, J. F. Jia, Q. K. Xue, *Nat. Phys.*, **6**(2010), 104
- [22] Y. Guo, Y. F. Zhang, X. Y. Bao, T. Z. Han, Z. Tang, L. X. Zhang, W. G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J. F. Jia, Z. X. Zhao, Q. K. Xue, *Science*, **306**(2004), 1915
- [23] G. Y. Chen, C. H. Hsu, B. Y. Liu, L. W. Chang, D. S. Lin, F. C. Chuang, P. J. Hsu, *Appl. Surf. Sci.*, **537** (2021), 147967
- [24] H. Nam, C. D. Zhang, W. Lee, S. Y. Zhu, H. J. Gao, Q. Niu, G. A. Fiete, C. K. Shih, *Phys. Rev. B*, **100** (2019), 094512
- [25] C. Brun, K. H. Muller, I. P. Hong, F. Patthey, C. Flindt, W. D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **108**(2012), 126802
- [26] S. Vlaic, S. Pons, T. Zhang, A. Assouline, A. Zimmers, C. David, G. Rodary, J. C. Girard, D. Roditchev, H. Aubin, *Nat. Commun.*, **8**(2017), 14549
- [27] R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, W. Paszkowicz, *Mater. Res. Bull.*, **36**(2001), 2577
- [28] M. Lin, D. Wu, Y. Zhou, W. Huang, W. Jiang, W. Zheng, S. Zhao, C. Jin, Y. Guo, H. Peng, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(2013), 13274
- [29] S. R. Pissarczyk, J. A. J. Burgess, S. Yan, S. Loth, *Phys. Rev. B*, **94**(2016), 224504
- [30] D. Eom, S. Y. Qin, M. Y. Chou, C. K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **96**(2006), 027005
- [31] M. Becker, R. Berndt, *Phys. Rev. B*, **81**(2010), 205438
- [32] T. Vincent, S. Vlaic, S. Pons, T. Z. Zhang, H. Aubin, V. S. Stolyarov, A. S. Ksenz, A. M. Ionov, S. V. Chekmazov, S. I. Bozhko, D. Roditchev, *Phys. Rev. B*, **98** (2018), 155440
- [33] Y. Yuan, X. Wang, C. Song, L. Wang, K. He, X. Ma, H. Yao, W. Li, Q. K. Xue, *Chin. Phys. Lett.*, **37** (2020), 017402
- [34] K. Wang, X. Zhang, M. M. Loy, T. C. Chiang, X. Xiao, *Phys. Rev. Lett.*, **102**(2009), 076801