

УДК 548.4

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ И КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ,  
АКТИВИРОВАННОГО ПРИМЕСЯМИ *sp*-ЭЛЕМЕНТОВ (В, С, О)****В.В. Банников<sup>1</sup>, В.С. Кудякова<sup>2</sup>, А.А. Елагин<sup>2</sup>, М.В. Баранов<sup>2</sup>, А.Р. Бекетов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Статья поступила 23 октября 2015 г.

Первопринципным методом FLAPW-GGA выполнено сравнительное исследование зонной структуры и магнитных свойств гексагональной и кубической модификаций нитрида алюминия, допированных бором, углеродом и кислородом по азотной подрешетке. На основании оценок энергий замещения атомов азота примесями были сделаны предварительные выводы о сравнительной химической активности этих фаз. Показано, что допирование бором и углеродом приводит к переходу гексагонального AlN в магнитное состояние с высокой спиновой поляризацией прифермиевских электронов, однако для кубической фазы подобный эффект отсутствует.

DOI: 10.15372/JSC20160807

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, электронная плотность, химическая связь, *ab initio* моделирование.**ВВЕДЕНИЕ**

Нитрид алюминия является перспективным материалом для производства микромодулей, интегральных схем, активных элементов светодиодной техники, теплопроводящих композиционных материалов, а также многих других приложений благодаря удачному сочетанию ряда физических свойств. Так, упомянутый материал характеризуется широкой запрещенной щелью (~6 эВ), высоким удельным электрическим сопротивлением в сочетании с высокой теплопроводностью, а также высокой микротвердостью [ 1, 2 ]. Кроме того, он нетоксичен, что существенно расширяет область его практического применения по сравнению с обладающими схожими свойствами арсенидами и фосфидами, оксидом бериллия. В кристаллическом состоянии наиболее распространена гексагональная вюрцитоподобная фаза нитрида алюминия (*w*-AlN), однако известны также его метастабильные кубические модификации со структурой сфалерита (*s*-AlN) и каменной соли (*r*-AlN) [ 3—5 ], при этом последняя, наряду с упомянутыми функциональными приложениями, рассматривается также как перспективный материал для улучшения свойств антикоррозионных покрытий из нитридов переходных металлов [ 6 ]. К настоящему времени выполнено большое количество работ, посвященных экспериментальным исследованиям и теоретическому моделированию функциональных свойств *w*-AlN и *r*-AlN как в кристаллической, так и в различных наноформах, а также тонкопленочных интерфейсов с их участием [ 7—9 ]. Значительное внимание уделяется также другому аспекту их потенциального применения, а именно, в качестве исходных матриц для создания новых оптических и магнитных мате-

риалов — посредством легирования различными допантами (как правило, атомами переходных и редкоземельных металлов) с образованием активных примесных центров (см., например, [10—15]).

Наряду с упомянутым традиционным подходом к поиску новых магнитных материалов, в последнее десятилетие была предложена и успешно развивается концепция так называемого  $d^0$ -магнетизма [16]. Под  $d^0$ -магнетиками понимаются соединения, характеризующиеся магнитным порядком (либо просто наличием локализованных магнитных моментов) и не содержащие атомов с частично заполненными  $d$ - или  $f$ -оболочками. Одним из приемов, позволяющим реализовать в кристалле  $d^0$ -магнетизм, является внедрение примеси легких  $sp$ -атомов (бора, углерода и др.) в анионную подрешетку диамагнитного кристалла с широкой запрещенной щелью (к примеру, CaO, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> и т.д.), приводящее к появлению в последней узких примесных энергетических зон, претерпевающих обменную спиновую поляризацию, и, как следствие, переход кристалла в магнитное состояние (подробнее см., например, обзор [17]). Как гексагональная, так и кубические модификации нитрида алюминия вполне удовлетворяют обозначенным выше требованиям к исходным кристаллическим матрицам для создания  $d^0$ -магнетиков. В недавней работе [18] сообщалось о синтезе легированных бором тонких пленок AlN с концентрацией допанта ~3—5 %, а в работе [19] — о результатах *ab initio* моделирования электронного строения легированного бором (с концентрацией ~6,25 %) кристаллического нитрида алюминия, для которого было предсказано состояние магнитного полуметалла [20]. Однако данные исследования ограничивались лишь гексагональной модификацией  $w$ -AlN, в то же время какие-либо сведения, касающиеся электронного строения и свойств активированных  $sp$ -примесями кубических фаз AlN, насколько известно авторам, в литературе отсутствуют.

С другой стороны, остается открытым вопрос о сравнительной химической активности гексагональной и кубической модификаций нитрида алюминия по отношению к кислороду и другим  $sp$ -элементам. Так, хорошо известно, что  $w$ -AlN в порошкообразном состоянии имеет на поверхности оксидную пленку при комнатной температуре, что свидетельствует о его химической активности, а при температурах свыше 900 °С начинается процесс окисления в объеме кристалла на воздухе (см., к примеру, [21, 22]), однако систематические сведения о химической активности кубических модификаций нитрида алюминия на сегодняшний день носят лишь отрывочный характер.

В настоящей работе представлено краткое *сравнительное* исследование электронного строения и магнитных свойств активированного примесями  $sp$ -элементов (бора, углерода и кислорода) нитрида алюминия в гексагональной ( $w$ -AlN) и кубической ( $r$ -AlN) модификациях, основанное на результатах *ab initio* моделирования зонной структуры в рамках единой расчетной схемы для всех рассматриваемых систем. Кроме того, были выполнены оценки энергий замещения  $sp$ -примесями атомов азота в анионной подрешетке AlN, на основании которых сделаны предварительные выводы о сравнительной химической активности  $w$ -AlN и  $r$ -AlN фаз.

#### МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Рассматривали следующие модификации нитрида алюминия: гексагональную — со структурой вюрцита (пространственная группа  $P6_3mc$ ) и кубическую — со структурой каменной соли (пространственная группа  $Fm-3m$ ). В элементарной ячейке структуры вюрцита содержатся две формульные единицы соединения, позиции атомов: N(1/3, 2/3, 1/2) и (2/3, 1/3, 0), Al (2/3, 1/3,  $u$ ) и (1/3, 2/3,  $u+1/2$ ), где  $u$  — так называемая внутренняя координата (для идеальной структуры вюрцита  $u = 3/8$ , однако для реальных соединений это значение несколько иное), структура каменной соли общеизвестна.

В работе моделировали электронное строение нитрида алюминия, легированного по азотной подрешетке бором, углеродом и кислородом с концентрацией 25 %, иными словами, соединения формального состава AlN<sub>0,75</sub>X<sub>0,25</sub> (X = B, C, O). Для  $w$ -AlN фазы такая система представлялась расширенной ячейкой вюрцита  $2 \times 2 \times 1$ , в которой два атома азота замещались ато-

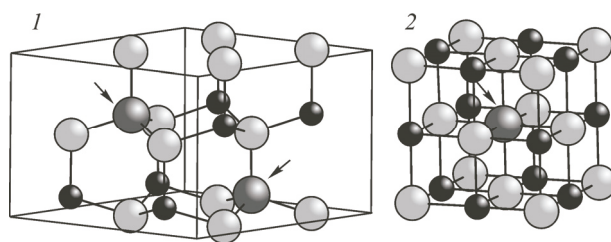


Рис. 1. Элементарная ячейка, моделирующая примесные фазы  $\text{AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$ :  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  (формальный состав  $\text{Al}_8\text{N}_6\text{X}_2$ , пространственная группа  $P6_3mc$ ) (1);  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  (формальный состав  $\text{Al}_4\text{N}_3\text{X}$ , пространственная группа  $Pm\text{-}3m$ ),  $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{O}$  (2).

Светлые шары — атомы алюминия, малые темные — атомы азота, большие темные — атомы допанта. Стрелками указаны атомные позиции замещения

мами допанта  $\text{X}$  (формальный состав  $\text{Al}_8\text{N}_6\text{X}_2$ ), для  $r\text{-AlN}$  — ячейкой типа  $\text{NaCl}$ , в которой замещался центральный атом азота (формальный состав  $\text{Al}_4\text{N}_3\text{X}$ ), где атомные позиции замещения указаны стрелками (рис. 1).

Для всех рассматриваемых систем расчет зонной структуры был выполнен в спин-поляризованном варианте с привлечением полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k [23]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [24]. Радиусы атомных *muffin-tin* (MT) сфер выбирались равными 1,8 ат. ед. для Al и 1,5 ат. ед. для N и  $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{O}$ . Базисный набор плоских волн был ограничен значением  $K_{\max}$ , определяемым как  $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 7,0$ , где  $R_{\text{MT}}$  — минимальный из выбранных атомных MT радиусов, значение  $E_{\text{cut-off}}$  энергии, отделяющей остовные электронные состояния от валентных, было выбрано равным  $-6,0$  Ридб. Расчет плотностей электронных состояний выполняли методом тетраэдров [25] с использованием сетки  $10 \times 10 \times 10$   $k$ -точек. Критерий сходимости самосогласованных расчетов составлял  $10^{-5}$  Ридб. для полной энергии,  $10^{-3} e$  для электронного заряда и 1 мРидб./ат. ед. для сил, действующих на атомные остовы. Представленные в работе результаты расчета электронного строения относятся к оптимизированным структурным конфигурациям соответствующих систем (включая оптимизацию по значениям внутренних координат).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированные значения структурных постоянных составляют  $a = 4,071 \text{ \AA}$  для  $r\text{-AlN}$  и  $a = 3,137$ ,  $c = 5,032 \text{ \AA}$  для  $w\text{-AlN}$ , что неплохо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными (см., например, [26, 27]), для  $w\text{-AlN}$  оптимизированное значение внутренней координаты  $u = 0,383$  отличается от ее значения для идеальной структуры вюрцита примерно на 2%. Введение *sp*-допантов  $\text{X}$  в структуру  $r\text{-AlN}$  приводит к увеличению постоянной решетки по сравнению с идеальным нитридом, оптимизированное значение которой для фаз  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  составляет 4,205, 4,127 и 4,175  $\text{ \AA}$  для  $\text{X} = \text{B}, \text{C}$  и  $\text{O}$  соответственно, в то время как в моделируемых фазах  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  имеет место релаксация атомов ближайшего окружения примеси  $\text{X}$ , однако постоянные расширенной ячейки вюрцита  $2 \times 2 \times 1$  при этом изменяются незначительно ( $\sim 0,02 \text{ \AA}$ ) по сравнению со значениями, получаемыми простым удвоением ячейки идеального  $w\text{-AlN}$ .

Как известно, кубическая фаза  $r\text{-AlN}$  является метастабильной по отношению к вюрцитоподобной  $w\text{-AlN}$ , разность их полных энергий (на одну формульную единицу),  $E(r\text{-AlN}) - E(w\text{-AlN})$ , по данным наших расчетов составляет  $\sim 0,33$  эВ, находясь в разумном соответствии с результатами [28]. С целью дать оценку сравнительной химической активности фаз  $w\text{-AlN}$  и  $r\text{-AlN}$  по отношению к бору, углероду и кислороду мы выполнили расчет энергий замещения  $\Delta H(\text{X})$  атомов азота в соответствующих структурах атомами *sp*-допанта  $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{O}$ , исходя из следующей формальной реакции:  $4(w, r\text{-AlN}) + \text{X}^{(\text{ar})} \rightarrow 4(w, r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}) + \text{N}^{(\text{ar})}$ , предполагая,

Т а б л и ц а 1  
Энергии замещения азота допантом  
в фазах  $w$ -AlN и  $r$ -AlN  
(в расчете на одну формульную единицу  
 $\text{AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$ ),  $\Delta H(\text{X})$ , эВ

Соединение	B	C	O
$w\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$	1,427	0,505	0,452
$r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$	1,221	0,346	0,664

в аналогичных реакциях достаточно рассчитать энергии замещения атомов  $\Delta H(\text{X})$ . Результаты представлены в табл. 1. Видно, что энергия замещения  $\Delta H(\text{O})$  для  $r$ -AlN на 0,21 эВ выше, чем для  $w$ -AlN, следовательно, для кубической модификации нитрида алюминия можно ожидать меньшей химической активности по отношению к кислороду, нежели для вюрцитоподобной. С другой стороны, для кубической модификации  $\Delta H(\text{B})$  и  $\Delta H(\text{C})$  на 0,21 и 0,16 эВ соответственно ниже, чем для  $w$ -AlN, поэтому образование бор- и углеродсодержащих примесных фаз на основе первой представляется более вероятным.

На рис. 2 приведены полные и парциальные плотности электронных состояний (DOS), а также структура энергетических зон  $E(\mathbf{k})$  для  $w$ -AlN (а) и  $r$ -AlN (б). Обе рассматриваемые структурные модификации являются широкозонными немагнитными полупроводниками, однако максимуму валентной полосы  $r$ -AlN соответствует точка  $\Gamma$ , а минимуму зоны проводимости — точка  $X$  зоны Бриллюэна, и минимальное значение ширины запрещенной зоны ( $\sim 4,35$  эВ) соответствует непрямому переходу  $\Gamma$ — $X$ , в то время как для  $w$ -AlN оно соответствует прямому переходу  $\Gamma$ — $\Gamma$  и составляет, согласно расчетам,  $\sim 3,86$  эВ (см. также [ 27 ]). Валентная полоса как  $w$ -AlN, так и  $r$ -AlN составлена преимущественно  $\text{N}2p$ -состояниями с относительно небольшим вкладом  $\text{Al}3s,3p$ -состояний, в то время как парциальные вклады этих состояний в результирующую DOS вблизи дна зоны проводимости сравнимы по величине. Следует отметить, что ширина валентной полосы  $r$ -AlN несколько больше, чем  $w$ -AlN ( $\sim 8$  и  $6$  эВ соответственно), а нижний край зоны проводимости  $w$ -AlN характеризуется узким ( $\sim 1$  эВ) плато состояний с очень низкой плотностью.

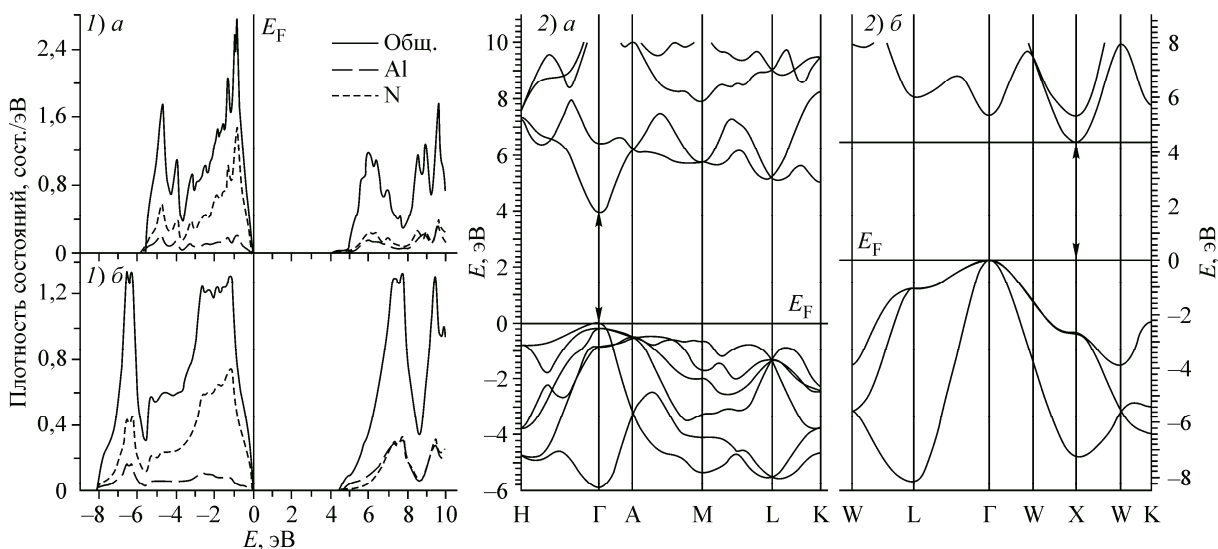


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний (1), а также структура энергетических зон  $E(\mathbf{k})$  (2) для  $w$ -AlN (а) и  $r$ -AlN (б)

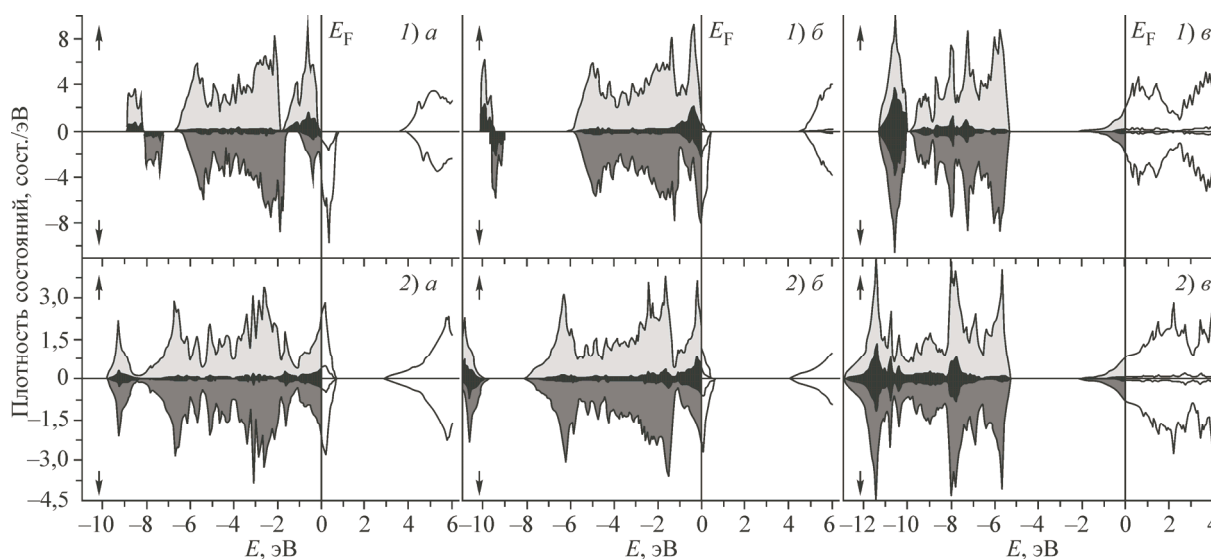


Рис. 3. Плотности электронных состояний примесных фаз  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  (1) и  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  (2) при различных типах допанта X = В (а), С (б), О (в). Показаны также парциальные вклады  $2p$ -состояний атомов X

Исходя из модели жесткой зоны, можно было бы предположить, что внедрение бора и углерода в кристаллическую матрицу фаз  $w\text{-AlN}$  и  $r\text{-AlN}$  должно приводить к частичному опустошению валентной зоны (дырочные допаны), а внедрение кислорода — к частичному заполнению зоны проводимости (электронный допант) и, как следствие, к появлению у обеих модификаций нитрида алюминия металлической проводимости. Однако результаты непосредственного расчета электронного строения фаз  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  и  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  свидетельствуют о более сложном характере влияния допирования на их электронные и магнитные свойства. На рис. 3 представлены DOS (по отдельности для каждой из спиновых компонент), рассчитанные для вюрцитоподобной и кубической примесных фаз при различных типах допанта, а в табл. 2 — плотности электронных состояний этих фаз на уровне Ферми ( $N_{\uparrow,\downarrow}(E_F)$ ), их спиновая поляризация  $P = |N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)| / [N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)]$ , а также локальные магнитные моменты (ММ) атомов допанта и полные магнитные моменты в расчете на моделируемую ячейку. Видно, что внедрение бора в вюрцитоподобную структуру AlN приводит к существенному спиновому расщеплению состояний валентной полосы, в результате которого ее составляющая "спин вверх" оказывается заполненной и лежащей ниже  $E_F$ , в то время как составляющая "спин вниз" становится частично вакантной, в результате система  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{B}_{0,25}$  характеризуется 100%-ой спиновой поляризацией прифермиевских электронных состояний, характерной для магнитного полуметалла. Отметим, что  $2p$ -состояния бора ведут себя схожим образом: зона  $B2p_{\uparrow}$  заполнена и лежит ниже уровня Ферми, а зона  $B2p_{\downarrow}$  почти полностью вакантна. Моделирующая данную примесную

Т а б л и ц а 2

Плотности электронных состояний на уровне Ферми ( $N_{\uparrow,\downarrow}(E_F)$ , сост./эВ, в расчете на моделируемую ячейку), значения их спиновой поляризации ( $P$ ), полные ММ моделируемой ячейки ( $\mu_{\text{общ}}$ ,  $\mu_B$ ) и локальные ММ  $sp$ -допантов ( $\mu_X$ ,  $\mu_B$ ), рассчитанные для моделируемых  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  и  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{X}_{0,25}$  фаз (X = В, С, О)

Соединение	$N_{\uparrow}(E_F)$	$N_{\downarrow}(E_F)$	$P$	$\mu_{\text{общ}}$	$\mu_X$	Соединение	$N_{\uparrow}(E_F)$	$N_{\downarrow}(E_F)$	$P$	$\mu_{\text{общ}}$	$\mu_X$
$w\text{-AlN}_{0,75}\text{B}_{0,25}$	0	3,89	1	4,00	0,42	$r\text{-AlN}_{0,75}\text{B}_{0,25}$	2,42	1,89	0,12	0,04	0,01
$w\text{-AlN}_{0,75}\text{C}_{0,25}$	0,30	7,36	0,92	1,98	0,29	$r\text{-AlN}_{0,75}\text{C}_{0,25}$	1,31	2,82	0,36	0,47	0,13
$w\text{-AlN}_{0,75}\text{O}_{0,25}$	1,79	1,80	~0	~0	~0	$r\text{-AlN}_{0,75}\text{O}_{0,25}$	0,83	0,83	~0	~0	~0

фазу элементарная ячейка (см. рис. 1) обладает близким к целочисленному ММ ( $4,00 \mu_B$ ), при этом наибольшими локальными ММ ( $\sim 0,42 \mu_B$  в пределах МТ сферы выбранного радиуса) обладают примесные атомы бора, кроме того, сравнительно небольшие ММ ( $\sim 0,15 \mu_B$ ) индуцируются на атомах азота. Подобная ситуация имеет место и для системы  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{C}_{0,25}$ , однако в этом случае спиновое расщепление состояний валентной полосы не столь велико, и уровень Ферми лежит немного ниже потолка ее составляющей "спин вверх", соответственно значение  $N_{\uparrow}(E_F)$  отлично от нуля, и данная фаза характеризуется спиновой поляризацией несколько меньшей единицы ( $P = 0,92$ ), а полный ММ ее элементарной ячейки несколько отличается от целочисленного ( $1,98 \mu_B$ ). Однако для кубической системы  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{B}_{0,25}$  введение примесей бора приводит лишь к незначительной спиновой поляризации прифермиевских состояний ( $P = 0,12$ ) и малому значению полного ММ элементарной ячейки ( $\sim 0,04 \mu_B$ ), по существу данная примесная фаза может быть охарактеризована как немагнитный металл, электронное строение которого качественно верно представимо в модели жесткой зоны. При допировании кубического AlN углеродом имеет место несколько большее (по сравнению с  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ ) спиновое расщепление валентной полосы, однако спиновая поляризация прифермиевских состояний ( $P = 0,36$ ) и локальные ММ примесных атомов ( $\sim 0,13 \mu_B$ ) оказываются значительно меньшими по сравнению с вюрцитоподобной фазой  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{C}_{0,25}$ . Присутствие примесей кислорода для обеих модификаций AlN приводит к частичному заполнению зоны проводимости, при этом спиновое расщепление ее состояний оказывается несущественным, и электронный спектр систем  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{O}_{0,25}$  и  $w\text{-AlN}_{0,75}\text{O}_{0,25}$  имеет вид, характерный для немагнитного металла.

Таким образом, в отличие от вюрцитоподобного нитрида алюминия, внедрение *sp*-примесей в азотную подрешетку *r*-AlN не приводит к переходу кристалла в магнитное состояние, которое характеризовалось бы значительным спиновым расщеплением его валентной зоны, следовательно, возможность использования кубической модификации AlN в качестве исходной матрицы для создания  $d^0$ -магнетиков с высокой спиновой поляризацией носителей тока представляется маловероятной.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением первопринципного метода FLAPW-GGA выполнено моделирование зонной структуры гексагональной и кубической модификаций нитрида алюминия, допированных *sp*-примесями (бором, углеродом и кислородом) по азотной подрешетке, на основании полученных результатов дан краткий сравнительный анализ их электронного строения и магнитных свойств. Исходя из оценок энергий замещения азота атомами допанта в кристаллической структуре нитридов, сделаны предварительные выводы о том, что для кубической модификации AlN можно ожидать меньшую химическую активность по отношению к кислороду, нежели для гексагональной, с другой стороны, образование бор- и углеродсодержащих фаз с участием первой представляется более вероятным. Показано, что внедрение бора и углерода в вюрцитоподобную структуру AlN приводит к формированию у примесных систем электронного спектра с близкой к 100 % спиновой поляризацией прифермиевских состояний, позволяющей их охарактеризовать как магнитные полуметаллы, с другой стороны, для кубической фазы нитрида алюминия при аналогичном допировании состояние  $d^0$ -магнетизма не реализуется, согласно результатам моделирования, системы  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{B}_{0,25}$  и  $r\text{-AlN}_{0,75}\text{C}_{0,25}$  представляют собой немагнитный и слабомагнитный металл соответственно. Таким образом, кубическая модификация AlN представляется менее перспективной исходной матрицей для создания  $d^0$ -магнетиков, нежели гексагональная.

Работа поддержана федеральной целевой программой "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы" по направлению "Индустрия наносистем", соглашение № 14.575.21.0006, идентификатор проекта RFMEFI57514X0006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. // Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969.
2. Pierson H.O. // Covalent Nitrides: Properties and General Characteristics. In Handbook of Refractory Carbides and Nitrides; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, USA, 1996. – P. 237 – 239.
3. Wang J., Wang W.L., Ding P.D., Yang Y.X., Fang L., Esteve J., Polo M.C. // Diam. Rel. Mater. – 1999. – **8**. – P. 1342.
4. Xia Q., Xia H., Ruoff A.L. // J. Appl. Phys. – 1993. – **73**. – P. 8198.
5. Petrov I., Mojab E., Powell R.C., Greene J.E., Hultman L., Sundgren J.-E. // Appl. Phys. Lett. – 1992. – **60**. – P. 2491.
6. Höling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J., Karlsson L. // Surf. Coat. Tech. – 2005. – **191**. – P. 384.
7. Yacoub H., Fahle D., Finken M., Hahn H., Blumberg C., Prost W., Kalisch H., Heuken M., Vescan A. // Semicond. Sci. Tech. – 2014. – **29**. – art. 115012.
8. Madan A., Kim I.W., Cheng S.C., Yashar P., Dravid V.P., Barnett S.A. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – **78**, N 9. – P. 1743.
9. Holec D., Mayrhofer P.H. // Scripta Mater. – 2012. – **67**. – P. 760.
10. Wieg A.T., Kodera Y., Wang Z., Dames C., Garay J.E. // Acta Mater. – 2015. – **86**. – P. 148.
11. Legrand J., Pigeat P., Easwarakhanthan T., Rinnert H. // Appl. Surf. Sci. – 2014. – **307**. – P. 189.
12. Sato A., Azumada K., Atsumori T., Hara K. // J. Cryst. Growth. – 2007. – **298**. – P. 379.
13. Thapa R., Saha B., Chattopadhyay K.K. // Comp. Mater. Sci. – 2010. – **49**. – P. 363.
14. Shah A., Ahmad J., Ahmad I., Mehmood M., Mahmood A., Rasheed M.A. // Appl. Surf. Sci. – 2014. – **317**. – P. 262.
15. Zhang J.-M., Li H.-H., Zhang Y., Xu K.-W. // Physica E. – 2011. – **43**. – P. 1249.
16. Coey J.M.D. // Solid State Sci. – 2005. – **7**. – P. 660.
17. Ивановский А.И. // УФН. – 2007. – **177**, N 10. – С. 1083.
18. Xie D., Qiu Z.R., Talwar D.N., Liu Y., Song J.-H., Huang J.-L., Mei T., Liu C.W., Fang Z.C. // Int. J. Nanotech. – 2015. – **12**. – P. 97.
19. Fan S.-W., Li W.-B., Huang X.-N., Li Z.-B., Pan L.-Q. // Appl. Phys. Express. – 2015. – **8**. – art. 045802.
20. de Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J. // Phys. Rev. Lett. – 1983. – **50**. – P. 2024.
21. Бекетов А.П., Бекетов Д.А., Зайцев Ю.П. // Технология неорганических веществ и материалов. – 2001. – N 3. – С. 3.
22. Suryanarayana D. // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – **73**. – P. 1108.
23. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. // WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Vienna: Vienna Univ. Technol., 2001.
24. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
25. Blochl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 16223.
26. Wang A.J., Shang S.L., Du Y., Kong Y., Zhang L.J., Chen L., Zhao D.D., Liu Z.K. // Comp. Mat. Sci. – 2010. – **48**. – P. 705.
27. Jiao Z.-Y., Ma S.-H., Yang J.-F. // Sol. St. Sci. – 2011. – **13**. – P. 331.
28. Feng W., Cui S., Hu H., Zhao W., Gong Z. // Physica B. – 2010. – **405**. – P. 555.