

ОБЗОРЫ

УДК 541.16.

**НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ 1111 ФАЗ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ****В.В. Банников, А.Л. Ивановский**

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

Статья поступила 23 марта 2014 г.

Представлен краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований, направленных на создание новых магнитных материалов на основе немагнитных полупроводниковых фаз со структурой типа $ZrCuSiAs$ (таких как $LaCuSO$, $LaCuSeO$, $LaZnAsO$, $YZnAsO$ или $SrAgSeF$) посредством допирования их подрешеток магнитными и немагнитными примесями замещения. С привлечением результатов *ab initio* расчетов зонной структуры обсуждается возможность получения на основе 1111 фаз новых магнитных полупроводников, магнитных металлов и полуметаллов, а также бесщелевых магнитных полупроводников и биполярных магнитных полупроводников. Обсуждаются имеющиеся экспериментальные данные о синтезе и свойствах материалов на основе полупроводниковых 1111 фаз, допированных атомами щелочноземельных и магнитных $3d$ -металлов.

Ключевые слова: немагнитные полупроводниковые 1111 фазы, примеси замещения, новые магнитные материалы, *ab initio* расчеты, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые фазы со структурой типа $ZrCuSiAs$ (1111 фазы) привлекли особое внимание в связи с открытием так называемых $FePn$ сверхпроводников (где Pn — пниктогены [1]), инициировавшим дальнейшие интенсивные поиски родственных сверхпроводящих материалов (обзоры [2—6]). На сегодня обнаружено несколько групп таких соединений, в частности: $AFePn$, AFe_2Pn_2 (111 и 122 фазы, где A — щелочные или щелочноземельные металлы), $LnFePnO(F)$, где Ln — редкоземельные металлы. Известен также ряд более сложных сверхпроводящих фаз, например $Sr_3M_2O_5Fe_2Pn_2$ или $Sr_4M_2Fe_2Pn_2O_6$ (так называемые 32522 и 21113 фазы, где M — $3d$ -металлы, обзор [7]). Кроме того, в последнее время большое внимание привлекают новые родственные $FeCh$ сверхпроводники (где Ch — халькогены): 11 (типа $FeSe$, обзор [8]) и 122 фазы (типа AFe_2Ch_2 , обзор [9]). Все эти соединения имеют слоистую структуру, образованную чередованием базисных блоков $[FePn(Ch)]$ и атомных сеток (111 и 122 фазы) либо блоков иного химического состава и строения (1111, 32522 и 21113 фазы).

Важно подчеркнуть, что до недавнего времени 1111 фазы привлекали внимание главным образом в контексте поиска новых сверхпроводящих материалов, причем в упомянутый поиск вовлечены немногие (около 20) металлоподобные 1111 фазы, составляющие лишь малую часть обширного семейства (более 150 представителей) известных слоистых соединений со структурой типа $ZrCuSiAs$ [10—15].

Все известные $ZrCuSiAs$ -подобные фазы могут быть разделены на две основные группы в зависимости от металлического или полупроводникового характера проводимости. Металлоподобные системы, такие как упомянутые ранее $LnFePnO(F)$ фазы, содержат в составе отрица-

тельно заряженные блоки $[\text{MPn}]^{\delta-}$, включающие атомы переходных металлов М с частично заполненной оболочкой $d^{n < 10}$, и эти $d^{n < 10}$ состояния определяют характер зонного спектра вблизи уровня Ферми, обуславливая металлическую проводимость (или сверхпроводимость) данных материалов. Для группы полупроводниковых 1111 фаз (LnCuChO , LnZnPnO или SrAgSeF [16—27]) с немагнитными d^{10} -атомами в составе блоков $[\text{MPn}]^{\delta-}$ или $[\text{MCh}]^{\delta-}$ электронный спектр содержит запрещенную щель, возникающую между связывающими и антисвязывающими состояниями атомов этих блоков. Указанные соединения рассматриваются как перспективные материалы для приложений оптоэлектроники [11, 16—27].

Сложный состав структурных блоков 1111 фаз, их квазидвумерная кристаллическая структура и нетривиальная система анизотропных межатомных связей обуславливают высокую чувствительность физико-химических свойств этих соединений к эффектам легирования и нестехиометрии, открывая заманчивые перспективы "тонкой химической настройки" свойств фаз со структурой типа ZrCuSiAs и существенно расширяя их материаловедческий потенциал.

Как показали исследования последних лет, слоистые полупроводники со структурой типа ZrCuSiAs могут быть предложены в качестве базисных фаз для создания новых магнитных материалов (магнитных полупроводников, магнитных полуметаллов и т.д.) с регулируемыми электронными и магнитными характеристиками, перспективных для приложений спиновой электроники. Основным подходом к созданию таких материалов является внедрение различных решеточных дефектов. Наиболее очевидным способом создания магнитных материалов на основе немагнитных матриц является введение *в немагнитные матрицы* в качестве примесей атомов *магнитных* $d^{n < 10}$ -металлов. Другим приемом может стать достижение *магнитного* состояния за счет введения в немагнитные матрицы *немагнитных* sp -элементов (так называемый d^0 -магнетизм [28]). Электронные состояния внедренных в матрицу sp -допантов при этом должны претерпевать спонтанную спиновую поляризацию и формировать собственные локальные магнитные моменты (ММ), которые могут затем упорядочиваться в магнитную структуру, а также индуцировать ММ на соседних атомах матрицы. Наряду с упомянутым *примесно-индуцированным* намагничиванием, еще одним способом достижения магнитного состояния является так называемое *вакансионно-индуцированное* намагничивание немагнитных матриц при образовании в них решеточных вакансий. В этом случае намагничивание материала возникает за счет перестройки и спинового расщепления состояний ближайших атомов матрицы, окружающих решеточный дефект.

В настоящей работе представлен краткий обзор теоретических исследований, посвященных моделированию серии новых магнитных материалов на основе полупроводниковых 1111 фаз, а также первых экспериментальных работ по их синтезу.

ПРИМЕСНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНЕТИЗМ В НЕМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ. ТИПЫ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кратко рассмотрим механизм реализации магнитного состояния в легированных немагнитных полупроводниках с позиций зонной теории, а также характер спиновых состояний различных функциональных магнитных материалов, см. также [28—33].

Зонный спектр исходной матрицы (немагнитного полупроводника) включает заполненную валентную полосу, которая отделена от пустой зоны проводимости запрещенной щелью Δ , для каждого значения энергии одноэлектронные состояния "спин вверх" и "спин вниз" эквивалентны, и плотности этих состояний "зеркально симметричны" (рис. 1). Введение в структуру кристалла дефектов приводит к формированию в запрещенной щели исходной матрицы примесной зоны, которая может претерпевать (в результате как внутриатомного хундовского обмена, так и коллективных обменных эффектов) спонтанную спиновую поляризацию. Это приводит к появлению в кристалле локализованных на отдельных атомах магнитных моментов либо коллективного магнетизма электронов проводимости. В зависимости от степени заполнения примесной зоны (которая определяется характером заполнения электронной оболочки примесного

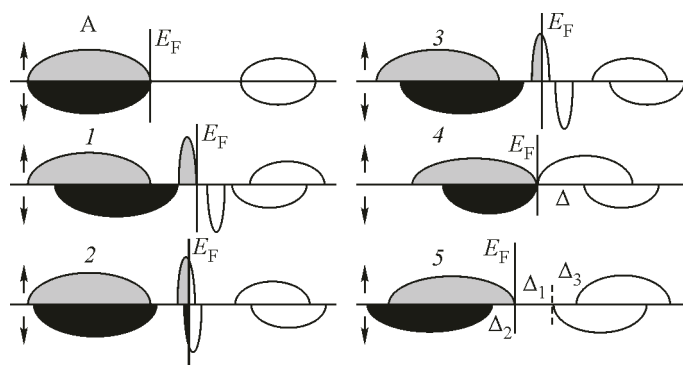


Рис. 1. Спектры спиновых состояний: немагнитного полупроводника (А), магнитного полупроводника (1), магнитного металла (2), магнитного полуметалла (3), бесщелевого магнитного полупроводника (4), биполярного магнитного полупроводника (5)

атома), величины ее спинового расщепления, ширины запрещенной щели и т.д., возможна реализация следующих основных типов магнитного состояния легированной системы (см. рис. 1):

- **магнитный полупроводник** — одна из спиновых подзон примеси, например "спин вверх", заполнена и отделена от пустой подзоны "спин вниз" запрещенной щелью;
- **магнитный металл** — спиновая поляризация состояний примесной зоны относительно невелика, обе подзоны "спин вверх" и "спин вниз" частично заполнены и дают ненулевой вклад в плотность состояний на уровне Ферми;
- **магнитный полуметалл** (МПМ — *magnetic half-metals*) — материал со 100%-й спиновой поляризацией прифермиевских электронных состояний (а значит, и носителей тока), являющийся металлом по одной спиновой подсистеме и полупроводником по другой.

Возможна ситуация (к примеру, в случае малой ширины запрещенной щели исходной матрицы), когда спин-поляризованные компоненты примесной зоны "сливаются" с состояниями потолка валентной полосы или дна зоны проводимости. В этом случае можно говорить о спиновой поляризации примесью прифермиевских состояний исходной матрицы, в зависимости от характера которой также возможна реализация перечисленных выше магнитных состояний.

Отдельно следует упомянуть сравнительно недавно предложенные новые типы магнитных материалов, перспективных для приложений спинтроники: **бесщелевые магнитные полупроводники** (БЩМП, *spin gapless semiconductors*) [34] и **биполярные магнитные полупроводники** (БМП, *bipolar magnetic semiconductors*) [35].

БЩМП являются бесщелевыми полупроводниками по одной спиновой подсистеме ("спин вверх") и обычными по другой ("спин вниз"), (см. рис. 1, 4). Такие материалы, подобно магнитным полуметаллам, обладают 100%-й спиновой поляризацией носителей заряда, переход которых из валентной полосы в зону проводимости, как и в обычных бесщелевых полупроводниках, осуществляется без затрат энергии, а поведение спин-поляризованного тока может контролироваться посредством внешнего магнитного поля.

Группу БМП составляют магнитные полупроводники, обладающие спиновыми состояниями, схематично показанными на рис. 1, 5. БМП по обоим спиновым каналам являются полупроводниками, однако минимальному значению запрещенной щели (Δ_1 на рис. 1) соответствует переход электрона между зонами с различной спиновой поляризацией. В отличие от МПМ, в спектре таких систем имеются две области со 100%-й спиновой поляризацией носителей, что позволяет, регулируя положение уровня Ферми (E_F) посредством приложения внешнего электрического поля, переключать спиновые каналы ("спин вверх/вниз") носителей в системе, как это показано на рис. 2. Данные свойства безусловно делают эти материалы перспективными для приложения в различных устройствах спинтроники. К настоящему времени известен очень

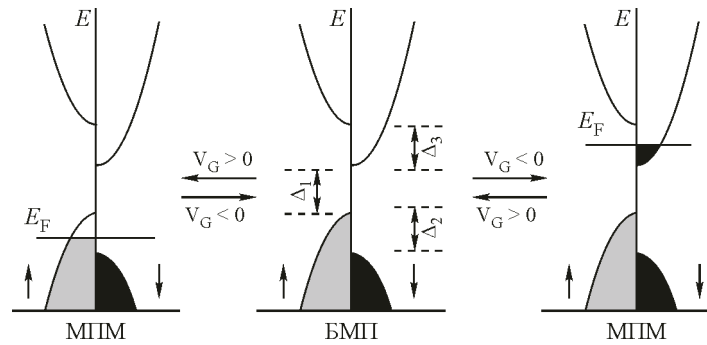


Рис. 2. Схема переключения спиновых каналов биполярного магнитного полупроводника под действием приложенного электрического поля с переходом в состояния магнитного полуметалла [36]

ограниченный набор БМП (обзор [36]), и поиск новых соединений, обладающих описанным выше типом электронного спектра, представляет одну из актуальных задач современного материаловедения.

Отметим также, что "тонкая настройка" электронных, магнитных и связанных с ними физико-химических свойств систем сложного состава может быть успешно достигнута совместным легированием (содопированием) различными примесями по нескольким подрешеткам. К примеру, если наряду с примесью, состояния которой формируют спин-поляризованную примесную полосу в запрещенной щели исходной матрицы, осуществляется также легирование примесью, состояния которой лежат значительно ниже уровня Ферми, то последняя слабо влияет на структуру прифермиевской области зонного спектра и выступает в качестве электронного или дырочного допанта. Создаваемый ей в системе избыток или дефицит электронной концентрации приводит к изменению характера заполнения прифермиевской области зонного спектра и возможному изменению магнитного состояния легированной фазы (к примеру, легирование магнитного полупроводника дырками может привести к переходу последнего в состояние магнитного полуметалла). Кроме того, содопирование может выступать в качестве ключевого фактора стабилизации синтезируемого материала, а также формирования в нем магнитного порядка.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА 1111 ФАЗ

В этом разделе на примере оксиарсенидов LaZnAsO , YZnAsO , оксиселенидов LaCuSO , LaCuSeO и фторселенида SrAgSeF рассмотрим основные структурные и электронные характеристики слоистых немагнитных полупроводниковых 1111 фаз, выбранных в качестве исходных матриц для поиска новых магнитных материалов.

Данные соединения обладают тетрагональной слоистой структурой типа ZrCuSiAs , пространственная группа $P4/nmm$, $Z = 2$. Например, структура LaCuSO составлена чередующимися блоками $\dots[\text{La}_2\text{O}_2]/[\text{Cu}_2\text{S}_2]/[\text{La}_2\text{O}_2]\dots$ (рис. 3). Позиции атомов в ячейке La: $2c(1/4, 1/4, z_{\text{La}})$; Cu: $2b(3/4, 1/4, 1/2)$; S: $2c(1/4, 1/4, z_{\text{S}})$; O: $2a(3/4, 1/4, 0)$, где z_{La} и z_{S} — внутренние координаты. Значения постоянных решетки указанных фаз приведены в табл. 1.

На рис. 3 в качестве примера приведены спектры энергетических зон $E(\mathbf{k})$ слоистых фаз LaCuSO , LaCuSeO и LaAgSO . Видно, что эти 1111 фазы являются немагнитными полупроводниками с минимальным значением ширины запрещенной щели (ЗЩ), соответствующим прямому межзонному переходу $\Gamma-\Gamma$. Известные оценки ЗЩ этих фаз дают значения от 0,65 до 3,14 эВ, причем величины ЗЩ, полученные в рамках расчетных методов, основанных на LDA/GGA-приближениях, оказываются систематически заниженными по сравнению с экспериментом в 1,5—2,3 раза (см. табл. 1).

Общие закономерности структуры валентной полосы немагнитных полупроводниковых 1111 фаз обсудим на примере LaCuSeO , YZnAsO и SrAgSeF , для которых на рис. 4 приведены

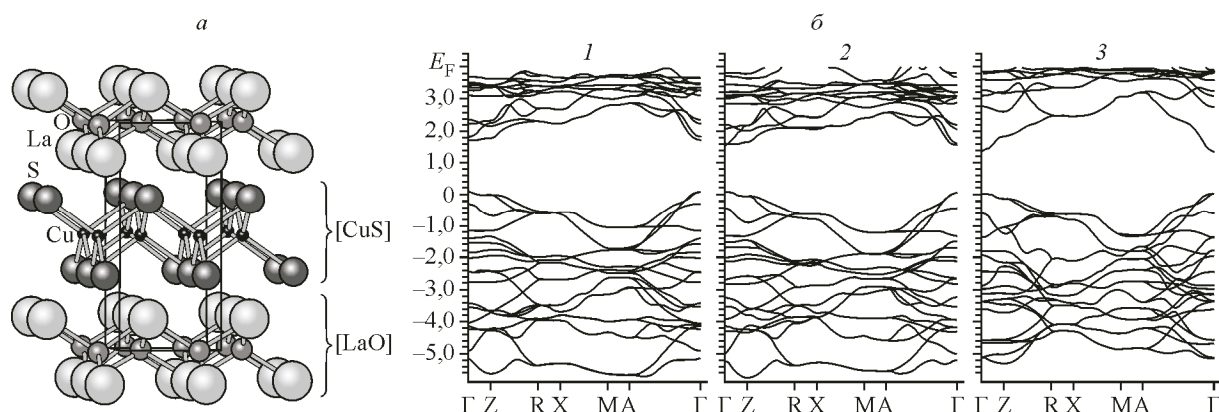


Рис. 3. Кристаллическая структура LaCuSO [27] (а), энергетические зоны LaCuSO (1), LaCuSeO (2) и LaAgSO (3) [38] (б)

парциальные плотности электронных состояний. Во всех случаях прифермиевский край валентной полосы образован преимущественно состояниями атомов [Zn—As] и блоков [Cu(Ag)—Se], причем для LaCuSeO преобладает вклад состояний атомов меди, для YZnAsO — атомов мышьяка, а для SrAgSeF вклады состояний Ag и Se оказываются сравнимыми. Состояния аниона в блоках [La(Y)—O] и [Sr—F] формируют заполненную интенсивную полосу в диапазоне примерно 3—6 эВ ниже уровня Ферми и практически не дают вклада в прифермиевскую область, при этом "анионная" полоса в SrAgSeF значительно уже, чем в YZnAsO и LaCuSeO, и ее "центр тяжести" смещен в сторону более низких энергий. Состояния же катионов в блоках

Т а б л и ц а 1

Постоянные решетки (a , c , Å) и величины запрещенной щели (E_g , эВ)
для некоторых полупроводниковых немагнитных 1111 фаз:
расчетные и экспериментальные данные (в скобках)

Соединение	a	c	E_g	Соединение	a	c	E_g
LaCuSO	4,004 (3,996) ^a (3,995) ^b (3,994) ^c	8,582 (8,517) ^a (8,512) ^b (8,521) ^c	1,63 (3,14) ^a (1,75) ^b	SrAgSF	4,114 (4,059) ⁱ	9,148 (9,152) ⁱ	1,251
LaCuSeO	4,073 (4,067) ^c (4,066) ^d (4,067) ^e	8,790 (8,801) ^c (8,812) ^d (8,798) ^e	1,49 (2,82) ^a (1,48) ^b	SrAgTeF	4,368 (4,339) ⁱ	9,758 (9,595) ⁱ	1,333
LaZnAsO	4,0908 (4,090) ^f (4,096) ^g	9,1495 (9,068) ^f (9,070) ^g	0,65 (1,50) ^h	BaAgSF	4,280 (4,240) ⁱ	9,411 (9,303) ⁱ	1,387
YZnAsO	3,9600 (3,943) ^f (3,942) ^g	8,9250 (8,843) ^f (8,840) ^g	1,30 (1,90) ^g	BaAgSeF	4,390 (4,345) ⁱ	9,558 (9,402) ⁱ	1,278
SrAgSeF	4,205 (4,165) ⁱ	9,367 (9,255) ⁱ	1,088	SrCuTeF	4,272 (4,247) ⁱ	9,387 (9,200) ⁱ	1,496

^a [24], ^b [11], ^c [17], ^d [20], ^e [16], ^f [25], ^g [26], ^h [27], ⁱ [23].

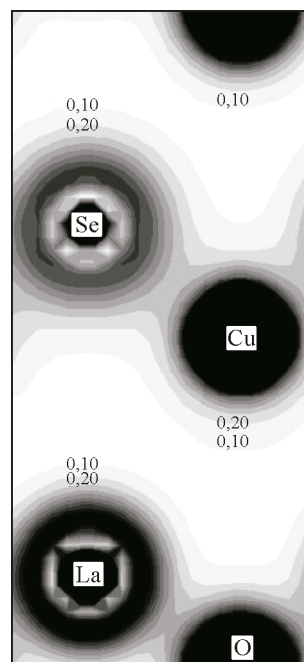
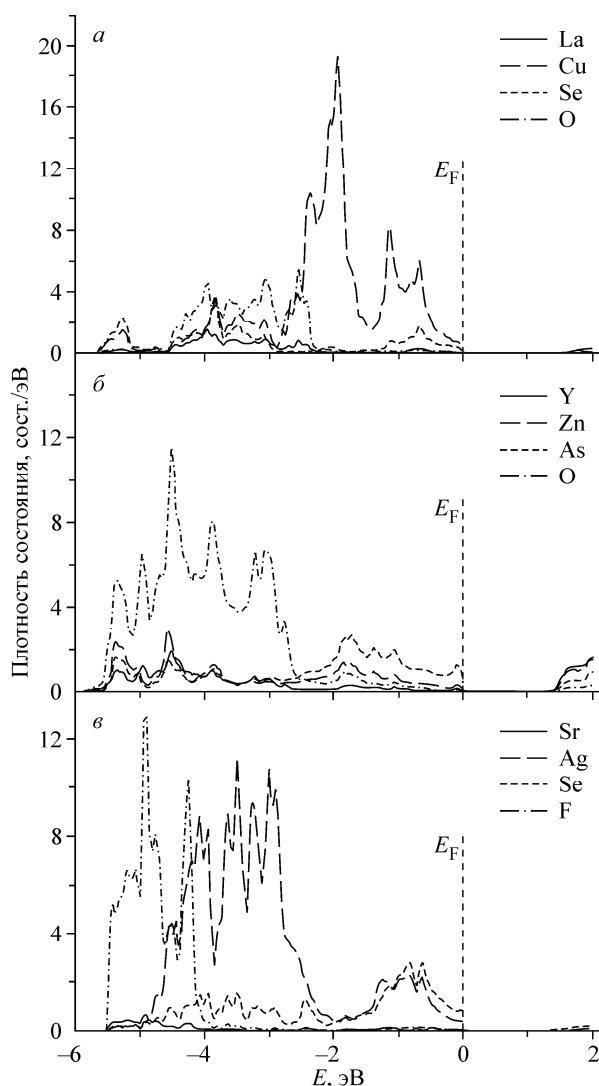


Рис. 4 (слева). Парциальные плотности электронных состояний: LaCuSeO (а), YZnAsO (б), SrAgSeF (в)

Рис. 5 (справа). Распределение электронной плотности в плоскости (400) слоистой фазы LaCuSeO [38]. Расстояния между контурами $0,1 \text{ e}/\text{Å}^3$

[La(Y)—O] и [Sr—F] дают небольшой вклад вблизи дна и в среднюю часть валентной полосы, однако в формировании прифермиевской области их роль пренебрежимо мала.

Таким образом, следует ожидать, что ответственными за электронные и связанные с ними физико-химические свойства рассматриваемых полупроводниковых 1111 фаз являются в первую очередь состояния атомов блоков типа [Zn—As] и [Cu(Ag)—Se], в то время как блоки типа [La(Y)—O] и [Sr—F] играют пассивную роль "зарядовых резервуаров", обуславливая перенос избыточного электронного заряда к блокам [Zn—As] и [Cu(Ag)—Se]. В то же время общая картина химической связи и зарядовых состояний атомов в этих соединениях значительно отличается от предполагаемой в простейшей ионной модели: внутри блоков (к примеру, [La—O] и [Cu—S]) имеют место смешанные ковалентно-ионные связи между катионами и анионами, тогда как взаимодействие между этими блоками относится к ионному типу. На рис. 5 показан характер распределения зарядовой плотности в плоскости (400) элементарной ячейки LaCuSeO: видно образование направленных связей La—O и Cu—Se внутри соответствующих блоков, в то же время какие-либо направленные связи между блоками отсутствуют (см. также [37—39]). Вследствие переноса электронного заряда $[\text{La—O}]^{\delta+} \rightarrow [\text{Cu—Se}]^{\delta-}$ между блоками имеет место электростатическое взаимодействие, в то же время значения эффективных зарядов атомов (расчитанные, например, в схеме Бейдера [40]) и величина зарядового переноса между блоками существенно отличаются от значений в простейшей ионной модели. К примеру, для LaCuSeO последняя предполагает зарядовую формулу $\text{La}^{3+}\text{Cu}^+\text{S}^{2-}\text{O}^{2-}$ и зарядовый перенос между блока-

ми $\delta = 1 e$, в то время как расчет дает значения $\text{La}^{1,96+}\text{Cu}^{0,37+}\text{S}^{1,05-}\text{O}^{1,28-}$ и $\delta \approx 0,68 e$, т.е. ковалентная составляющая наряду с ионной существенным образом определяет характер химической связи внутри отдельных блоков 1111 фаз.

Наиболее значимое отличие электронного строения рассматриваемых исходных 1111 фаз от широкозонных плотноупакованных оксидов типа MgO или немагнитных перовскитов типа SrTiO₃ состоит в том, что прифермиевский край валентной полосы последних составлен преимущественно O2*p*-состояниями, в то время как в рассматриваемых 1111 фазах 2*p*-состояния кислорода (фтора) лежат значительно ниже E_F в глубине валентной зоны, а прифермиевская область образована преимущественно состояниями атомов блоков типа [Cu—S] (с меньшей электроотрицательностью). Следовательно, можно ожидать, что в отличие, к примеру, от перовскитоподобных оксидов, для которых характерна нестехиометрия по кислороду, образование в исходных 1111 фазах вакансий в подрешетке кислорода (фтора) происходит со значительно большими затратами энергии. Это предположение подтверждается в работе [41], авторы которой оценили энергии формирования различных дефектов в LaCuSeO и, в частности, показали, что энергия образования кислородной вакансии положительна и составляет более 6 эВ. С другой стороны, в работе [42] сообщается о синтезе нестехиометрических 1111 фаз LaZnAsO_{1-x} ($x = 0,1—0,35$) и исследовании температурной зависимости их магнитной восприимчивости, свидетельствующем об отсутствии магнитного порядка и существенных локальных магнитных моментов. Таким образом, создание нестехиометрии по анионной подрешетке вряд ли можно считать перспективным подходом к направленной модификации магнитных свойств полупроводниковых 1111 фаз.

ПРИМЕСНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНЕТИЗМ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ 1111 ФАЗАХ. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ИХ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Одним из наиболее известных подходов к разработке новых магнитных материалов является легирование матриц диамагнитных кристаллов атомами магнитных 3*d*-металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). По-видимому, слоистые фазы со структурой типа ZrCuSiAs, в состав которых входят металлы 3*d*-ряда, являются достаточно гибкими по отношению к химическому замещению части атомов одного 3*d*-металла с переменной валентностью другим, к примеру, в работе [43] сообщается о возможности синтеза непрерывного ряда твердых растворов LaFe_{1-x}Ni_xAsO ($0 < x < 1$). Поэтому можно надеяться, что твердые растворы на основе немагнитных 1111 фаз типа LaZn_{1-x}M_xAsO, LaCu_{1-x}M_xSeO и т.д. (M — металл 3*d*-ряда с переменной валентностью) также могут быть синтезированы в достаточно широком диапазоне концентрации x , и теоретический прогноз их электронного строения и магнитных свойств является полезным для поиска и разработки новых функциональных материалов.

В работах [44—47] на основании результатов первопринципных зонных FLAPW-GGA расчетов выполнен прогноз электронных и магнитных свойств твердых растворов YZn_{0,89}M_{0,11}AsO и LaCu_{0,89}M_{0,11}SeO (M = Mn, Fe, Co). На рис. 6 представлены спин-поляризованные плотности электронных состояний этих систем, из которых можно сделать следующие общие выводы об электронных и магнитных свойствах данных твердых растворов. Во всех случаях частичное замещение в структуре исходной матрицы атомов Zn или Cu соответственно атомами 3*d*^{*n*<9}-металлов приводит к формированию в спектре достаточно широких примесных 3*d*-зон, претерпевающих значительную спиновую поляризацию, в результате которой M3*d*_↑-подзона оказывается заполненной и сливается с потолком валентной полосы исходной 1111 фазы, в то время как M3*d*_↓-подзона заполнена лишь частично и смещается в область запрещенной щели. Следствием такой модификации электронного спектра во всех случаях является переход легированных систем в магнитное состояние. Основной вклад в общий магнитный момент допированных систем вносят магнитные моменты примесных 3*d*^{*n*<9}-атомов, максимальные для атомов Mn и минимальные для атомов Co, незначительные индуцированные моменты (~0,04—0,01 μ_B) возникают также на ближайших к магнитной примеси атомах селена или мышьяка соответственно. Таким образом, в моделируемых системах магнитными становятся

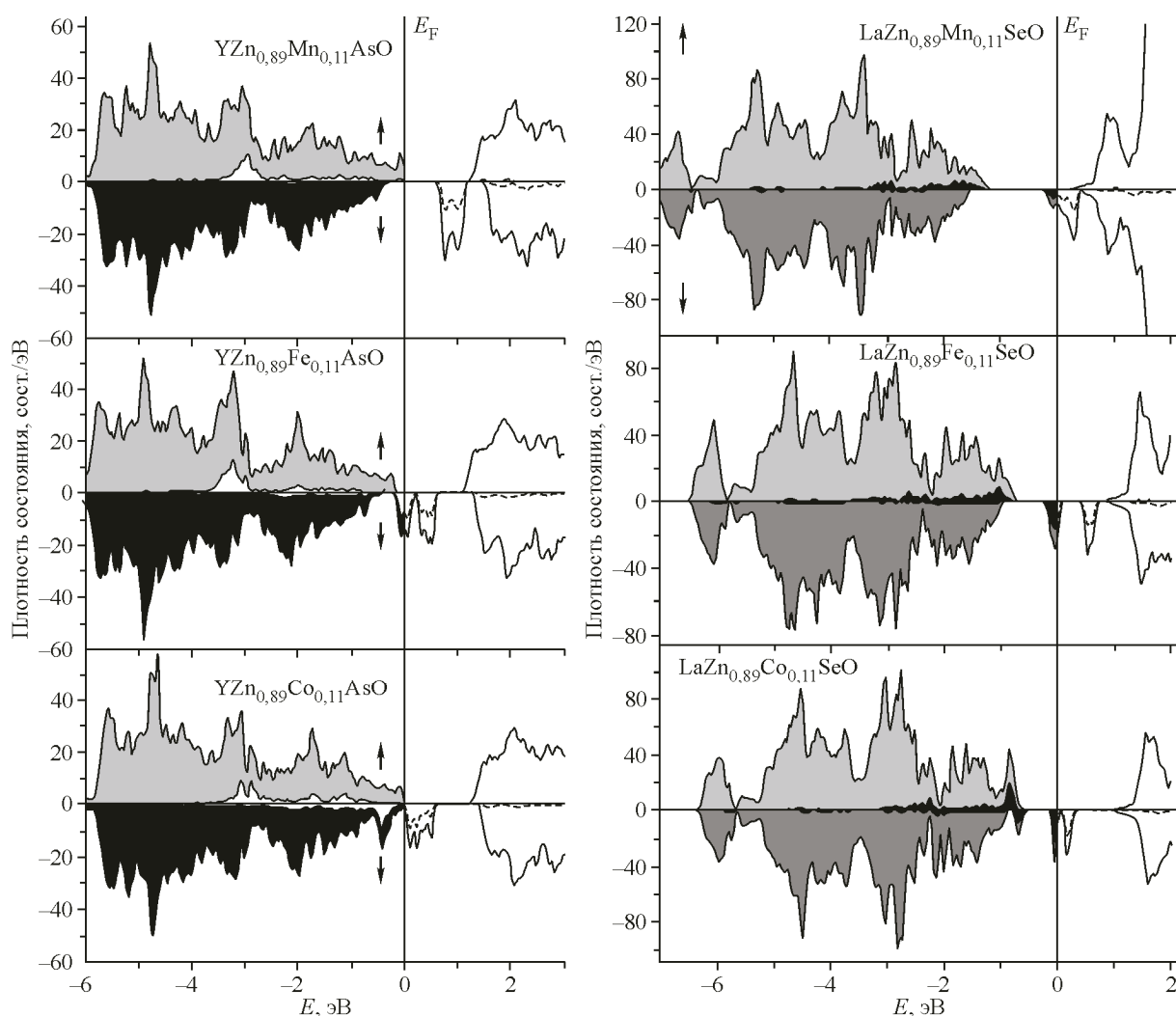


Рис. 6. Плотности электронных состояний твердых растворов $\text{YZn}_{0,89}\text{M}_{0,11}\text{AsO}$ и $\text{LaCu}_{0,89}\text{M}_{0,11}\text{SeO}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [44, 45]. Показаны также парциальные плотности состояний примесных $3d$ -атомов

лишь блоки $[\text{Zn}—\text{As}]$ или $[\text{Cu}—\text{Se}]$ с магнитными примесями, тогда как блоки $[\text{La}—\text{O}]$ или $[\text{Y}—\text{O}]$ соответственно остаются немагнитными. Подобная "слоистая" магнитная структура наблюдалась, например, для системы $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ [7], где проводящие блоки $[\text{Fe}—\text{As}]$ чередуются с магнитными блоками $[\text{Sr}_2\text{VO}_3]$. Как видно из рис. 6, все легированные системы на основе LaCuSeO , а также система $\text{YZn}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{AsO}$ обладают электронным спектром, характерным для магнитного полуметалла, система $\text{YZn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}\text{AsO}$ является биполярным магнитным полупроводником, а $\text{YZn}_{0,89}\text{Co}_{0,11}\text{AsO}$ — бесщелевым магнитным полупроводником. Общая сводка электронных и магнитных свойств твердых растворов $\text{YZn}_{1-x}\text{M}_x\text{AsO}$ и $\text{LaCu}_{1-x}\text{M}_x\text{SeO}$ приведена в табл. 2.

Интересно отметить следующий момент. С одной стороны, выполненные расчеты электронного строения твердого раствора $\text{LaCu}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{SO}$ показали [45], что замена $\text{S} \leftrightarrow \text{Se}$ в решетке, а также изменение структурных параметров не приводят к модификации типа магнитного состояния системы и выражаются лишь в незначительных изменениях распределения прифермиевских $\text{Fe}3d\downarrow$ -состояний, так как для $\text{LaCu}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{SO}$ и $\text{LaCu}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{SeO}$ были получены близкие значения полных и атомных магнитных моментов, а также плотности состояний на уровне Ферми (см. табл. 2). С другой стороны, как видно из рис. 6, распределение и заполнение примесных $3d$ -состояний в замещенных YZnAsO и LaCuSeO (при фиксированном типе до-

Т а б л и ц а 2

Тип электронного спектра, магнитные моменты примесных $3d$ -атомов ($\mu(M)$, μ_B) и плотности электронных состояний на уровне Ферми ($N_{\downarrow}(E_F)$, сост./эВ) легированных фаз $YZn_{0,89}M_{0,11}AsO$, $LaCu_{0,89}M_{0,11}SeO$, $LaCu_{0,89}Fe_{0,11}SO$

Система	Тип *	$\mu(M)$	$N_{\downarrow}(E_F)$ **
$YZn_{0,89}Mn_{0,11}AsO$	БМП	3,57/4,17 ***	0/0
$YZn_{0,89}Fe_{0,11}AsO$	МПМ/БМП	2,82/3,37 ***	12,14/0***
$YZn_{0,89}Co_{0,11}AsO$	БЦМП	1,85	0
$LaCu_{0,89}Mn_{0,11}SeO$	МПМ	3,26	9,99
$LaCu_{0,89}Fe_{0,11}SeO$	МПМ	2,51	4,42
$LaCu_{0,89}Co_{0,11}SeO$	МПМ	1,61	0,55
$LaCu_{0,89}Fe_{0,11}SO$	МПМ	2,52	4,40

* БМП — биполярный магнитный полупроводник, МПМ — магнитный полуметалл, БЦМП — бесщелевой магнитный полупроводник.

** Для всех моделируемых систем $N_{\uparrow}(E_F) = 0$.

*** По данным расчетов с обменно-корреляционным потенциалом в форме GGA/GGA+U.

панта M) существенно различаются, что может приводить к различным типам магнитного состояния легированной матрицы. По-видимому, данный факт можно объяснить различием в электронном строении блоков [Zn—As] и [Cu—Se] (для блоков [Cu—S] и [Cu—Se] оно отличается незначительно), в частности, качественным отличием распределения плотностей состояний атомов As и Se (см. рис. 4), координирующих примесный атом и образующих с ним химические связи, а также различием кристаллического потенциала исходных матриц, определяющего характер и величину расщепления примесных $3d$ -состояний на "орбитальные" компоненты. Кроме того, можно ожидать высокую чувствительность магнитных свойств исследуемых замещенных фаз $YZnAsO$ и $LaCuSeO$ по отношению к незначительному электронному или дырочному допированию (вследствие присутствия дефектов по другим подрешеткам), а также к внешним воздействиям (механическое напряжение, электрические и магнитные поля и т.д.), поскольку малое изменение положения уровня Ферми в системе может привести к переходу в качественно иное магнитное состояние. К примеру, увеличение электронной концентрации в системе $LaCu_{0,89}Fe_{0,11}SeO$ до некоторого "критического" предела должно приводить к сдвигу уровня Ферми в область минимума между компонентами $Fe3d$ -зоны (см. рис. 6) и переходу системы в состояние магнитного полупроводника, дальнейший ее рост приведет к частичному заполнению компоненты, лежащей выше по энергии, и возврату в состояние магнитного полуметалла.

В то же время хорошо известно, что в ряде случаев расчеты, основанные на LDA/GGA-приближении, недостаточно корректно воспроизводят электронное строение соединений переходных металлов, и для более точного описания необходим явный учет эффектов электронных корреляций, иными словами, учет зависимости самосогласованного потенциала кристалла от орбитальных состояний d -электронов внешних оболочек входящих в его состав атомов. С целью установить значимость влияния эффектов корреляции на электронные и магнитные свойства легированных атомами магнитных $3d$ -металлов полупроводниковых 1111 фаз были выполнены расчеты GGA+U электронного строения твердых растворов $YZn_{0,89}Mn_{0,11}AsO$ и $YZn_{0,89}Fe_{0,11}AsO$ [46], а также анализ результатов последних в сравнении с ранее полученными результатами расчетов GGA. На рис. 7 представлены для сравнения плотности электронных состояний этих систем, рассчитанные в приближениях GGA versus GGA+U. Видно, что расчет GGA, во-первых, существенно недооценивает величину спинового расщепления примесных

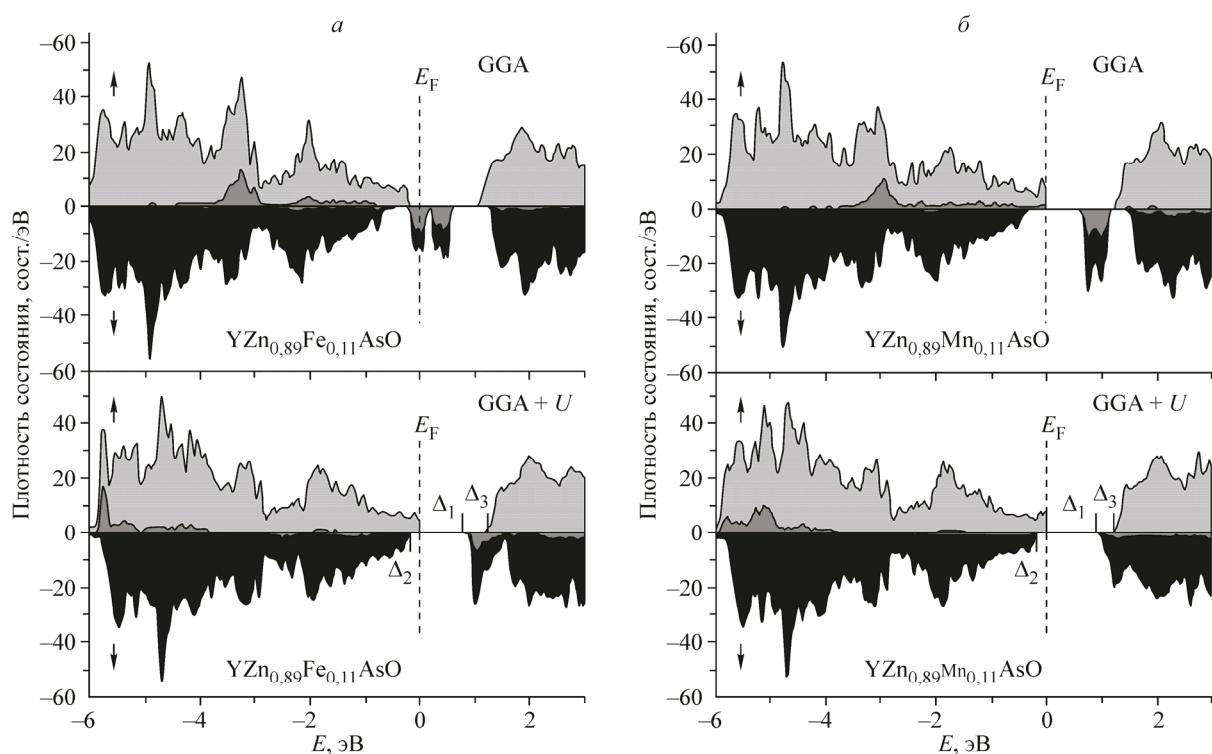


Рис. 7. Плотности электронных состояний твердых растворов $\text{YZn}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{AsO}$ (а) и $\text{YZn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}\text{AsO}$ (б), рассчитанные в приближениях GGA и GGA+U [46]. Показаны также парциальные плотности $3d$ -состояний примесных атомов Fe и Mn

$3d$ -зон, а во-вторых, некорректно воспроизводит характер распределения их плотности вблизи уровня Ферми в сравнении с расчетом GGA+U. В отличие от расчета GGA, предсказывавшего появление примесной $3d_{\downarrow}$ -зоны в запрещенной щели исходной матрицы, в приближении GGA+U как $3d_{\uparrow}$, так и $3d_{\downarrow}$ -зона, претерпевая орбитальное и спиновое расщепление, сливаются с потолком заполненной валентной полосы и дном пустой зоны проводимости, и, как следствие, легированный материал сохраняет запрещенную щель. Если для $\text{YZn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}\text{AsO}$ явный учет электронных корреляций не приводит к качественному изменению магнитного состояния (биполярный магнитный полупроводник в обоих случаях), то для $\text{YZn}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{AsO}$ картина иная — зонный спектр, характерный для магнитного полуметалла, с явным учетом эффектов электронных корреляций принимает вид, характерный для биполярного магнитного полупроводника. Кроме того, расчеты GGA+U приводят к более высоким (примерно в 1,2 раза) по сравнению с результатами GGA значениями локальных магнитных моментов примесных $3d$ -атомов (см. табл. 2). Таким образом, явный учет электронных корреляций в зонных расчетах представляется весьма существенным при моделировании электронных и магнитных свойств соединений на основе полупроводниковых 1111 фаз, легированных атомами магнитных $3d$ -металлов. Следует однако помнить, что достоверность результатов расчетов LDA+U и GGA+U существенно зависит от корректности выбора значений параметра J внутриатомного обмена и энергии U одноцентрового кулоновского отталкивания для входящих в состав кристалла $3d$ -атомов. В наших расчетах мы использовали значения $J_{\text{Mn}} = 0,86$ эВ, $U_{\text{Mn}} = 6,9$ эВ и $J_{\text{Fe}} = 0,89$ эВ, $U_{\text{Fe}} = 6,8$ эВ, взятые из работы [48], тем не менее значение энергии U может существенно зависеть как от характера ближайшего окружения $3d$ -атома в кристалле, так и от его зарядового состояния (степени заполнения электронной оболочки) [49], поэтому достаточно надежная оценка значения энергии U является одной из актуальных методологических проблем моделирования электронных и магнитных свойств систем, которым посвящена настоящая работа.

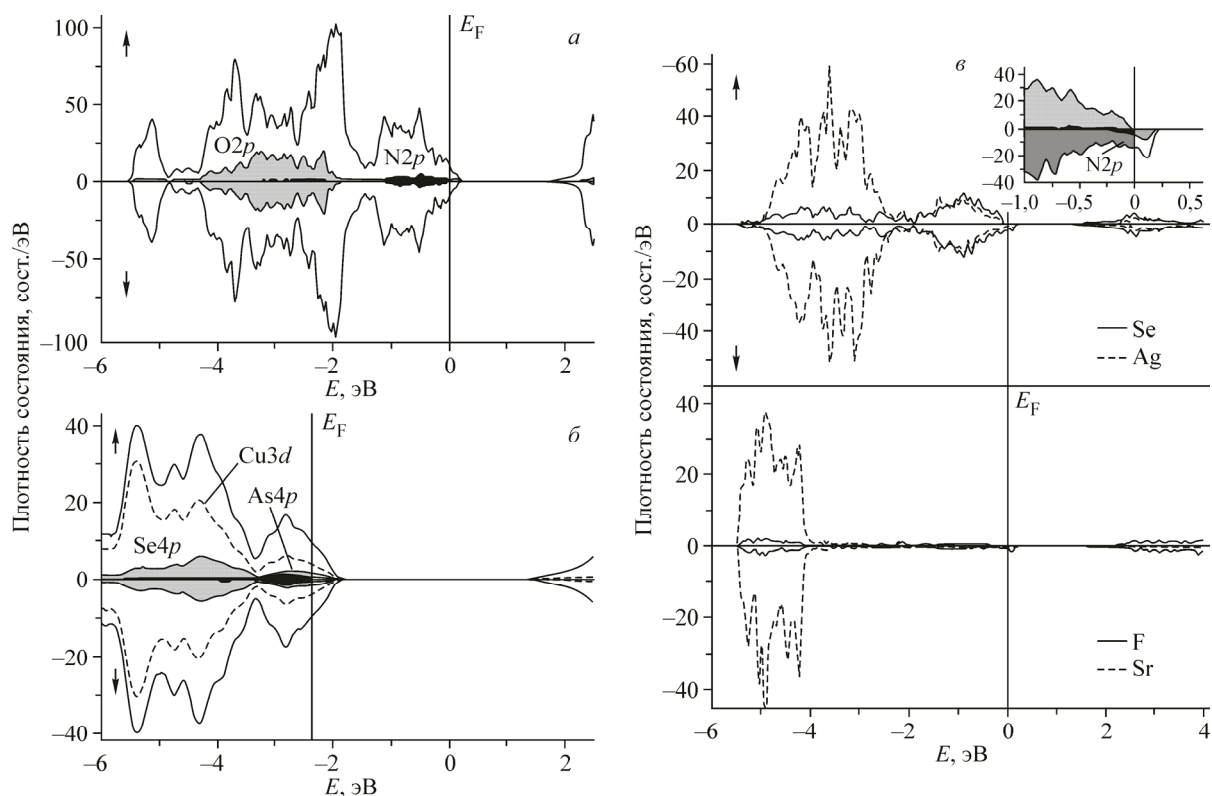


Рис. 8. Полные и парциальные плотности электронных состояний систем $\text{LaCuSeO}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ (а), $\text{LaCuSe}_{0.89}\text{As}_{0.11}\text{O}$ (б) [47] и $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ (в) [54]

Другой относительно недавно предложенный подход к разработке новых магнитных материалов заключается в легировании матриц немагнитных кристаллов атомами немагнитных sp -элементов (В, С, N) по анионной подрешетке (так называемый d^0 -магнетизм, см. [28, 50—52], а также обзор [53]). В большинстве работ, выполненных к настоящему времени, в качестве исходных матриц выбирались оксиды относительно простого состава (MgO , SrTiO_3 , TiO_2 и т.д.), прифермиевская область валентной полосы которых сформирована преимущественно $2p$ -состояниями кислорода, в силу чего при частичном замещении последнего sp -атомами можно ожидать существенной перестройки электронного спектра и соответствующей модификации электронных и магнитных свойств соединения. В работах [47, 54] впервые была исследована возможность реализации d^0 -магнетизма в слоистых 1111 фазах при легировании последних атомами sp -элементов.

Вначале в качестве исходной матрицы был выбран оксиселенид LaCuSeO и исследовано электронное строение составов $\text{LaCuSeO}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ (легирование блоков $[\text{La—O}]$ азотом по кислородной подрешетке) и $\text{LaCuSe}_{0.89}\text{As}_{0.11}\text{O}$ (легирование мышьяком блоков $[\text{Cu—Se}]$ по подрешетке селена). Однако достичь перехода легированной 1111 фазы в магнитное состояние не удалось. На рис. 8 представлены полные и парциальные плотности электронных состояний этих систем (а, б). Видно, что в обоих случаях зона примесных состояний ($\text{N}2p$ и $\text{As}4p$ соответственно) лежит ниже уровня Ферми, не претерпевая спиновой поляризации, иными словами, примесь просто играет роль дырочного допанта, и модификация электронного спектра систем объяснима в простой модели жесткой зоны — уменьшение электронной концентрации в легированной фазе приводит к смещению уровня Ферми в сторону меньших энергий и переходу в состояние немагнитного металла. Таким образом, легирование sp -элементами немагнитных оксидов со структурой типа ZrCuSiAs вряд ли можно предложить как перспективный подход к разработке новых магнитных материалов.

С другой стороны, результаты расчета зонной структуры легированной азотом фторидной фазы $\text{SrAgSeF}_{0,89}\text{N}_{0,11}$ обнаруживают переход системы в состояние магнитного полуметалла (см. рис. 8, в). Замещение фтора на азот приводит к сдвигу уровня Ферми в область валентной зоны исходной фазы с одновременной спиновой поляризацией прифермиевских состояний. На вставке показано, что вблизи уровня Ферми полоса "спин вниз" электронных состояний $\text{SrAgSeF}_{0,89}\text{N}_{0,11}$ сдвигается относительно полосы "спин вверх" в сторону больших энергий. При этом состояния "спин вверх" полностью заняты (плотность состояний на уровне Ферми $N^{\uparrow}(E_F) = 0$), тогда как "спин вниз" — заняты лишь частично, с высокой плотностью на уровне Ферми $N^{\downarrow}(E_F) = 12,72$ сост./эВ. В результате, на примесных атомах азота наводятся существенные локальные магнитные моменты ($\sim 0,98 \mu_B$), а суммарный магнитный момент (в расчете на расширенную ячейку $\text{Sr}_{18}\text{Ag}_{18}\text{Se}_{18}\text{F}_{16}\text{N}_2$) составляет $\sim 4,0 \mu_B$. Интересно отметить, что в $\text{SrAgSeF}_{0,89}\text{N}_{0,11}$ состояние магнитного полуметалла реализуется для обоих структурных блоков: $[\text{Ag}—\text{Se}]$ и $[\text{Sr}—\text{F}_{0,89}\text{N}_{0,11}]$, однако механизм формирования этого состояния для них принципиально различается. Если для блока $[\text{Ag}—\text{Se}]$ спиновую поляризацию претерпевают $4p$ -состояния "собственных" атомов селена, то для блоков $[\text{Sr}—\text{F}_{0,89}\text{N}_{0,11}]$ спиновая поляризация имеет место исключительно для $2p$ -состояний допанта—азота. При этом легирование SrAgSeF атомами кислорода не приводит к магнитному состоянию системы, как и в случае с LaCuSeO , кислород в системе $\text{SrAgSeF}_{0,89}\text{O}_{0,11}$ просто играет роль дырочного допанта, частично опустошая заполненную валентную полосу исходной фазы и "превращая" ее в немагнитный металл.

Упомянутое различие свойств фаз LaCuSeO и SrAgSeF , легированных одним и тем же sp -элементом — азотом, можно качественно объяснить, приняв во внимание то обстоятельство, что у исходных фторидных 1111 фаз плотность состояний в прифермиевской области спектра выше, чем у оксиселенидов [38, 39], и при смещении уровня Ферми вследствие частичного опустошения валентной полосы можно ожидать для первых более резкого увеличения $N(E_F)$. Как известно, в простейшей модели свободных электронов условие перехода системы в магнитное состояние определяется критерием Стонера $I \cdot N(E_F) > 1$ ($I = 2\mu_B^2 \cdot \lambda$, где λ — константа молекулярного поля). По-видимому, для LaCuSeO увеличение $N(E_F)$ при частичном опустошении валентной полосы вследствие допирования азотом оказывается недостаточным, чтобы спиновая поляризация электронных состояний была энергетически выгодной, в то же время оно достаточно для SrAgSeF . Можно ожидать, что подобным образом d^0 -магнетизм может быть реализован и в других фторидных матрицах (SrAgSF , BaAgSeF , SrAgTeF и т.д.), схожих по электронному строению с SrAgSeF , поэтому легирование азотом полупроводниковых 1111 фаз данного семейства можно предложить в качестве нового направления для разработки новых магнитных материалов.

Во всех изложенных выше примерах моделирования электронных и магнитных свойств легированных 1111 фаз неявно предполагался ферромагнитный тип упорядочения локальных магнитных моментов, кроме того, рассматривались лишь эффекты легирования примесью одного типа по одной из подрешеток. В то же время встает вопрос: 1) о типе и устойчивости магнитного упорядочения в моделируемых материалах на основе 1111 фаз, а также о его природе; 2) об эффектах совместного легирования по нескольким подрешеткам. В ранней работе [55], посвященной экспериментальному исследованию проводящих и магнитных свойств допированной марганцем слоистой фазы LaCuSeO , сообщалось о слабом ферромагнитном отклике как в тонких пленках, так и в объемных образцах, однако авторы объясняли его наличием примесных магнитных фаз LaMnO_3 и Mn_3O_4 , указывая на малую растворимость Mn в LaCuSeO (менее 0,5 мол.%). Однако в сравнительно недавно опубликованной работе [56] сообщалось о синтезе составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ ($0 < x < 0,2$) и было показано, что легированная только марганцем система $\text{LaZn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{AsO}$ обнаруживает парамагнитное поведение, в то время как совместное легирование марганцем и барием приводит к установлению в системе ферромагнитного порядка при $T < 20$ К (рис. 9, 1). В этом же контексте следует упомянуть работу [57], в которой сообщается о синтезе легированных стронцием и марганцем фаз состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{SO}$ ($x = 0,025—0,1$) — систем с ферромагнитным порядком при $T < 200$ К и $x > 0,05$ (см. рис. 9, 2),

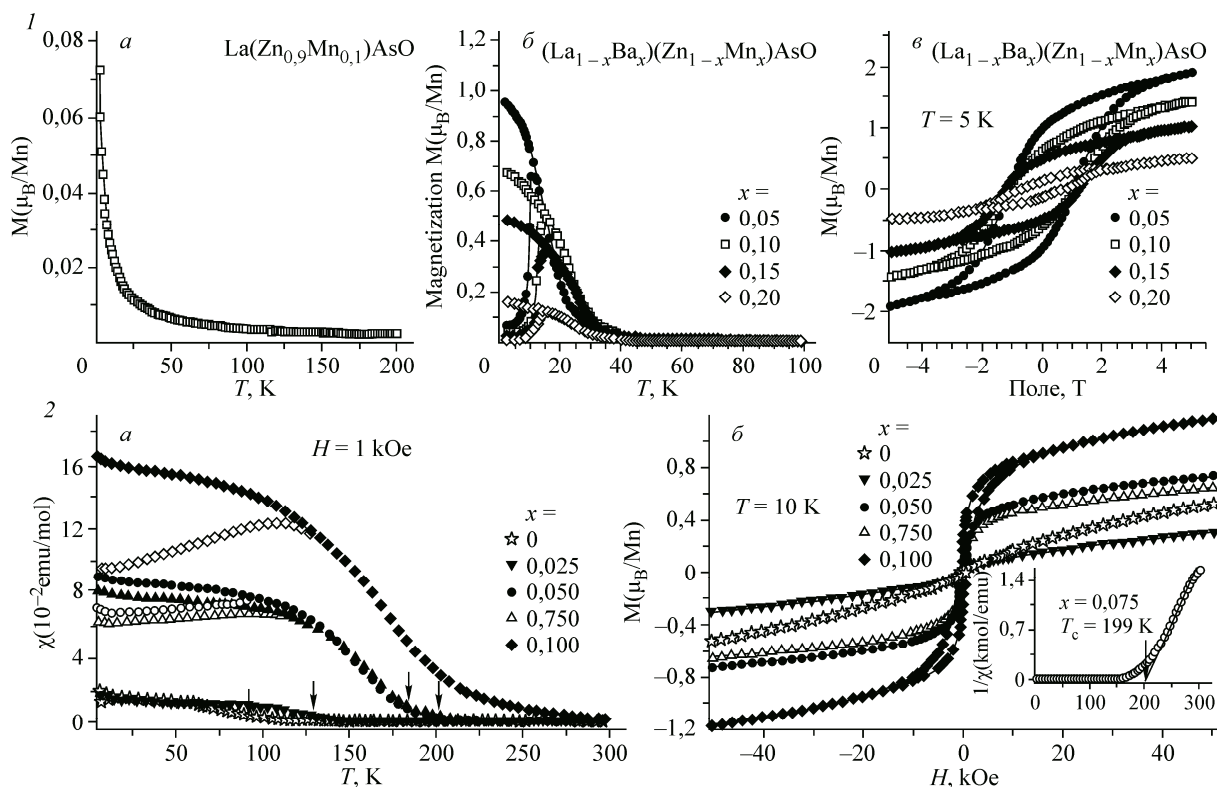


Рис. 9. 1 — зависимость молярной намагниченности от температуры составов $\text{LaZn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{AsO}$ (а) и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ (б), изотермическая намагниченность (при $T = 5$ К) составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ во внешнем магнитном поле [56] (в); 2 — температурная зависимость магнитной восприимчивости (а) и изотермическая намагниченность (при $T = 10$ К) во внешнем магнитном поле составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{SO}$ [57] (б)

а также работу [58], посвященную экспериментальному исследованию магнитных свойств систем $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$), согласно результатам которого при $x = 0,1$ для Fe-содержащих составов реализуется поведение типа спинового стекла, а Co-содержащие составы обнаруживают парамагнитное поведение при $T > 1,6$ К. Работы [56—58] объединяет то обстоятельство, что в них экспериментально была подтверждена возможность синтеза составов на основе полупроводниковых 1111 фаз, *содопированных* атомами щелочноземельных и магнитных 3d-металлов по различным подрешеткам, а также возможность реализации в подобных системах магнитного порядка, при этом во всех случаях обязательным его условием представляется присутствие в подрешетке лантана примесей щелочноземельного металла (дырочных допантов).

С целью выяснить влияние эффектов совместного легирования на электронные и магнитные свойства полупроводниковых 1111 фаз в работе [59] было предпринято теоретическое исследование электронного строения содопированной фазы $\text{La}_{0,89}\text{Ba}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}\text{AsO}$. Полные и парциальные плотности состояний допированной марганцем и барием фазы LaZnAsO представлены на рис. 10. Видно, что состояния атомов блоков $[\text{La}_{0,89}\text{Ba}_{0,11}-\text{O}]$ расположены существенно ниже уровня Ферми и сохраняют немагнитный характер (см. рис. 10, б). В то же время имеет место частичное опустошение прифермиевских состояний блоков $[\text{Zn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}-\text{As}]$, сопровождающееся их спиновой поляризацией (см. рис. 10, в), в результате чего имеет место появление ненулевой плотности состояний на уровне Ферми ($N_{\uparrow}(E_F) = 0,393$ сост./эВ и $N_{\downarrow}(E_F) = 0,243$ сост./эВ в расчете на формульную единицу), и содопированную систему можно охарактеризовать как магнитный металл. Таким образом, барий играет в системе просто роль дырочного допанта, приводя к частичному опустошению потолка валентной полосы, а присутствие

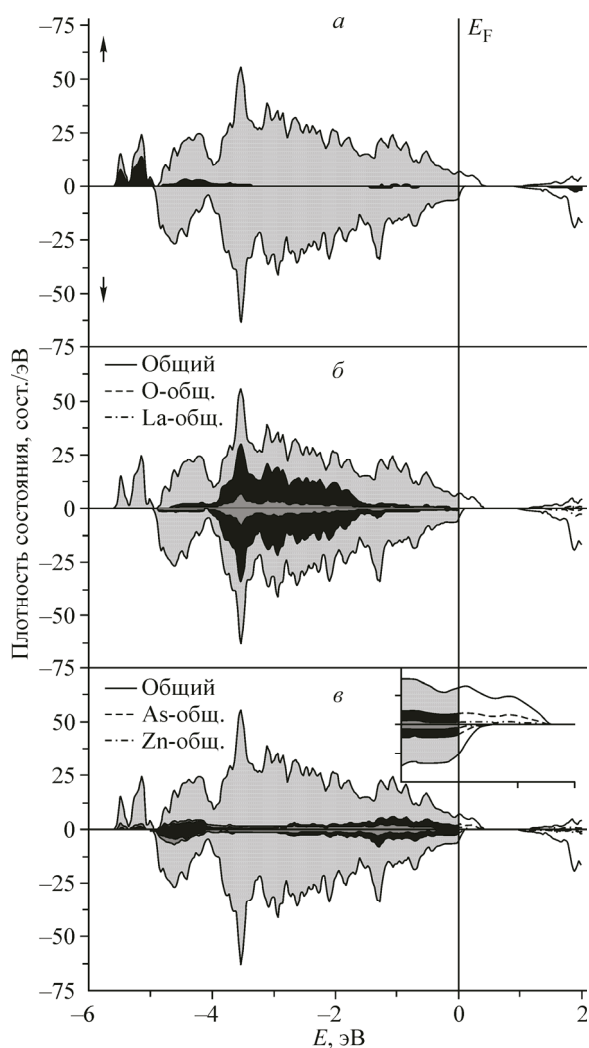


Рис. 10. Полные и парциальные плотности электронных состояний содопированного состава

$\text{La}_{0,89}\text{Ba}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}\text{AsO}$ [59].

На вставке показаны парциальные плотности состояний атомов As и Zn в окрестности уровня Ферми, на графике *a* выделена также парциальная плотность Mn3*d*-состояний

в системе марганца, 3*d*-состояния которого претерпевают существенную спиновую поляризацию (см. рис. 10, *a*), приводит к спиновой поляризации состояний валентной полосы как целого. По-видимому, стабилизация примесью бария магнитного порядка в содопированной системе связана со следующими факторами: 1) появление свободных носителей заряда (в отличие от $\text{LaZn}_{0,89}\text{Mn}_{0,11}\text{AsO}$, который является полупроводником), см. ниже; 2) увеличение $N(E_F)$ вследствие частичного опустошения края валентной полосы, благоприятствующее стабилизации ферромагнитного состояния проводящей системы.

Результаты работы [59] способны объяснить имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные [56—58] лишь отчасти, поскольку исходят из моделирования твердого раствора расширенной кристаллической ячейкой (упорядоченной системой), а также *a priori* предполагают ферромагнитный тип спинового упорядочения. В то же время остается открытым вопрос о характере распределения примесей в содопированных полупроводниковых 1111 фазах (равномерное распределение либо

тенденции к кластеризации), о степени его влияния на электронные и магнитные свойства составов, а также о механизмах обменного взаимодействия, обуславливающих магнитный порядок в содопированных фазах. В частности, экспериментально определенные эффективные магнитные моменты примесных 3*d*-атомов [56—58] оказываются на порядок меньше значений, прогнозируемых в модельных *ab initio* расчетах, что позволяет допустить существование в содопированных фазах наряду с одиночными магнитными центрами изолированных комплексов с сильным антиферромагнитным обменом. Авторы [56] предполагали, что в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ имеет место обменное взаимодействие типа РККИ, в то же время, принимая во внимание малую концентрацию носителей n_s (обменный интеграл $J_{\text{РККИ}} \sim n_s^{4/3}$), остается неясным, способен ли механизм РККИ объяснить наблюдаемый в этих фазах низкотемпературный ферромагнетизм. Однако обозначенные вопросы выходят за рамки настоящей работы и требуют самостоятельных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлен краткий обзор выполненных к настоящему времени теоретических и экспериментальных исследований электронного строения и магнитных свойств полупроводниковых фаз со структурой типа ZrCuSiAs , легированных атомами магнитных 3*d*-металлов, *sp*-элементов, а также содопированных по различным подрешеткам атомами 3*d*- и щелочноземельных элементов. Обозначены перспективные, по мнению авторов, подходы к "тонкой химической настройке" физических свойств данных фаз как фундаментальной основе

разработки новых материалов для приложений спинтроники — магнитных полуметаллов, биполярных магнитных полупроводников и т.д. На основании результатов модельных зонных расчетов сделаны попытки качественно объяснить имеющиеся экспериментальные данные, в частности, отсутствие магнитного порядка в полупроводниковых 1111 фазах, легированных только 3d-металлами, и ферромагнетизм в содопированных системах, указаны возможные причины количественного расхождения теории и эксперимента.

Авторы надеются, что рассмотренные на примере полупроводниковых 1111 фаз приемы "тонкой химической настройки" электронных и магнитных свойств окажутся в значительной степени универсальными и могут быть применены к другим классам слоистых кристаллических систем (111, 122, 32522 фазам и т.д.), а также, что выполненные к настоящему времени теоретические и экспериментальные работы в обозначенном направлении заинтересуют специалистов в области разработки новых материалов с нетривиальными проводящими и магнитными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**. – P. 3296.
2. Sadovskii M.V. // Physics – Uspekhi. – 2008. – **51**. – P. 1201.
3. Ivanovskii A.L. // Physics – Uspekhi. – 2008. – **51**. – P. 1229.
4. Ren Z.A., Zhao Z.X. // Adv. Mater. – 2009. – **21**. – P. 4584.
5. Wilson J.A. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – **22**. – P. 203201.
6. Johnson D.C. // Adv. Phys. – 2010. – **59**. – P. 803.
7. Ivanovskii A.L. // Russ. Chem. Rev. – 2010. – **79**. – P. 1.
8. Wu M.K., Hsu F.C., Yeh K.W., Huang T.W., Luo J.Y., Wang M.J., Chang H.H., Chen T.K., Rao S.M., Mok B.H., Chen C.L., Huang Y.L., Ke C.T., Wu P.M., Chang A.M., Wu C.T., Perng T.P. // Physica C. – 2009. – **469**. – P. 340.
9. Ivanovskii A.L. // Physica C. – 2011. – **471**. – P. 409.
10. Pöttgen R., Johrendt D. // Z. Naturforsch. – 2008. – **63b**. – S. 1135.
11. Ozawa T.C., Kaulzarich S.M. // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – **9**. – P. 033003.
12. Johrendt D. // J. Mater. Chem. – 2011. – **21**. – P. 13726.
13. Johrendt D., Hosono H., Hoffmann R.-D., Pottgen R. // Z. Kristallogr. – 2011. – **226**. – S. 435.
14. Paglione J., Greene R.L. // Nature Phys. – 2010. – **6**. – P. 645.
15. Muir S., Subramanian M.A. // Progr. Sol. St. Chem. – 2012. – **40**. – P. 41.
16. Ueda K., Takafuji K., Yanagi H., Kamiya T., Hosono H., Hiramatsu H., Hirano M., Hamada N. // J. Appl. Phys. – 2007. – **102**. – P. 113714.
17. Hiramatsu H., Yanagi H., Kamiya T., Ueda K., Hirano M., Hosono H. // Chem. Mater. – 2008. – **20**. – P. 326.
18. Ueda K., Hosono H., Hamada N. // J. Appl. Phys. – 2005. – **98**. – P. 043506.
19. Hiramatsu H., Ueda K., Takafuji K., Ohta H., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. // Appl. Phys. A. – 2004. – **79**. – P. 1517.
20. Ohtani T., Hirose M., Sato T., Nagaoka K., Iwabe M. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – **32**. – P. 316.
21. Nientiedt A.T., Jeitschko W. // Inorg. Chem. – 1998. – **37**. – P. 386.
22. Johrendt D., Pottgen R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**. – P. 4782.
23. Charkin D.O., Urmanov A.V., Kazakov S.M. // J. Alloys Comp. – 2012. – **516**. – P. 134.
24. Ueda K., Takafuji K., Hosono H. // J. Sol. St. Chem. – 2003. – **170**. – P. 182.
25. Xu G., Ming W., Yao Y., Dai X., Zhang S.C., Fang Z. // arXiv:0803.1282 – 2008.
26. Lincke H., Glaum R., Dittrich V., Moller M.H., Pottgen R. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2009. – **635**. – P. 936.
27. Kayanuma K., Kawamura R., Hiramatsu H., Yanagi H., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. // Thin Solid Films. – 2008. – **516**. – P. 5800.
28. Coey J.M.D. // Solid State Sci. – 2005. – **7**. – P. 660.
29. Coey J.M.D., Sanvito S. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – **37**. – P. 988.
30. Dederichs P.H., Galanakis I., Mavropoulos Ph. // J. Electr. Microsc. – 2005. – **54**. – i53 (Supp.1).
31. Dowben P.A., Skomski R. // J. Appl. Phys. – 2004. – **95**. – P. 7453.
32. Szotek Z., Temmerman W.M., Svane A., Petit L., Stocks G.M., Winter H. // J. Magn. Mag. Mat. – 2004. – **272-276**. – P. 1816.
33. Shein I.R., Gorbunova M.A., Makurin Yu.N., Kiiiko V.S., Ivanovskii A.L. // Int. J. Mod. Phys. B. – 2008. – **22**. – P. 4987.
34. Wang X.L. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – **100**. – P. 156404.

35. *Li X., Wu X., Li Z., Yang J., Hou J.G.* // arXiv:cond-matter:1208.1355 – 2012.
36. *Li X., Yang J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 15793.
37. *Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // Mater. Chem. Phys. – 2009. – **116**. – P. 129.
38. *Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // Sol. St. Sci. – 2012. – **14**. – P. 89.
39. *Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // J. Sol. St. Chem. – 2012. – **196**. – P. 601.
40. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1990.
41. *Hiramatsu H., Kamiya T., Tohei T., Ikenaga E., Mizoguchi T., Ikuhara Y., Kobayashi K., Hosono H.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 15060.
42. *Wang X., Guo Y., Li B., Tsujimoto Y., Yamaura K.* // J. All. Comp. – 2014. – **582**. – P. 241.
43. *Jiang S., Wang C., He M., Yu J., Tao Q., Dai J.H., Hu Z.X., Cao G.H.* // Physica C. – 2010. – **470**. – S. 456.
44. *Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // Sol. St. Comm. – 2010. – **150**. – P. 2069.
45. *Банников В.В., Ивановский А.Л.* // ФТТ. – 2012. – **54**, № 6. – С. 1048.
46. *Bannikov V.V., Ivanovskii A.L.* // JETP Lett. – 2012. – **96**, N 11. – P. 735.
47. *Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // J. Supercond. Nov. Magn. – 2012. – **25**. – P. 1509.
48. *Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K.* // Phys. Rev. B. – 1991. – **44**. – P. 943.
49. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. – 1959. – **115**. – P. 2.
50. *Kenmochi K., Dinh V.A., Sato K., Yanase A., Katayama-Yoshida H.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 2004. – **73**. – P. 2952.
51. *Dinh V.A., Toyoda M., Sato K., Katayama-Yoshida H.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 2006. – **75**. – P. 093705.
52. *Kenmochi K., Seike M., Sato K., Yanase A., Katayama-Yoshida H.* // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – **43**. – L934.
53. *Ивановский А.Л.* // Успехи физ. наук. – 2007. – **177**, № 10. – С. 1083.
54. *Банников В.В., Ивановский А.Л.* // Письма в ЖТФ. – 2012. – **38**, № 22. – С. 71.
55. *Yanagi H., Ohno S., Kamiya T., Hiramatsu H., Hirano M., Hosono H.* // J. Appl. Phys. – 2006. – **100**. – P. 033717.
56. *Ding C., Man H., Qin C. et al.* // Phys. Rev. B. – 2013. – **88**. – P. 041102R.
57. *Yang X., Li Y., Shen C., Si B., Sun Y., Tao Q., Cao G., Xu Z., Zhang F.* // Appl. Phys. Lett. – 2013. – **103**. – P. 022410.
58. *Lu J., Man H., Ding C., Wang Q., Yu B., Guo S., Wang H., Chen B., Han W., Jin C., Uemura Y.J., Ning F.L.* // arXiv:1311.1304v1 – 2013.
59. *Bannikov V.V., Ivanovskii A.L.* // JETP Lett. – 2013. – **98**, N 7. – P. 448.