

АНОМАЛИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ МЕДИ CuO и Cu_2O В ОБЛАСТИ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Б. А. Гижевский^{a}, Ю. П. Сухоруков^a, А. С. Москвин^b, Н. Н. Лошкарева^a,
Е. В. Мостовщикова^a, А. Е. Ермаков^a, Е. А. Козлов^c, М. А. Уймин^a, В. С. Гавико^a*

^a *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

^b *Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, Россия*

^c *Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ технической физики им. Е. И. Забабахина
456770, Снежинск, Россия*

Поступила в редакцию 17 июня 2005 г.

В спектрах оптического поглощения нанокристаллического оксида $n\text{-CuO}$ на фоне сильного размытия обнаружено смещение края фундаментального поглощения в сторону низких энергий («красный» сдвиг) на 0.1–0.15 эВ по сравнению с положением края фундаментального поглощения в спектрах монокристаллического CuO . Для нанокристаллического оксида $n\text{-Cu}_2\text{O}$ наблюдается сдвиг края фундаментального поглощения к высоким энергиям («синий» сдвиг) примерно на 0.35 эВ. Размеры кристаллитов $n\text{-CuO}$ и $n\text{-Cu}_2\text{O}$ составляли 10–90 нм. Синий сдвиг края фундаментального поглощения $n\text{-Cu}_2\text{O}$ является характерным для классических широкозонных полупроводников и объясняется размерным квантованием при уменьшении размеров частиц. Аномальный красный сдвиг края фундаментального поглощения сильнокоррелированного нанокристаллического оксида $n\text{-CuO}$ может быть понят как результат высокой дефектности $n\text{-CuO}$, особенностей электронной структуры сильнокоррелированных соединений на основе $3d$ -металлов и их склонности к электронному фазовому расслоению с образованием металлоподобных включений.

PACS: 73.22.-f, 78.67.-n

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические материалы, в частности на основе оксидов переходных металлов, представляют интерес как для фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, так и для практических применений, что обусловлено появлением новых качественных особенностей материала при уменьшении размеров частиц до нанометрового масштаба. В нанокристаллических материалах существенно изменяются механические свойства и такие фундаментальные характеристики, как температура плавления и температура Дебая, значительно возрастает теплопроводность [1]. В магнитоупорядочен-

ных соединениях при переходе в наносостояние происходят нарушения магнитной структуры с появлением различных аномалий магнитных свойств [2, 3]. Как правило, специфические свойства нанокристаллических материалов на основе широкого класса исходных кристаллических систем связывают прежде всего с проявлением размерного эффекта [1]. Следует также отметить, что реальные нанокристаллические материалы — нанокерамики и нанопорошки — являются сильнодефектными материалами с концентрацией дефектов, значительно большей, чем в равновесных моно- и поликристаллах. Этот фактор, который определяется не только способом и условиями приготовления нанокристаллических материалов, но и спецификой электронной структуры

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

исходного материала, в отличие от размерного эффекта, часто не учитывается при рассмотрении физических свойств нанокристаллических материалов.

Вопрос о формировании и особенностях электронной структуры реальных нанокристаллических материалов остается открытым, что затрудняет создание целостной картины физического состояния нанокристаллических материалов и понимание их аномальных свойств. В частности, неясно, каковы особенности оптических свойств в наноскопическом состоянии в сильнокоррелированных электронных системах на основе оксидов $3d$ -металлов.

Одним из наиболее эффективных и информативных методов исследования электронной структуры в наносостоянии является оптическая спектроскопия, в частности, исследование структуры края фундаментального поглощения. Так, для классических широкозонных полупроводниковых соединений, таких как CuCl , CdS , обнаружено увеличение ширины запрещенной зоны (смещение края фундаментального поглощения в сторону высоких энергий, «синий» сдвиг) в наносостоянии при размерах частиц меньше 10 нм [4, 5]. Изменение края фундаментального оптического поглощения, E_g , может достигать 1–2 эВ, как это наблюдалось для наночастиц CuCl и NaNO_2 , внедренных в цеолит [6, 7]. Это явление нашло последовательное объяснение в рамках простейшей зонной модели как следствие размерного квантования электронных и дырочных состояний [8]. В дальнейшем изменение щели и энергии экситонов в зависимости от размеров кластеров CdS уточнялось методами сильной связи и псевдопотенциала [5, 9]. Для нанокристаллических оксидов $3d$ -металлов характер изменения электронного спектра может существенно отличаться от особенностей электронного спектра классических полупроводников в наносостоянии вследствие как сложности электронной структуры соединений $3d$ -металлов, так и особой роли сильных корреляционных эффектов. К сожалению, в литературе отсутствуют данные систематических экспериментальных и теоретических исследований особенностей электронной структуры и оптических спектров нанокристаллических материалов на основе оксидов $3d$ -металлов. В работе [10] приводятся данные оптического пропускания наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полимерной матрице. Согласно этим результатам, в отличие от обычных полупроводников, при размерах частиц меньше 12 нм наблюдается аномальное смещение края фундаментального поглощения в сторону низких энергий («красный» сдвиг) примерно на 0.2 эВ в сравнении со случаем эпитаксиальной пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На основе рентгеновских фотоэлектрон-

ных исследований в работе [11] сделано заключение о повышении ионности связей Cu-O при уменьшении размеров наночастиц CuO , что может проявиться в изменении оптической щели.

Оксид меди CuO представляет интерес для фундаментальных исследований как типичный представитель сильнокоррелированных систем и первооснова (базисный блок) купратных ВТСП [12]. Нанокристаллические оксиды меди перспективны для применений в катализе и для создания газовых сенсоров [13, 14]. Весьма интересным является обнаруженный недавно эффект усиления каталитических способностей материалов на основе нанокристаллического оксида CuO при приложении магнитного поля [15]. С другой стороны, Cu_2O является одним из наиболее исследованных классических широкозонных полупроводников.

В данной работе экспериментально исследованы спектры оптического поглощения нанокристаллических оксидов переходных металлов в области края фундаментального поглощения с целью обнаружения новых особенностей проявления сильнокоррелированного состояния исходного материала. Для этого проводился сравнительный анализ спектров нанокристаллических материалов на основе оксидов CuO и Cu_2O , приготовленных различными способами, а также спектров соответствующих монокристаллов.

2. ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТ

Объекты исследований — нанокристаллические оксиды меди $n\text{-CuO}$ и $n\text{-Cu}_2\text{O}$ в виде высокоплотной нанокерамики CuO , а также нанопорошков CuO и Cu_2O . Моноксид меди CuO как типичный представитель сильнокоррелированных оксидов представляет собой антиферромагнетик с характерной для оксидов $3d$ -металлов поляронной проводимостью [16]. Оксид меди Cu_2O выбран нами как представитель классических широкозонных полупроводников. Край фундаментального поглощения, E_g , составляет 1.45 эВ для CuO и 2.1 эВ для Cu_2O [17, 18]. Нанокерамика CuO с плотностью до 99% от теоретической была приготовлена не из нанопорошка, а получена по специальной технологии методом воздействия сферически сходящимися ударными волнами на поликристаллический образец CuO с микронным размером зерна [19, 20]. Нанопорошки CuO и Cu_2O были приготовлены методом газовой конденсации паров металла (меди) в среде аргона, содержащей кислород [21]. В зависимости от содержания

кислорода можно было получить преимущественно n -Cu₂O (около 100 %), либо смесь n -Cu₂O и n -CuO. Приготовить однофазное состояние n -CuO методом газофазного синтеза сразу после получения не удастся — обычно образуется смесь двух фаз, n -Cu₂O и n -CuO. Возможно, это связано с тем, что в процессе синтеза в системе используется недостаточно высокое давление кислорода либо структурная устойчивость той или иной фазы зависит от размера наночастиц. По данным рентгеновских дифракционных измерений нанокерамика CuO была однофазной, в нанопорошках CuO и Cu₂O содержались следы второй фазы, соответственно Cu₂O и CuO. Параметры моноклинной решетки нанокристаллического образца CuO несколько превышают параметры равновесного оксида CuO [20]. Параметры кубической решетки нанопорошка Cu₂O составляют 0.4270 нм, что соответствует литературным данным. Размеры кристаллитов и величина микродеформаций нанокристаллических оксидов меди оценивались методом полнопрофильного анализа по уширению рентгеновских дифракционных линий. Часть образцов (нанокерамика CuO) исследовалась методами сканирующей туннельной микроскопии. Микроструктура нанопорошков оценивалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Размеры кристаллитов, полученные методами микроскопии, хорошо согласуются с рентгеновскими данными. В случае нанокристаллического монооксида меди n -CuO размеры кристаллитов для разных образцов составляли 10–20 нм; две серии образцов n -Cu₂O имели кристаллиты со средними размерами 15 и 90 нм. Величина микродеформаций в нанокерамике достигает 0.55 % [20]. Для нанопорошков микродеформации меньше и составляют 0.2–0.3 %.

Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре на высокочувствительных модернизированных спектрометрах в области 0.1–3 эВ. Благодаря высокой прочности нанокерамики CuO, удалось приготовить механической полировкой тонкие пластинки толщиной 40–60 мкм, на которых и были проведены основные оптические измерения. Для измерений использовались также образцы, приготовленные прессованием измельченной нанокерамики в прозрачной матрице CsI. Результаты измерений на пластинках и с использованием прозрачной матрицы хорошо согласуются между собой. Для измерений спектров нанокристаллических порошков CuO и Cu₂O последние наносились на стеклянные подложки во время синтеза или использовались тонкие слои нанопорошка, помещенного между двумя стеклянными подложками непосредственно перед изме-

рениями. Спектры поглощения нанокристаллических образцов сравнивались со спектрами монокристаллов CuO и Cu₂O. Толщина пластинок монокристаллов, на которых проводились измерения, составляла 50–80 мкм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокристаллические оксиды обладают высоким уровнем точечных и поверхностных дефектов, связанных с нарушением стехиометрии и большой протяженностью границ кристаллитов. В нанокерамиках, полученных методом ударно-волнового воздействия, наблюдаются также значительные микродеформации [20]. Эти факторы приводят к сильному размытию края фундаментального поглощения, особенно в низкоэнергетической области. При этом, в отличие от многих дефектных полупроводников, в частности монокристаллов CuO, облученных электронами [22], край поглощения нанокристаллических CuO и Cu₂O не удается описать экспоненциальным законом Урбаха. Оценить положение края поглощения в этих условиях затруднительно. Край оптического фундаментального поглощения мы будем характеризовать началом низкоэнергетического уменьшения коэффициента поглощения или оптической плотности в области основной полосы фундаментального поглощения. Это соответствует положению первого максимума фундаментального поглощения. Как ясно видно на рис. 1, край поглощения как нанокерамики CuO, так и нанопорошка CuO испытывает «красный сдвиг» на 0.1–0.15 эВ по отношению к E_g монокристаллов CuO, сопровождаемый появлением характерного поглощения в среднем ИК-диапазоне. В противоположность этому для нанопорошка Cu₂O наблюдается «синий сдвиг» края поглощения без каких-либо четко выраженных полос поглощения в среднем ИК-диапазоне (рис. 1б). Во всех случаях отмечаются перераспределение спектральной плотности и значительное размытие края фундаментального поглощения в сравнении с соответствующими монокристаллами. Из-за недостатка образцов с разными размерами кристаллитов не выявлена зависимость сдвига края поглощения n -CuO от размеров кристаллитов. В случае n -Cu₂O образцы, имеющие меньшие размеры кристаллитов, проявляют более значительный синий сдвиг края фундаментального поглощения. Средние размеры кристаллитов порошка 2 на рис. 1б составляют примерно 20 нм. При этом сдвиг в сторону высоких энергий первого пика фундаментального по-

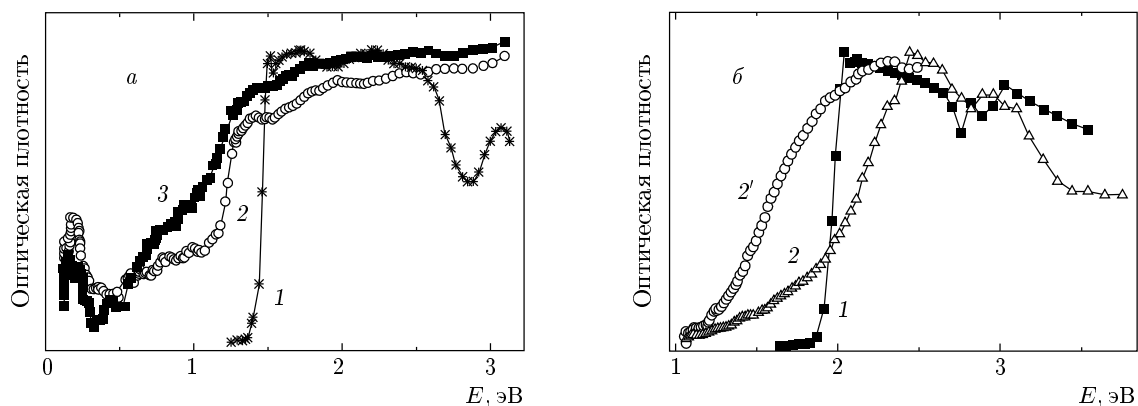


Рис. 1. Спектры поглощения образцов CuO (а) и Cu_2O (б): 1 — монокристалл; 2, 2' — нанокристаллические порошки; 3 — нанокристаллическая керамика

глощения относительно положения этого пика в монокристалле достигает 0.4 эВ. Образец 2' имеет кристаллиты со средним размером около 90 нм. Синий сдвиг первого максимума фундаментального поглощения для этого образца равен примерно 0.25 эВ. Отметим, что в порошке 2 содержится около 4% фазы CuO . Край фундаментального поглощения второй фазы CuO проявляется в виде небольшой ступеньки вблизи 1.4 эВ. Содержание фазы CuO в порошке 2' менее 1%.

Синий сдвиг края фундаментального поглощения в нанокристаллических материалах на основе Cu_2O , по-видимому, типичен для классических широкозонных полупроводников и является следствием размерного квантования [4, 8]. В чем причина красного сдвига в нанокристаллических материалах на основе CuO ? В работе [10] красный сдвиг края фундаментального поглощения наночастиц сильнокоррелированного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приписывался эффекту сжатия наночастиц вследствие поверхностного натяжения, сопровождаемому уменьшением объема элементарной ячейки. В наших образцах как для нанокерамики, так и для нанопорошка CuO наблюдается увеличение объема V_c элементарной ячейки. Для равновесного CuO $V_c = 81.08 \text{ \AA}^3$, для нанокристаллического CuO $V_c = (81.2\text{--}81.5) \text{ \AA}^3$. Различия в величине микродеформаций нанокерамики и нанопорошка не сказываются на величине сдвига края оптического поглощения. Поэтому искать причины красного сдвига края фундаментального поглощения в $n\text{-CuO}$ нужно, скорее всего, в особенностях электронной структуры исходного сильнокоррелированного оксида, в частности, ее неустойчивости при переходе в наносостояние.

В отличие от классических полупроводников, к

которым относится Cu_2O , в сильнокоррелированных оксидах $3d$ -металлов с активными центрами типа MeO_n ($n = 4, 6$) полоса фундаментального поглощения формируется внутри- и/или междоузельными переходами с переносом заряда [23]. Согласно кластерным расчетам электронной структуры CuO , край фундаментального поглощения CuO обусловлен электродипольными переходами дырки из основного гибридного состояния $b_{1g}(\propto d_{x^2-y^2})$ в чисто кислородное e_u -состояние центра $[\text{CuO}_4]^{6-}$ [24]. Край фундаментального поглощения равновесных монокристаллов CuO , обусловленный непрямыми переходами, при комнатной температуре соответствует энергии 1.45 эВ [17].

Анализ оптических свойств различных диэлектрических оксидов меди [23] указывает на особую роль двух типов экситонов с переносом заряда — одноцентрового ($b_{1g}-e_u$) и двухцентрового ($b_{1g}-b_{1g}$), которые являются своеобразными квантами локального диспропорционирования и формируют полосу фундаментального поглощения вблизи 2 эВ. Взаимодействие и распад таких экситонов с учетом электронно-решеточной релаксации ведет к образованию низкоэнергетических электронных и дырочных псевдо-янтеллеровских центров типа $[\text{CuO}_4]^{7-}$ и $[\text{CuO}_4]^{5-}$. Дырочным центрам $[\text{CuO}_4]^{5-}$ в монокристаллах CuO приписывается полоса примерно при 0.2 эВ [24, 25], хорошо видная и в спектрах $n\text{-CuO}$ на рис. 1а. С электронными центрами $[\text{CuO}_4]^{7-}$ в монокристаллах CuO связывается относительно широкая полоса поглощения вблизи E_g с центром около 0.8 эВ [25], так что высокая концентрация электронных центров существенно сказывается на форме и положении края фундаментального поглощения. Так, некоторое размытие края фундаменталь-

ного поглощения наблюдалось в облученных электронами монокристаллах CuO , в которых возникла дополнительная концентрация электронных центров [22]. В $n\text{-CuO}$ концентрация электронных центров может быть значительно выше, чем в облученных монокристаллах. Об этом свидетельствуют измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров и угловых корреляций аннигиляционного излучения [26, 27]. Согласно этим работам, для однофазных нанокерамик CuO характерны высокие концентрации ионов Cu^+ (до 8–10 %) и кислородных вакансий. Электронные центры возникают при добавлении одного электрона к основному кластеру $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_4]^{6-}$ и формально соответствуют иону Cu^+ в окружении четырех ионов кислорода. Поэтому высокое содержание ионов Cu^+ означает значительную концентрацию электронных центров, сравнимую с концентрацией основных центров, что и вызывает красный сдвиг края поглощения в нанокристаллическом CuO .

Высокие концентрации электронных и дырочных центров приводят к неустойчивости кристалла в целом относительно образования развитых флуктуаций новой фазы — электронно-дырочной жидкости [24]. Другими словами, диэлектрические купраты, включая и CuO , оказываются системами, неустойчивыми к образованию как пар электронных и дырочных центров, так и зародышей новой фазы — электронно-дырочной жидкости, которая может находиться как в состоянии зарядового упорядочения, так и в металлическом состоянии [24]. Такое наноскопическое разделение фаз может быть термодинамически устойчивым даже в номинально чистых материалах, однако неизовалентное замещение, нестехиометрия, а также и другие факторы (облучение заряженными частицами, деформации, ударно-волновое нагружение) могут приводить к сдвигу фазового равновесия в сторону электронно-дырочной жидкости, приводя к росту концентрации электронных и дырочных центров, зародышей электронно-дырочной жидкости, а в конце концов, и к фазовому переходу в новое состояние. Все это в полной мере относится к наноматериалам на основе оксидов $3d$ -металлов, дефектность которых особенно велика. Объем зародышей новой фазы и их форма могут существенно зависеть от достаточно тонких деталей кристаллической структуры материала, характера термообработки, различных внешних факторов. Наноскопическое разделение фаз даже при малом объеме зародышей может приводить к существенной перестройке оптического отклика оксида, особенно за-

метном при металлическом характере проводимости электронно-дырочной фазы, когда мы имеем дело фактически с металл-диэлектрическим композитом. Важнейшей особенностью неаддитивного оптического отклика такого материала является перераспределение спектральной плотности, проявление внутрицентровых переходов в электронных и дырочных центрах, а также появление так называемых геометрических резонансов (резонансов Ми). Частоты резонансов Ми определяются из условий расходимости поляризуемости металлоподобных микрообластей и находятся вблизи края фундаментального поглощения. Геометрические резонансы обнаружены нами в некоторых образцах нанокерамики CuO . Соответствующие экспериментальные данные и результаты моделирования приведены в работе [28]. Важнейшей особенностью оптического отклика диэлектрика с включениями металлоподобной фазы является общее смещение спектральной плотности в сторону низких частот — красный сдвиг.

В отличие от CuO , в оксиде меди Cu_2O мы имеем дело с ионами Cu^+ и O^{2-} с полностью заполненными оболочками, так что здесь нет оснований для фазовой неустойчивости типа переноса заряда. В подобных системах особенности наносостояния связаны только с размерными эффектами и влиянием дефектности. В нанопорошках Cu_2O начало длинноволнового уменьшения оптической плотности приходится на более высокие энергии по сравнению с монокристаллами Cu_2O , и поэтому в этом случае следует говорить о синем сдвиге края фундаментального поглощения (рис. 1б). В классических полупроводниках в нанокристаллическом состоянии увеличение щели становится заметным при размерах частиц меньше 10 нм. В нашем случае значительное смещение первого максимума в полосе фундаментального поглощения наблюдается как для малых размеров частиц (около 20 нм, образец 2), так и для сравнительно больших частиц (около 90 нм, образец 2'). Как и в случае $n\text{-CuO}$, длинноволновая часть спектра поглощения при этом сильно размыта. Наряду с вкладом в синий сдвиг квантового размерного эффекта от малых частиц из-за широкого распределения размеров зерна в $n\text{-Cu}_2\text{O}$ следует указать на размытие края фундаментального поглощения и возможность перераспределения спектральной плотности как следствия высокой дефектности полученных нами нанопорошков Cu_2O . Высокий уровень дефектности присущ нанокристаллическим материалам и определяется их неравновесным характером, большой протяженностью границ кристаллитов и высокой долей поверхностных состо-

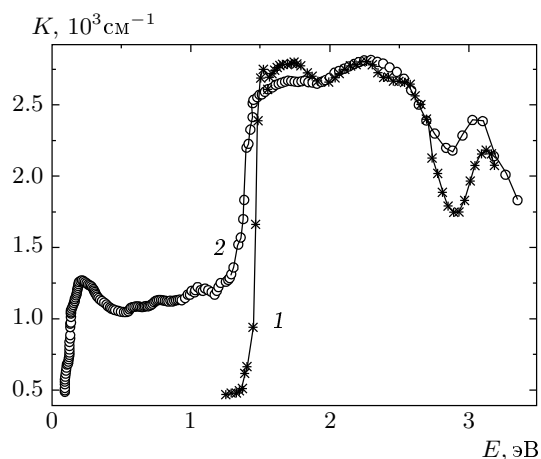


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 — монокристалл CuO; 2 — нанокерамика CuO после отжига при 900 °C

яний. В размытие края фундаментального поглощения вносят свой вклад неконтролируемые дефекты, а также, возможно, запрещенные переходы, проявляющиеся вследствие понижения локальной симметрии кристаллического поля из-за высокой дефектности. Слабые пики на спектральной зависимости оптической плотности могут быть проявлением таких переходов.

Дефектность оксида n -CuO, как и n -Cu₂O, определяется значительным нарушением стехиометрии [29], что также приводит к сильному размытию края фундаментального поглощения. При этом в случае нанокерамики CuO край поглощения более размыт по сравнению с нанопорошками CuO при близких размерах кристаллитов (рис. 1а), что связано с высоким уровнем микродеформаций в нанокерамиках, величина которых достигает 0.5% [20]. Отжиг при $T < 300$ °C уменьшает микродеформации, но еще не приводит к росту кристаллитов и уменьшению концентрации точечных дефектов [27]. Максимум фундаментального поглощения при этом не смещается, но край поглощения становится более резким. Изменения в спектре нанокерамики CuO являются обратимыми. Действительно, отжиг при $T = 900$ °C на воздухе приводит CuO к равновесному состоянию. При этом кислородные вакансии практически исчезают, кристаллиты укрупняются до микронных размеров, дефектность значительно уменьшается, но плотность керамики остается высокой и составляет примерно 96%. Спектры поглощения такой крупнозернистой плотной керамики практически

совпадают со спектрами монокристаллов (рис. 2). Этот факт свидетельствует о высоком качестве отожженной керамики CuO.

Таким образом, наряду с характерным для всех нанокристаллических материалов эффектом размытия края фундаментального поглощения, мы обнаружили противоположный по знаку сдвиг края поглощения при переходе в наносостояние в классическом полупроводнике Cu₂O (синий сдвиг) и в сильнокоррелированном оксиде CuO (красный сдвиг). Нормальный синий сдвиг в n -Cu₂O является следствием размерного эффекта, тогда как аномальный красный сдвиг края в n -CuO может быть объяснен как результат высокой дефектности и электронного фазового расслоения с возникновением металлоподобных включений фазы электронно-дырочной жидкости.

Авторы выражают благодарность Б. Т. Мелеху за предоставленный монокристалл Cu₂O, а также С. В. Наумову и А. А. Мысику за помощь в приготовлении и аттестации образцов.

Работа частично поддержана INTAS (грант № 01-0654), CRDF (грант № REC-005, E 02-3.4-392, UR.01.01.062), РФФИ (гранты №№ 04-02-96077, 04-03-34971), Программой отделения физических наук РАН «Новые материалы и структуры».

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*, Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998).
2. R. H. Codama, J. Magn. Magn. Mat. **200**, 359 (1999).
3. T. I. Arbutova, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov et al., J. Magn. Magn. Mat. **258–259**, 343 (2003).
4. А. И. Екимов, А. А. Онущенко, ФТТ **16**, 1215 (1982).
5. Y. Wang and N. Herron, Phys. Rev. B **42**, 7253 (1990).
6. Yu. A. Barnakov, M. S. Ivanova, V. P. Petranovskii et al., Stud. Surf. Sci. Catal. **84**, 829 (1994).
7. S. Balabinskaya, E. N. Ivanova, M. S. Ivanova et al., *Nanoparticles, Nanostructure, Nanocomposites*, in *Book of Abstracts of the Topical Meeting of European Ceramic Society*, NNN-2004, Saint-Petersburg, Russia, p. 81.
8. Ал. Л. Эфрос, А. Л. Эфрос, ФТТ **16**, 1209 (1982).
9. M. V. Rama Krishna and R. A. Friensner, Phys. Rev. Lett. **67**, 629 (1991).

10. J. K. Vassiliou, V. Mehrota, M. W. Russell et al., *J. Appl. Phys.* **73**, 5109 (1993).
11. K. Borgohain, J. V. Singh, M. V. Rama Rao et al., *Phys. Rev. B* **61**, 11093 (2000).
12. A. S. Moskvin, *Physica B* **252**, 186 (1998).
13. S. Ohyama and H. Kishida, *Appl. Catalysis A* **184**, 239 (1999).
14. Q. Wei, W. D. Luo, B. Liao et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 4818 (2000).
15. A. Ye. Yermakov, T. A. Feduschak, V. S. Sedoi et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **272–276**, 2445 (2004).
16. А. А. Самохвалов, Н. А. Виглин, Б. А. Гижевский и др., *ЖЭТФ* **103**, 951 (1993).
17. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, А. С. Москвин, А. А. Самохвалов, *ЖЭТФ* **108**, 1821 (1995).
18. K. Reimann and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **39**, 11113 (1989).
19. Е. А. Козлов, Е. В. Абакшин, В. И. Таржанов, Патент РФ № 2124716 от 24.12.1998.
20. Б. А. Гижевский, Е. А. Козлов, А. Е. Ермаков и др., *Физика металлов и металловедение* **92**, 52 (2001).
21. И. Н. Шабанова, А. Е. Ермаков, В. А. Трапезников, Я. С. Шур, *Физика металлов и металловедение* **38**, 38 (1974).
22. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, А. С. Москвин и др., *Письма в ЖТФ* **24**, 7 (1998).
23. A. S. Moskvin, R. Neudert, M. Knupfer et al., *Phys. Rev. B* **65**, R180512 (2002).
24. А. С. Москвин, Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков и др., *ЖЭТФ* **105**, 957 (1994).
25. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., *ФТТ* **40**, 419 (1998).
26. Б. А. Гижевский, В. Р. Галахов, Д. А. Зацепин и др., *ФТТ* **44**, 1318 (2002).
27. A. P. Druzhkov, B. A. Gizhevskii, V. L. Arbutov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 7981 (2002).
28. B. A. Gizhevskii, Yu. P. Sukhorukov, N. N. Loskareva et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 499 (2005).
29. V. Balamurgan, B. R. Menta, and S. M. Shivaprasad, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3176 (2001).