

03,05

## Особенности ЭПР в поликристаллических твердых растворах $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ с различной морфологией частиц: роль собственных дефектов в формировании магнитных свойств

© М.А. Мелкозерова<sup>1</sup>, О.И. Гырдасова<sup>1</sup>, Т.В. Дьячкова<sup>1</sup>, А.П. Тютюнник<sup>1</sup>, В.В. Банников<sup>1</sup>,  
Е.В. Заболоцкая<sup>1</sup>, В.В. Марченков<sup>2,3</sup>, Ю.А. Перевозчикова<sup>2</sup>, Ф. Sauerzopf<sup>4</sup>, В.Н. Красильников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> TU Wien Atominstitut,  
Vienna, Austria

E-mail: melkozerova@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2017 г.)

С использованием прекурсорных технологий получены однофазные поликристаллические образцы  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  со структурой вюртцита с различной морфологией частиц. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что железо входит в кристаллическую решетку  $ZnO$  в зарядовом состоянии  $Fe^{3+}$ . Результаты исследований магнитных свойств показали, что полученные образцы проявляют слабые ферромагнитные свойства при  $T = 300$  К. Выявлена корреляция между количеством кислородных вакансий и степенью ферромагнитного упорядочения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-3-44, гранта РФФИ № 15-03-02908-а и Правительства РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44746.28

### 1. Введение

Оксид цинка со структурой вюртцита относится к группе многофункциональных широкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны 3.35 eV [1]. Обладая уникальным комплексом физических свойств, он находит широкое применение в самых разнообразных областях современной техники, в частности используется для производства компонентов высокоомощных полупроводниковых приборов, светодиодов, люминофоров, элементов солнечных батарей, фотокатализаторов окисления. В настоящее время большой интерес вызывает необычное магнитное поведение этого соединения. При введении в его структуру малых количеств ( $\sim 1-5$  mol.%) примесей  $d$ -элементов наблюдается ферромагнитное упорядочение, проявляющееся при температурах, близких к комнатной [2–7]. Работы по исследованию магнитных свойств допированного  $d$ -элементами  $ZnO$  находятся в русле такого активно развивающегося направления современного материаловедения, как создание разбавленных магнитных полупроводников (РМП) — материалов на основе немагнитных полупроводниковых структур, обнаруживающих спонтанную намагниченность при легировании  $d$ -элементами [8–11]. Данные объекты представляют интерес как с точки зрения фундаментальных аспектов физики магнетизма, так

и с точки зрения возможных практических приложений в устройствах спинтроники [12].

Впервые на возможность реализации магнитоупорядоченного состояния в допированном  $ZnO$   $p$ -типа было указано в работе [13]. С тех пор накоплен обширный экспериментальный материал [9,10], который показывает, что обменные взаимодействия в допированном  $ZnO$ , равно как и в других РМП, реализуются с участием электронов проводимости (механизмы двойного обмена и взаимодействия РККИ, названного в честь его основных исследователей Рудермана, Киттеля, Касуи, Иосиды) и в значительной степени зависят от наличия собственных дефектов [14,15]. Однако, несмотря на большое число работ, в той или иной степени указывающих на это, уточнению дефектной структуры при рассмотрении магнитного поведения  $ZnO$  уделяется крайне мало внимания. В связи с этим актуальными задачами представляются разработка методов получения РМП на основе допированного  $ZnO$  с различной степенью дефектности и систематическое исследование зависимости их магнитных свойств от концентрации и типа дефектов. Решение этих задач создаст предпосылки для развития микроскопической модели обменных взаимодействий в подобных системах, а также позволит предложить методики направленного синтеза РМП с требуемым набором функциональных свойств.

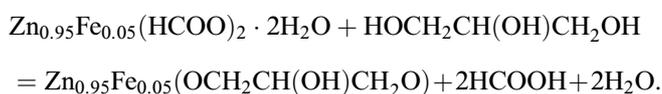
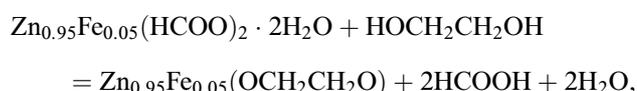
Ранее мы сообщали о получении прекурсорным способом твердых растворов  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) со структурой вюртцита [16,17]. В качестве прекурсоров использовались смешанные формиаты  $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ . Исследования намагниченности показали, что полученные таким образом твердые растворы при комнатной температуре являются ферромагнитными, а величина намагниченности закономерно повышается с ростом концентрации железа в образцах. Полученные результаты существенно отличаются от имеющих в литературе данных [18–20] как большей величиной намагниченности, так и характером концентрационной зависимости.

Таким образом, появление магнитоупорядоченного состояния в оксиде цинка может возникать как из-за наличия в нем собственных дефектов [14,15], так и при его легировании *d*-металлами, в частности железом [16,17]. В современной литературе имеется довольно много публикаций, посвященных изучению влияния легирующих элементов на магнитные характеристики ZnO [9–11]. При этом работы по исследованию роли собственных дефектов в формировании магнитных свойств оксида цинка практически отсутствуют. Цель настоящей работы — поиск и установление корреляции между степенью собственной дефектности и магнитными характеристиками допированного железом ZnO, полученного различными способами.

В работе представлены результаты исследования методом ЭПР и измерения кривых намагничивания твердого раствора  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , полученного с помощью прекурсорных технологий в виде поликристаллов с различной морфологией частиц, при комнатной температуре.

## 2. Методика эксперимента

Синтез образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  осуществляли прекурсорным способом, используя в качестве прекурсоров смешанные комплексные соединения железа и цинка с органическими лигандами: формиат  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  (для образца I), этиленгликолят  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2CH_2O)$  (для образца II) и глицеролат  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2OCH_2O)$  (для образца III). Формиат  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  был получен действием муравьиной кислоты на смесь спектрально чистого оксида цинка и карбонильного железа при нагревании. Смешанные этиленгликолят и глицеролат синтезировались в сольвотермальных условиях согласно уравнениям реакций

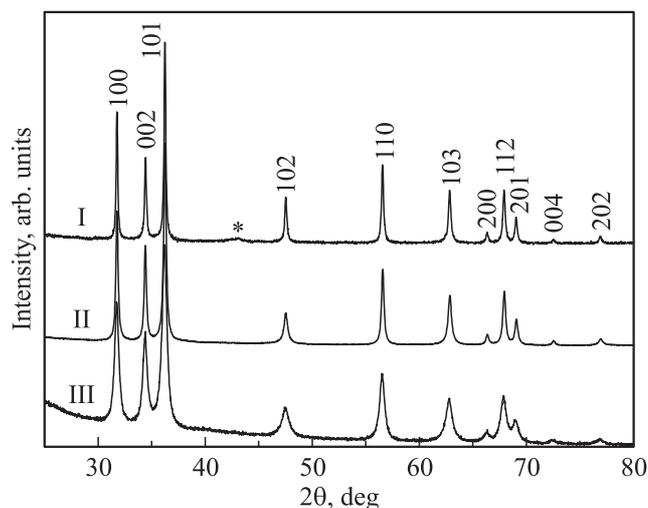


Более подробно методики синтеза комплексов цинка с органическими лигандами приведены в [21,22]. С целью получения конечного продукта прекурсоры подвергались термолизу на воздухе при  $400^\circ C$  в течение 3 h.

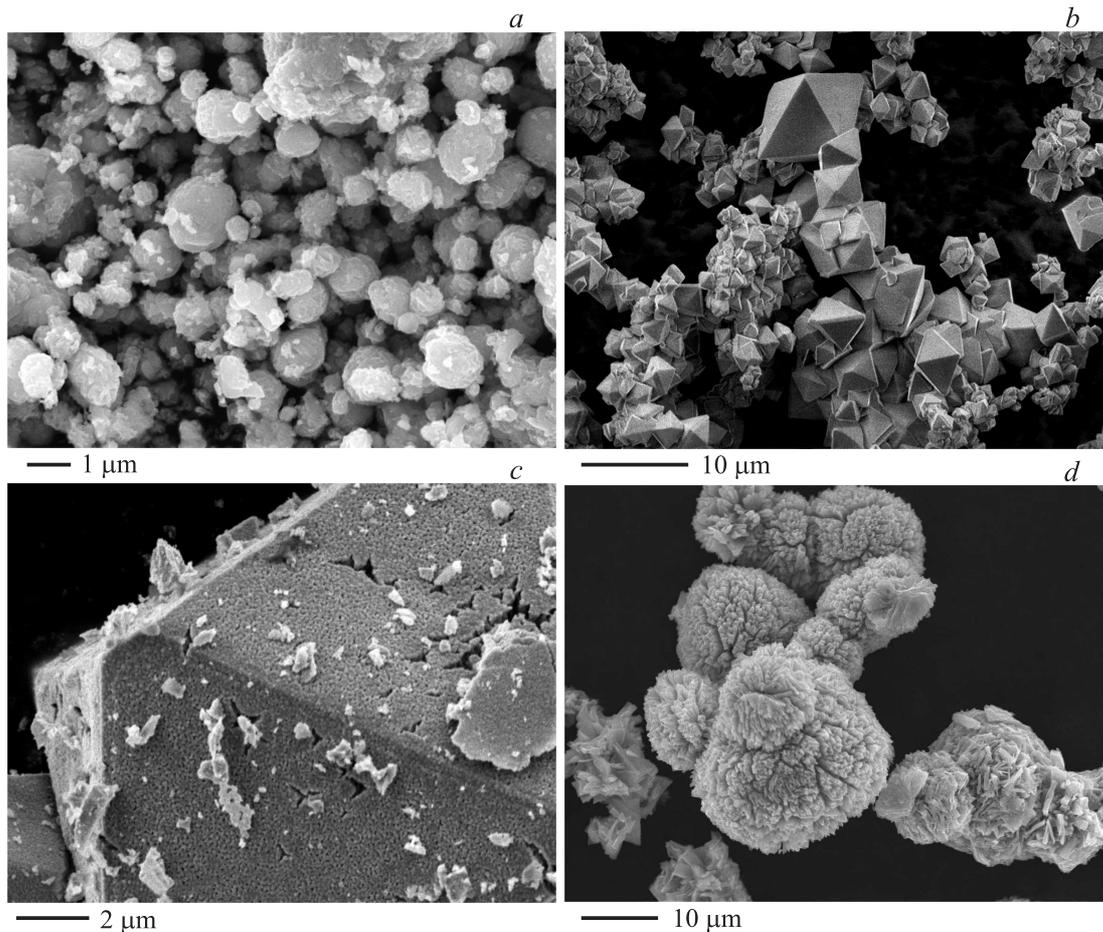
Фазовый анализ продуктов термолиза осуществлялся с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE) в  $CuK_{\alpha 1}$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных PDF-2 (Release 2009). Съемка проводилась в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5$  до  $120^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . В качестве внешнего стандарта использовался поликристаллический кремний ( $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ). Область когерентного рассеяния (ОКР) оценивалась по уравнению Шеррера:  $S = 0.89\lambda/\Delta^* \cos \theta$ , где  $\lambda$  — рентгеновская длина волны,  $\Delta$  — уширение линии на половине высоты,  $\theta$  — угол Брэгга. Поскольку на дифрактограммах не наблюдалось существенной анизотропии уширения пиков, ОКР оценивалась по наиболее интенсивному пику, которому соответствует отражение (101). Морфологические характеристики синтезированных образцов устанавливались методом растровой электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEOL). Спектры ЭПР регистрировались в X-диапазоне при комнатной температуре на стандартном ЭПР-спектрометре CMS-8400 (ADANY). Измерения магнитных свойств выполнялись на СКВИД-магнитометре MPMS XL7 (QUANTUM DESIGN) при комнатной температуре в интервале магнитных полей  $\pm 70$  kOe.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Дифрактограммы образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II, III), полученных при термоллизе этиленгликолята



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , полученных из формиата (I), этиленгликолята (II) и глицеролята цинка-железа (III). Звездочкой отмечена неидентифицированная линия.



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , полученных из формиата (a), этиленгликолята (b, c) и глицеролата цинка-железа (d).

$Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2CH_2O)$  и глицеролата  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2OCHCH_2O)$ , имеют профиль, характерный для ZnO со структурой вюртцита (рис. 1). На дифрактограмме твердого раствора  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I), синтезированного из формиата  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , помимо линий основной фазы ZnO присутствует слабая линия при  $43^\circ$  (рис. 1). Анализ рентгеноструктурных данных PDF-2 (Release 2009) свидетельствует о том, что указанная линия не принадлежит ни одной из известных фаз, существующих в системе Zn–Fe–O. Идентификация данной линии требует дополнительных рентгеноструктурных исследований, в настоящее же время можно лишь утверждать, что полученные образцы  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  не содержат примесных фаз, которые могли бы внести вклад в намагниченность. В табл. 1 приведены кристаллические параметры и области когерентного рассеяния кристаллитов полученных соединений. Из таблицы видно, что минимальной ОКР характеризуется образец, полученный из глицеролата, максимальной — синтезированный из формиата.

Методом растровой электронной микроскопии показано, что морфология частиц твердого раствора  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  зависит от типа прекурсора, из которого

он получен. Образец  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I), синтезированный из формиата, представляет собой неструктурированный поликристалл, состоящий из округлых частиц микронного размера (рис. 2, a). Частицы образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II, III), полученных из этиленгликолята и глицеролата, отличаются иерархическим строением. Частицы  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II) имеют правильную октаэдрическую форму (рис. 2, b). При большем увеличении видно, что поверхность октаэдров не сплошная, а рых-

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики и ОКР образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  со структурой вюртцита (пространственная группа  $P6_3m$ ), полученных из различных прекурсоров: I — формиата, II — этиленгликолята, III — глицеролата цинка-железа

Номер образца	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	ОКР, nm
I	3.252(4)	5.208(3)	73.49
II	3.250(2)	5.207(4)	46.04
III	3.253(6)	5.211(7)	23.44

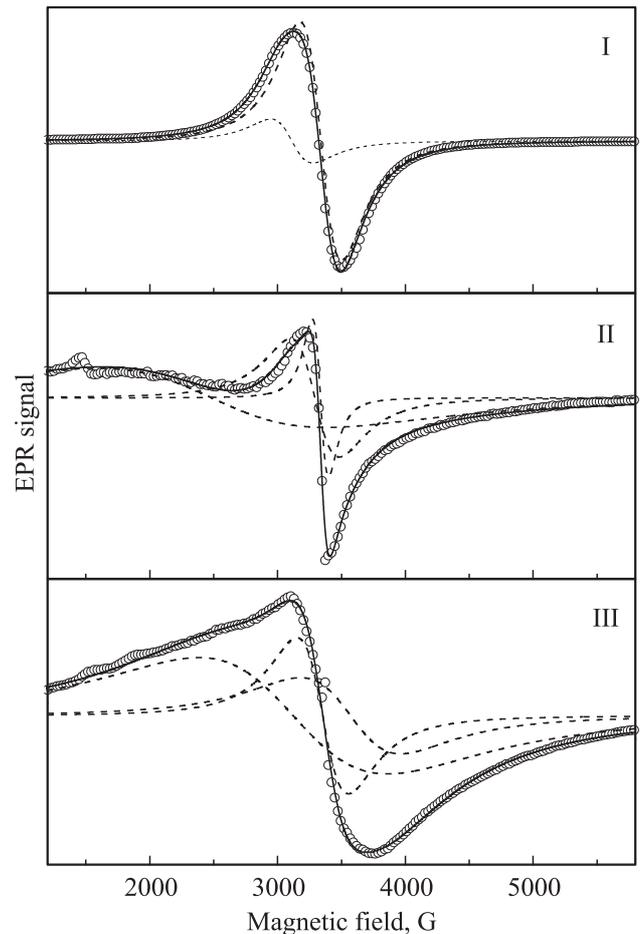
лая, и состоит из более мелких кристаллитов (рис. 2, *c*). Частицы  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (III) выглядят как сферические образования, сложенные из пластинчатых кристаллитов (рис. 2, *d*).

В спектрах ЭПР всех полученных образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  наблюдаются интенсивные линии с максимумом поглощения, соответствующим эффективному значению  $g$ -фактора 2.0 (рис. 3). Величина  $g$ -фактора свидетельствует о том, что железо в структуре  $ZnO$  находится в зарядовом состоянии  $Fe^{3+}$  (электронная конфигурация  $d^5$ ,  $S = 5/2$ ) [23].

Спектры ЭПР всех трех образцов отличаются друг от друга по форме. Спектр  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I) представляет собой одиночную асимметричную линию, близкую по форме к линии Лоренца (рис. 3). Анализ формы линии показывает, что данный сигнал состоит из двух компонент с  $g$ -факторами 2.01 и 2.16. В отличие от случая  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I) линии ЭПР образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II, III), синтезированных из этиленгликоля и глицеролята, имеют более сложную форму. Характерной особенностью спектров этих образцов является уширенное низкополевое крыло. Спектры  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II, III) могут быть представлены как суперпозиция нескольких перекрывающихся линий, ширины  $\Delta H_{pp}$  которых изменяются в пределах 130–1790 Г, а интервал резонансных полей, в котором наблюдаются сигналы, отвечает значениям  $g_{max} \sim 2.7$  и  $g_{min} \sim 1.9$ . Кроме широких линий от  $Fe^{3+}$  в спектрах этих образцов присутствует также узкая ( $\Delta H_{pp} = 7$  Г) симметричная линия с  $g = 2.00$ , принадлежащая однозарядным кислородным вакансиям  $V_O^+$  [24–26].

Сложные по форме сигналы ЭПР, подобные полученным нами в  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , как правило, наблюдаются либо в соединениях с обменными кластерами [27–29], либо в неупорядоченных твердых телах [30]. Появление сложных линий в спектрах систем с обменными кластерами обусловлено многоуровневым характером их основного терма и нетривиальной структурой зеемановских уровней [28,29]. На данном этапе исследования у нас нет оснований утверждать, что железо входит в решетку вюртцита неравномерно и образует кластеры из двух или более атомов. Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что концентрация железа в поверхностных слоях лишь незначительно превышает заданную величину [16]. Содержание железа на поверхности  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , полученного при термоллизе формиата, было оценено приблизительно в 7–8 at.%, в то время как стехиометрически заданное количество составляет 5 at.%

Наиболее вероятной причиной возникновения сложных по форме сигналов ЭПР в спектрах полученных нами образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  представляется локальная структурная неупорядоченность в окружении атомов железа. В предыдущих работах нами было показано, что оксид цинка  $ZnO$ , полученный при термоллизе комплексных соединений с органическими лигандами,

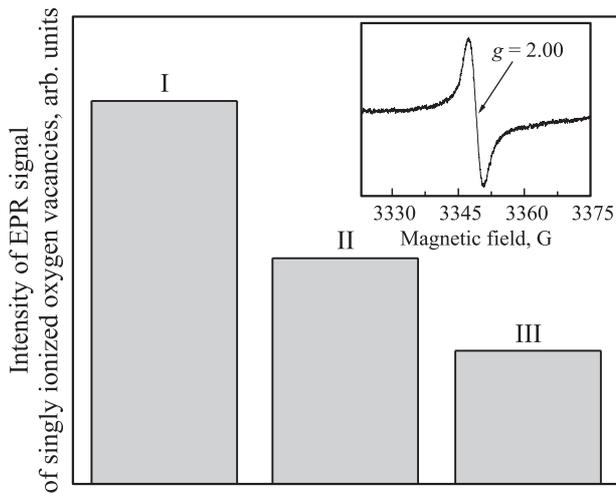


**Рис. 3.** Спектры ЭПР твердых растворов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , полученных из формиата (I), этиленгликолята (II) и глицеролята цинка-железа (III). Точки — экспериментальные спектры, сплошные линии — теоретические спектры, штриховые линии — отдельные компоненты.

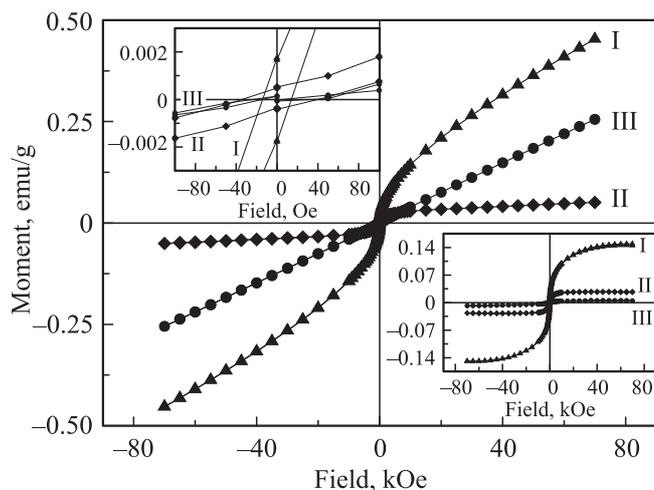
характеризуется высокой степенью дефектности в кислородной подрешетке [24,31]. В спектрах ЭПР синтезированных таким способом образцов присутствовал узкий ( $\Delta H_{pp} = 4.5 \pm 0.2$  Г) симметричный сигнал лоренцевой формы с близким по величине к спиновому значению  $g$ -фактором, равным 2.002. На примере  $ZnO$ , выделенного из формиатогликолята, было установлено, что интенсивность данной линии существенно зависит от температуры и состава газовой среды, при которых производился отжиг, в то время как ширина и положение линии постоянны. На основании этих данных и анализа представленных в литературе сведений [25,26] был сделан вывод о том, что сигнал с  $g = 2.002$  в спектрах ЭПР полученных нами образцов  $ZnO$  связан с дефектами в кислородной подрешетке, а именно с кислородными вакансиями  $V_O^+$ . Среди образцов недопированного  $ZnO$ , полученных по представленным в настоящей работе методикам, наибольшим количеством вакансий  $V_O^+$  характеризуется образец  $ZnO$  (I), синтезированный из

формиата. В ряду образцов ZnO (I)–ZnO (II)–ZnO (III) концентрация таких дефектов уменьшается (рис. 4).

Наличие большого количества структурных дефектов вблизи парамагнитного центра Fe<sup>3+</sup>, помещенного в решетку ZnO, может вызывать деформацию его ближайшего окружения и, как следствие, приводить к изменению направлений его главных осей. С другой стороны, под влиянием локальных электрических полей, обусловленных этими дефектами, происходит сдвиг спиновых уровней парамагнитного центра и, следовательно, значений резонансной магнитной индукции.



**Рис. 4.** Зависимость относительной интенсивности линии, принадлежащей однозарядным кислородным вакансиям V<sub>O</sub><sup>+</sup>, в спектрах ЭПР чистого ZnO от типа прекурсора. I — формиат, II — этиленгликолят, III — глицеролат цинка. На вставке — линия с g = 2.00 в спектре ЭПР ZnO (II).



**Рис. 5.** Кривые намагничивания образцов Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O, полученных из формиата (I), этиленгликолята (II) и глицеролата цинка-железа (III), при T = 300 К. На вставках показаны наличие гистерезиса во всех образцах в области малых полей (верхняя вставка) и кривые намагничивания после вычета парамагнитной составляющей (нижняя вставка).

**Таблица 2.** Значения намагниченности насыщения M<sub>S</sub> и коэрцитивной силы H<sub>C</sub> образцов Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O, полученных из различных прекурсоров: I — формиата, II — этиленгликолята, III — глицеролата цинка-железа

Номер образца	M <sub>S</sub> , 10 <sup>-3</sup> emu/g	M <sub>S</sub> , 10 <sup>-3</sup> μ <sub>B</sub> /atom Fe	H <sub>C</sub> , Oe
I	140	59	15
II	27	11	35
III	5	2	50

Таким образом, случайные деформации окружения центра становятся причиной возникновения распределения параметров спин-гамильтониана [30]. По мере возрастания концентрации дефектов ширины распределений увеличиваются, причем, как показывают результаты моделирования экспериментальных спектров, увеличение ширины распределения спектроскопических параметров в общем случае не сводится к уширению линии ЭПР, а может, напротив, приводить к кажущемуся сужению [30].

Наиболее узкий сигнал зарегистрирован в спектре твердого раствора Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (I), синтезированного из формиата. При переходе к образцам Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (II, III) линии становятся шире и приобретают более асимметричную форму. По-видимому, наблюдаемое изменение форм спектров связано с изменением локальной симметрии центров Fe<sup>3+</sup> за счет наличия собственных дефектов. Учитывая, что использование формиатогликолята и глицеролата цинка в качестве прекурсоров для синтеза ZnO приводит к образованию менее кислород-дефицитных продуктов, можно утверждать, что в ближайшем окружении Fe<sup>3+</sup> в образцах Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (II, III) присутствует меньшее количество дефектов V<sub>O</sub><sup>+</sup>, чем в образце Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (I), полученном из формиата.

На рис. 5 представлены кривые намагничивания Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O при T = 300 К. Видно, что вид кривых и величины намагниченности для всех образцов существенно различаются. В намагниченности всех образцов наблюдаются петли гистерезиса (вставка на рис. 5), что свидетельствует о наличии в них сильных ферромагнитных взаимодействий. Наряду с ферромагнитной составляющей в намагниченности всех образцов присутствует также и парамагнитная компонента. Для сравнения ферромагнитных характеристик исследованных образцов Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O мы вычли парамагнитную составляющую намагниченности из результирующих кривых. Для всех исследованных образцов Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O определены значения намагниченности насыщения M<sub>S</sub> и коэрцитивной силы H<sub>C</sub> (табл. 2). Значения M<sub>S</sub> приведены как в единицах emu/g, так и в единицах магнетона Бора на один атом железа (μ<sub>B</sub>/atom Fe), в предположении, что основной вклад в намагниченность вносят именно атомы железа. Из табл. 2 видно, что значения намагниченности насыщения M<sub>S</sub> убывают в ряду Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (I)–Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (II)–Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O (III):

$M_S = 140 \cdot 10^{-3}$  emu/g ( $59 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{atom Fe}$ ) для образца I,  $M_S = 27 \cdot 10^{-3}$  emu/g ( $11 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{atom Fe}$ ) для образца II и  $M_S = 5 \cdot 10^{-3}$  emu/g ( $2 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{atom Fe}$ ) для образца III, т.е. при одинаковом содержании железа величина намагниченности насыщения изменяется почти в 30 раз при переходе от  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I) к  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (III). Это свидетельствует об уменьшении степени ферромагнитного упорядочения и хорошо коррелирует с данными ЭПР: с уменьшением концентрации собственных дефектов степень магнитного упорядочения понижается.

#### 4. Заключение

Прекурсорными методами с использованием смешанных формиата, этиленгликолята и глицеролата цинка и железа осуществлен синтез образцов твердого раствора  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  с различной морфологией частиц. Методом ЭПР уточнено зарядовое состояние железа. Установлено, что железо в данных объектах находится в виде  $Fe^{3+}$ . Анализ формы линии показывает, что локальная симметрия этих центров в значительной степени зависит от способа получения образца и определяется степенью собственной разупорядоченности  $ZnO$ . Результаты исследований намагниченности показали, что при постоянной концентрации железа в  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  магнитные свойства данных объектов различны. Намагниченность всех образцов характеризуется ферромагнитной и парамагнитной составляющими. Однако с ростом концентрации кислородных вакансий  $V_O^+$  в  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  вклад ферромагнитной компоненты в суммарную намагниченность возрастает. Таким образом, в ходе работы выявлена выраженная зависимость между степенью собственной дефектности твердого раствора  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  и степенью ферромагнитного упорядочения.

#### Список литературы

- [1] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.
- [2] X.X. Wei, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, B. He, F. Pan. *J. Phys.: Condens. Matter*. **18**, 7471 (2006).
- [3] M.S. Park, B.I. Min. *Phys. Rev. B* **68**, 224436 (2003).
- [4] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D.K. Avasthi, D. Kabiraj, J.C. Pivin. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 3347 (2008).
- [5] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 4001 (2009).
- [6] R.P. Borges, J.V. Pinto, R.C. da Silva, A.P. Gonçalves, M.M. Cruz, M. Godinho. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e191 (2007).
- [7] S. Ghoshal, P.S. Anil Kumar. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, L93 (2008).
- [8] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner. *J. Appl. Phys.* **93**, 1, 1 (2003).
- [9] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey. *J. Phys.: Condens. Matter*. **15**, R1583 (2003).
- [10] R. Janisch, P. Gopal, N.A. Spaldin. *J. Phys.: Condens. Matter*. **17**, R657 (2005).
- [11] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner. *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59 (2004).
- [12] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng. *Mater. Sci. Eng. R* **62**, 1 (2008).
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287**, 1019 (2000).
- [14] S. Mal, J. Narayan, S. Nori, J.T. Prater, D. Kumar. *Solid State Commun.* **150**, 1660 (2010).
- [15] R. Escudero, R. Escamilla. *Solid State Commun.* **151**, 97 (2011).
- [16] В.Н. Красильников, Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник, В.В. Марченков, О.И. Гырдазова, И.В. Бакланова, М.В. Кузнецов, Н.В. Вебер. *ФТТ* **57**, 1064 (2015).
- [17] V.N. Krasilnikov, T.V. Dyachkova, O.I. Gyrdasova, A.P. Tyutyunnik, V.V. Marchenkov, H.W. Weber. *Mater. Chem. Phys.* **162**, 1 (2015).
- [18] G.Y. Ahn, S.I. Park, C.S. Kim. *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, e329 (2006).
- [19] A. Samariya, R.K. Sighal, S. Kumar, Y.T. Xing, M. Alzamora, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, E.B. Saitovitch. *Mater. Chem. Phys.* **123**, 678 (2010).
- [20] X. Yu, D. Meng, C. Liu, K. Xu, J. Chen, Y. Wang. *Solid State Sci.* **13**, 388 (2011).
- [21] О.И. Гырдазова, В.Н. Красильников, Е.В. Шалаева, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.Г. Бамбуров. *ДАН* **434**, 1, 56 (2010).
- [22] В.Н. Красильников, О.И. Гырдазова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. *ЖНХ* **56**, 2, 179 (2011).
- [23] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс. Физматгиз, М.* (1961). 368 с.
- [24] М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдазова, Е.В. Заболоцкая, Е.В. Шалаева, Р.Ф. Самигуллина. *Теорет. и эксперим. химия* **48**, 139 (2012).
- [25] A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*. **76**, 165202 (2007).
- [26] L.S. Vlasenko. *Appl. Magn. Reson.* **39**, 103 (2010).
- [27] Ю.В. Яблоков, В.К. Воронкова, Л.В. Мосина. *Парамагнитный резонанс обменных кластеров. Наука, М.* (1988). 181 с.
- [28] Б.С. Цукерблат, М.П. Чобану. *ФТТ* **18**, 2114 (1976).
- [29] Ю.В. Яблоков, В.А. Гапоненко, А.В. Аблов, Т.Н. Жихарев. *ФТТ* **15**, 337 (1973).
- [30] Я.Г. Клява. *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Зинатне, Рига* (1988). 320 с.
- [31] М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдазова, Е.В. Шалаева, И.В. Бакланова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. *ФТТ* **55**, 2340 (2013).