

03

Исследование электрических и термоэлектрических свойств сульфидов $Tm_xMn_{1-x}S$

© С.С. Аплеснин^{1,2}, О.Б. Романова^{1,2}, А.И. Галяс³, В.В. Соколов⁴

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

⁴ Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Проведены синтез и исследование структурных, электрических и термоэлектрических свойств соединений с переменной валентностью $Tm_xMn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.15$) в области температур 80–1100 К. Определены области существования твердых растворов сульфидов $Tm_xMn_{1-x}S$ с ГЦК-решеткой типа NaCl. Установлен рост сопротивления при замещении катионов марганца ионами тулия, а также более резкое увеличение постоянной решетки по сравнению с соответствующим закону Вегарда. Исследование температурных зависимостей коэффициента термоэдс позволило обнаружить сохранение знака носителей тока до 500 К для всех концентраций замещения и смену типа носителя заряда с дырочного на электронный с изменением температуры. Экспериментальные данные объясняются в рамках экситонной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-42-04099 р_сибирь_a) и государственного задания № 114090470016.

1. Введение

Соединения, содержащие химические редкоземельные элементы с переменной валентностью, такие как Sm, Yb, Ce, Eu, Tm, обладают рядом уникальных свойств. При изменении внешних условий (температуры, давления, состава) в них часто происходят фазовые переходы, имеющие чисто электронную природу и связанные с изменением заполнения $4f$ -электронных уровней [1]. Одновременно меняются и магнитные свойства [2] (исчезают локализованные магнитные моменты), т. е. переходы являются переходами типа магнитное–немагнитное состояние [3]. В сульфидах марганца, допированных ионами самария [4] и гадолиния [5], наблюдаются смена типа проводимости от полупроводникового к металлическому и значительная величина магнитосопротивления (порядка 100%) в парамагнитной области при комнатных температурах и выше [6].

Сульфид тулия имеет кубическую кристаллическую структуру с параметром решетки 5.412 Å. Для этого соединения характерен металлический тип проводимости при $T > 100$ К с концентрацией электронов примерно 10^{22} cm^{-3} и величиной удельного сопротивления порядка $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре [7]. Тулий, электронная конфигурация $4f$ -оболочки которого близка к заполненной и неустойчива, может вступать в соединения с другими элементами, находится в состоянии Tm^{2+} ($4f^{13}$, терм ${}^2F_{7/2}$) и Tm^{3+} ($4f^{12}$, терм 3H_6). В TmS ион тулия находится в трехвалентном состоянии с запол-

нением $4f$ -уровня $n_f = 0.65$ и разницей энергий между двухвалентным и трехвалентным состояниями 0.3 eV [8]. Близость энергий разновалентных состояний тулия приводит к тому, что TmS обнаруживает Кондо-эффект, при котором зонные электроны группируются вокруг ионов тулия, экранируя его магнитный момент [9]. Под действием давления „квазилокализованные“ состояния расширяются и переходят в зону проводимости, что проявляется в виде перехода в обычное металлическое состояние. Это подтверждается барической зависимостью термоэдс тулия, которая уменьшается под давлением до 20 GPa, а при более высоких давлениях перестает меняться [10].

Известно, что в соединениях типа $Re^{3+}X$ на фоне плавного изменения параметров решетки (лантаноидное сжатие) халькогениды европия, самария, иттербия и в меньшей степени тулия имеют аномально большое межатомное расстояние. Объясняется это именно тем, что в них ионы редкоземельного металла находятся в состоянии Re^{2+} (или близком к нему); соответствующий ион имеет больший ионный радиус, что и проявляется в увеличении параметра решетки. Основные аномальные свойства этих состояний связаны с расположением f -уровня вблизи уровня Ферми E_F , а именно с наличием узкого резонансного уровня непосредственно на поверхности Ферми. Электронный фазовый переход наблюдается и в халькогенидах тулия, где двухвалентное состояние менее устойчиво. При нормальном давлении тулий двухвалентен в TmTe, трехвалентен в TmS [11]

и имеет переменную валентность в TmSe . При этом валентность как в TmTe , так и в TmSe меняется при воздействии давления. Соединения Tm_xS обнаруживают свойства, типичные для таких кондовских систем, как соединения с переменной валентностью, или Кондо-решетки [11]. В частности, эффект Холла в Tm_xS имеет аномальный характер, константа Холла с понижением температуры растет, достигая величин, много больших, чем в нормальных металлах [12] в результате рассеяния электронов проводимости на ионах с локализованным магнитным моментом.

Валентный переход в соединениях с переменной валентностью, согласно теоретическим расчетам [13], связан с гибридизацией волновых функций $4f$ - и $5d$ -состояний. Эволюция перехода возможна по двум сценариям, первый связан с образованием экситонов, дырка на $4f$ -уровне, электрон локализован в окрестности дырки. Согласно второй модели, электрон переходит в d -зону и формируется тяжелофермионный металл. Косвенным подтверждением экситонного состояния являются эксперименты на SmS и TmSe при приложении давления [14]. С ростом давления $4f$ -уровень пересекает дно зоны проводимости, что сопровождается изменением объема при постоянной величине сопротивления. Дальнейшее увеличение давления приводит к резкому изменению сопротивления. Радиус ионов марганца значительно меньше ионного радиуса тулия, и величина гибридизации $3d$ – $4f$ -ионов Mn – Tm также меньше, чем в случае $5d$ – $4f$ -ионов Tm – Tm . Поэтому при замещении марганца тулием возможно образование экситонов на границе раздела кластеров ионов тулия в матрице сульфида марганца.

Моносульфид α - MnS является антиферромагнетиком второго типа с температурой Нееля $T_N = 150$ К, обладает гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа NaCl [15,16]. Моносульфид марганца — полупроводник p -типа с малой подвижностью дырок в узких (~ 0.5 eV) $3d$ -зонах, концентрацией носителей заряда $n \sim 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ и энергией активации проводимости в парамагнитном состоянии $E_a \sim 0.3$ eV [17]. Проводимость, обусловленная электронами, лежащими ниже уровня Ферми в t_{2g} - и e_g -зонах, имеет дырочный характер, что подтверждается измерениями термоэдс и эффекта Холла [18–20].

Соединения TmS и MnS имеют одинаковую кристаллическую решетку типа NaCl , и область гомогенности твердых растворов $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ составляет 20%. В ГЦК-решетке критическая концентрация протекания магнитных редкоземельных ионов составляет $x_c = 2/z = 2/12 = 0.17$, здесь z — число ближайших соседей. С ростом концентрации замещения марганца ионами тулия в окрестности критической концентрации возможно резкое уменьшение сопротивления и смена типа носителей тока (с дырочного на электронный), если электроны с $4f$ -уровня перейдут в $3d$ -зону. В противоположном случае при образовании экситонов на границе Mn – Tm сопротивление будет расти. Справедливость

выбора механизма электронного перехода в соединениях $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ подтверждается температурными измерениями сопротивления и коэффициента термоэдс.

2. Результаты эксперимента

Синтез образцов $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ подробно описан в работе [19]. Кратко остановимся на особенностях синтеза рассмотренной системы $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Шихта для плавления и кристаллизации расплава готовилась тщательным смешением рассчитанных количеств поликристаллического сульфида марганца, приготовленного сульфидированием диоксида марганца марки осч, и поликристаллического моносульфида тулия, полученного при взаимодействии гидрида лития с полуторным сульфидом тулия, для составов с концентрацией тулия 0.01 и 0.1 атомной доли по катиону. Для составов с концентрацией тулия $x = 0.15, 0.10, 0.05, 0.01$ использовался порошок из кристаллов стехиометрического полуторного сульфида тулия. Кристаллизация проводилась от температур порядка 1600°C . Возгона не наблюдали, поэтому состав кристаллов от закладки не отличается. Полнота сульфидирования контролировалась методом рентгенофазового анализа и весовым методом.

Рентгеноструктурный анализ сульфидов $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0.01 \leq x \leq 0.15$) проводился на установке DRON-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при температуре 300 К после их получения и измерений транспортных свойств. Рентгенограммы, полученные после проведенных измерений, свидетельствуют о том, что все исследованные вещества обладают устойчивым кристаллическим состоянием до температур порядка 1100 К. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированные соединения являются однофазными и обладают ГЦК-структурой типа NaCl , типичной для моносульфида марганца. С увеличением степени катионного замещения x параметр элементарной ячейки a линейно увеличивается, что свидетельствует об образовании твердых растворов $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (рис. 1).

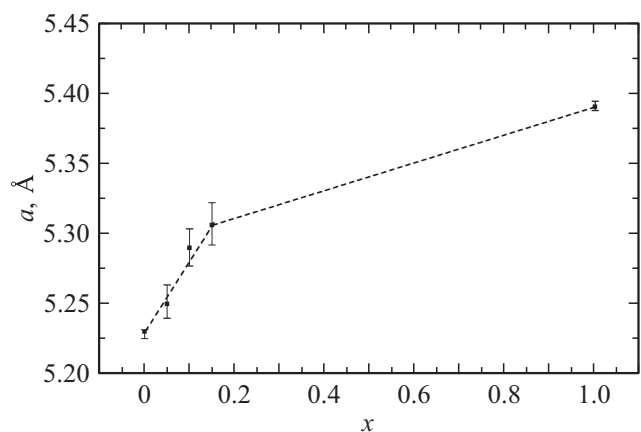


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра кристаллической решетки a твердых растворов $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

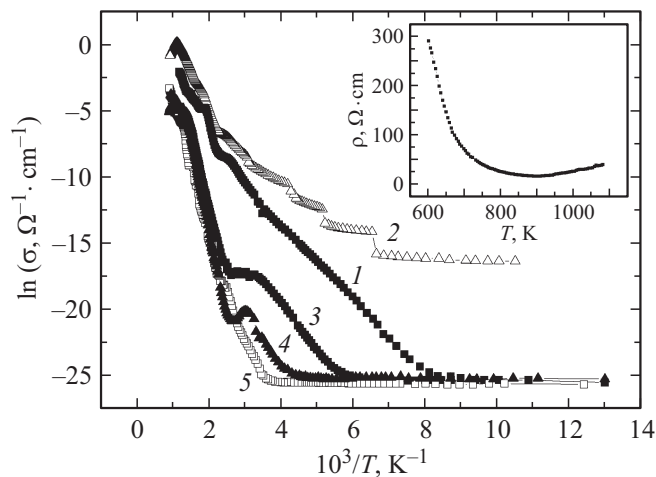


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности для образцов системы $Tm_xMn_{1-x}S$ с концентрацией $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.15 (5). На вставке — температурная зависимость удельного электросопротивления в области высоких температур для состава с $x = 0.01$.

Увеличение постоянной решетки по сравнению с линейным ростом согласно закону Вегарда, возможно, связано с локализацией электронов на границе раздела ионов $Mn-Tm$ и со слабой гибридизацией $4f-3d$ -орбиталей, которая описывается экспоненциальной зависимостью от расстояния.

Измерения удельного электросопротивления и коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ проведены в интервале температур 80–1100 К двухзондовым методом на установке, устройство и принцип работы которой описаны в [21]. Установка позволяет проводить измерения электросопротивления и термоэдс при заданном градиенте температуры в непрерывном режиме без переустановки образца.

На рис. 2 представлена электропроводность твердых растворов $Tm_xMn_{1-x}S$. Ход зависимостей $\ln \sigma(10^3/T)$ характерен для веществ с полупроводниковой проводимостью. В области низких температур для состава с $x = 0.01$ температурную зависимость проводимости можно представить в виде трех ступенек, наблюдавшихся при $T = 151, 188$ и 240 К. Следует отметить, что незначительный рост проводимости в окрестности температуры Нееля наблюдается и для состава с $x = 0.05$ при $T = 135$ К и для $x = 0.1$ при $T = 132$ К. Для этих составов также обнаружены небольшие максимумы на зависимости $\sigma(T)$ при 92 К для $x = 0.05$ и при 102 и 180 К для $x = 0.1$. Для $x = 0.15$ также можно выделить скачки в проводимости в пределах 3–6% при температурах $T = 112, 170, 192$ К. Резкий рост проводимости наблюдается при температурах $T = 170$ К для $x = 0.05$, $T = 215$ К для $x = 0.1$ и $T = 270$ К для $x = 0.15$. По тангенсу угла наклона линейной части зависимости $\lg \rho(1/T)$ в интервале $180 < T < 320$ К определена энергия активации, которая возрастает от

0.2 eV для состава с $x = 0.05$ до 0.4 eV для $x = 0.1$. В интервале температур 320–420 К, как видно из зависимости $\ln \sigma(10^3/T)$, проводимость практически не зависит от температуры для концентраций $x = 0.05, 0.1$, и ее поведение характерно для примесных полупроводников. Выше температуры 500 К энергия активации увеличивается до 1.03 eV для $x = 0.05$ и до 1.1 eV для $x = 0.1$.

Для образца $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ малое допирование ионами тулия приводит к увеличению проводимости и появлению скачков на температурной зависимости $\ln \sigma(10^3/T)$. На температурной зависимости сопротивления (вставка на рис. 2) для этого состава наблюдается минимум при $T = 880$ К и рост сопротивления при возрастании температуры до 1100 К. Для $x = 0.05$ в области высоких температур зависимость $\sigma(T)$ имеет минимум при $T = 790$ К и максимум при $T = 880$ К, а для $x = 0.1$ наблюдается минимум при $T = 790$ К и небольшой максимум при $T = 820$ К. Наличие максимумов на температурной зависимости проводимости в высокотемпературной области может быть обусловлено рассеянием электронов на $4f$ -уровне. Для всех исследуемых образцов

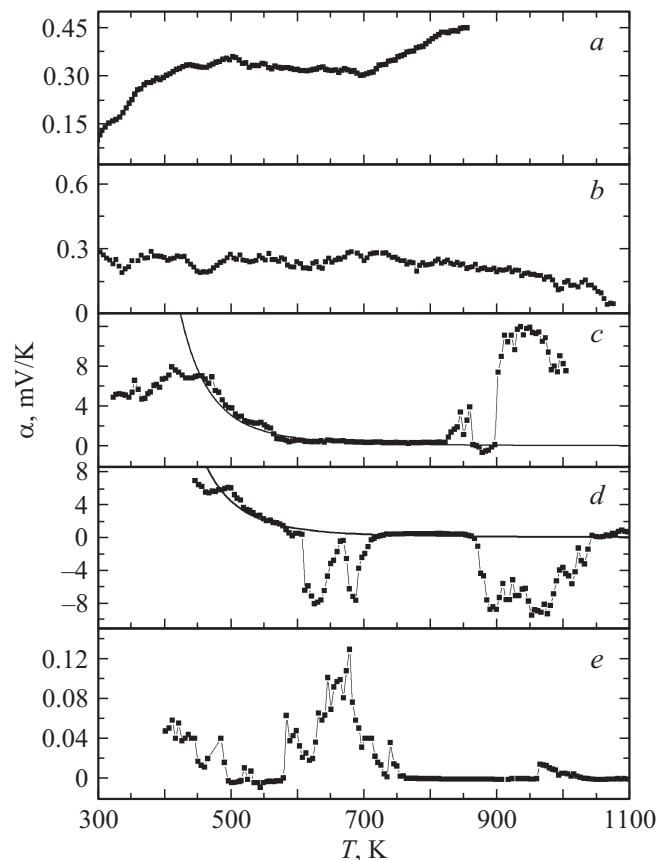


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоэдс для образцов систем $Tm_xMn_{1-x}S$ с концентрацией $x = 0$ (a), 0.01 (b), 0.05 (c), 0.1 (d), 0.15 (e). Для состава $x = 0.05$ (c) и 0.1 (d) в области температур 450–600 К коэффициент термоэдс описывается концентрацией пар $\alpha \sim N_{ex} \exp(-E_{ex}/k_B T)$, где $E_{ex} = 0.3$ eV и представлен сплошной линией.

характерно высокоомное состояние даже при комнатной температуре (по сравнению с электросопротивлением, наблюдаемым в моносульфиде марганца [22]). С ростом концентрации замещения редкоземельного металла в решетке MnS величина электросопротивления растет (от $200 \text{ k}\Omega$ для $x = 0.01$ до $280 \text{ G}\Omega$ для $x = 0.15$).

Знак носителей тока определялся исходя из температурной зависимости коэффициента термоэдс α , измеренной в интервале температур $300\text{--}1100 \text{ K}$ для твердых растворов $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с концентрацией $0 \leq x \leq 0.15$ (рис. 3). Коэффициент α по абсолютной величине уменьшается с увеличением содержания тулия в твердых растворах $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ коэффициент термоэдс во всем диапазоне измеряемых температур имеет положительный знак и указывает на дырочный тип проводимости (рис. 3, *b*). Термоэдс обнаруживает два максимума для состава с $x = 0.05$ при $T = 400$ и 840 K (рис. 3, *c*). В $\text{Tm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ коэффициент термоэдс уменьшается при нагревании, а в интервалах температур $500\text{--}600$ и $870\text{--}1040 \text{ K}$ меняет знак (рис. 3, *d*). В соединении с концентрацией $x = 0.15$ вблизи порога протекания знак α отрицательный при $T > 500 \text{ K}$, за исключением интервала $580 < T < 750 \text{ K}$ (рис. 3, *e*). Это указывает на преимущественно электронный тип проводимости. Подобное поведение наблюдалось в соединениях $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Yb}$) [1,20].

3. Обсуждение результатов

Механизм возникновения термоэдс в полупроводниках в парамагнитной области обусловлен увлечением электронов фононами. Взаимодействие дырок с длинноволновыми акустическими фононами приводит к степенной зависимости $\alpha(T) \sim T^{-3.5}$ [23], которая проявляется в полупроводниках в области низких температур ($50\text{--}100 \text{ K}$). Взаимодействие дырок с оптическими фононами существенно при более высоких температурах, а при $k_B T < \hbar\omega_0/4$ число таких фононов в спектре колебаний экспоненциально падает $n_{\text{ph}} \sim \exp(-\hbar\omega_0/k_B T)$. Время релаксации носителя заряда на оптической моде обратно пропорционально числу фононов $\tau \sim 1/n_{\text{ph}}$, поэтому можно ожидать для термоэдс экспоненциальную зависимость $\alpha(T) = A \exp(\hbar\omega_0/k_B T)$ [24]. Для составов с $x = 0.05, 0.1$ экспериментальные данные не описываются этой зависимостью. Другой механизм связан с носителями тока: электронами или дырками.

Градиент температуры приводит к возникновению диффузионного тока электронов с плотностью тока $j = Dq|dn/dl| = Dq|dn/dT|(1/l)(dl/dT)l = Dq|dn/dT|(1/\beta)$, где D — коэффициент диффузии электронов, q — заряд электрона, l — длина образца, β — коэффициент теплового расширения образца. Разность потенциалов в замкнутой цепи при наличии градиента температур представим в виде $U = El = j\beta l = I^2 \rho q D |dn/dT| (1/\beta)$. В наших образцах электросопротивление определяется в основном кон-

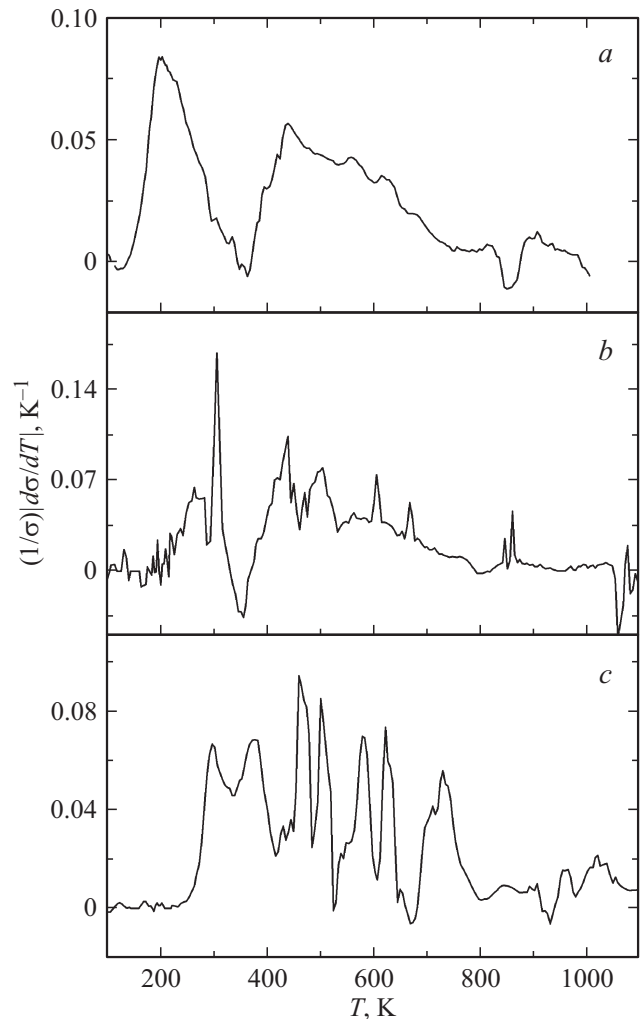


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения проводимости $(1/\sigma)|d\sigma/dT|$ для составов $x = 0.05$ (*a*), 0.1 (*b*), 0.15 (*c*).

центрацией носителей тока $\rho \sim 1/n$, и величина термоэдс $\alpha \sim (1/n)|dn/dT| = (1/\sigma)|d\sigma/dT|$. Относительное изменение проводимости с температурой $(1/\sigma)|d\sigma/dT|$ представлено на рис. 4, температуры максимумов совпадают с температурами экстремумов термоэдс, за исключением высоких температур $T > 900 \text{ K}$. Это отличие предположительно возникает в результате того, что проводимость обусловлена изменением концентрации носителей тока. В области высоких температур проводимость меняется в пределах $5\text{--}20\%$, это обусловлено рассеянием носителей тока на электронах, локализованных на $4f$ -уровне. Скачки в температурном поведении электросопротивления и термоэдс можно объяснить в модели связанных электронно-дырочных пар. Замещение марганца тулием формирует избыточный электронный заряд, который компенсируется расположением ионов серы в междоузлиях. Анализ химического состава элементов с помощью электронного микроскопа на локальном участке в несколько микрометров указывает на

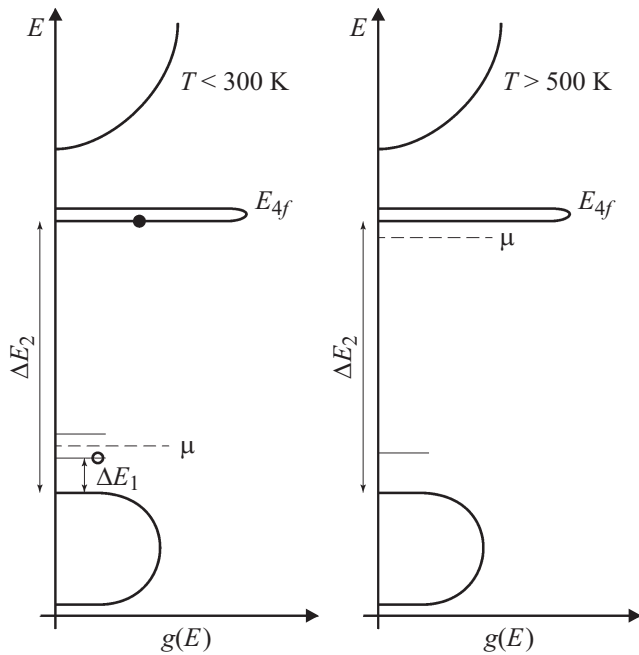


Рис. 5. Электронная структура образцов системы $Tm_xMn_{1-x}S$. По оси ординат отложена энергия, по оси абсцисс — плотность электронных состояний $g(E)$. E_{4f} — энергия $4f$ -уровня, μ — химический потенциал, ΔE_1 — разность энергий между акцепторным уровнем и потолком валентной зоны, ΔE_2 — разность энергий между донорным уровнем (расщепленным кристаллическим полем — тонкие линии) и потолком валентной зоны. Темный кружок — электрон, светлый — дырка.

избыток серы на 0.035 atom/mol для состава с $x = 0.1$ и 0.045 atom/mol для $x = 0.15$. В твердом растворе $Tm_xMn_{1-x}S$ образуется химическое фазовое расслоение, на поверхности кластеров ионов тулия формируются избыточные ионы серы с дырочным типом проводимости, т.е. возникает электронно-дырочный переход. Для объяснения кинетических свойств твердых растворов $Tm_xMn_{1-x}S$ рассмотрим электронную структуру, изображенную на рис. 5, где представлены положения химического потенциала μ относительно валентной зоны и зоны проводимости, а также положение E_{4f} — донорного (примесного) уровня, соответствующего $4f$ -электронам тулия, расположенным ниже дна зоны проводимости. На рисунке показаны также ΔE_1 — разность энергий между акцепторным уровнем и потолком валентной зоны, ΔE_2 — разность энергий между донорным уровнем и потолком валентной зоны. В междоузлиях находятся атомы серы, которые можно интерпретировать как акцепторы с уровнем энергии вблизи потолка валентной зоны. В сульфиде марганца постоянная решетка имеет излом при $T = 166$ К, сопровождающийся скачком удельной электропроводности для плоскости (111) и уменьшением энергии активации от 0.2 до 0.02 eV [25]. Ниже температуры Нееля при $T = 125$ К наблюдается ромбоэдрическое искажение [22]. Замещение марганца тулием смещает температуры структурных деформа-

ций решетки, расщепляет акцепторные уровни, соответственно меняется величина проводимости по акцепторным уровням. С повышением температуры преобладают переходы электронов из валентной зоны на акцепторный уровень при $T > 160$ –200 К, что приводит к росту проводимости в валентной зоне. Выше температуры 300 К наступает насыщение (заполнение) примесных состояний, и проводимость практически не зависит от температуры. Дальнейшее нагревание индуцирует рекомбинацию электронно-дырочных пар и смещение химического потенциала к $4f$ -уровню энергии. Аннигиляция пар приводит к выравниванию потенциалов на границе раздела Tm – Mn , и если энергию взаимодействия электрона с дыркой обозначить E_{ex} , то температурная зависимость коэффициента термоэдс в интервале 450–600 К хорошо описывается концентрацией электронно-дырочных пар $\alpha \sim N_{ex} = \exp(-E_{ex}/k_B T)$ с энергией $E_{ex} = 0.3$ eV. Эта зависимость изображена на рис. 3 сплошной линией. Минимумы на кривой температурной зависимости электросопротивления и экстремумы в случае термоэдс при $T > 900$ К обусловлены пересечением уровня химического потенциала и $4f$ -уровня.

4. Заключение

Синтезированы новые антиферромагнитные полупроводниковые сульфидные соединения с переменной валентностью $Tm_xMn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.15$), обладающие ГЦК-решеткой типа NaCl. Обнаружено увеличение электросопротивления при замещении марганца ионами тулия с переменной валентностью. Найдено две области температур, в которых энергия активации $Tm_xMn_{1-x}S$ различается в несколько раз. В высокотемпературной области обнаружены минимум на температурной зависимости электросопротивления и экстремальные значения коэффициента термоэдс для всех составов, кроме $x = 0.15$. Тип носителей тока меняется с дырочного на электронный для составов с $x \geq 0.1$ в некоторой области концентраций. В твердых растворах $Tm_xMn_{1-x}S$ с концентрациями замещения $x \geq 0.1$ обнаружено уменьшение величины термоэдс по сравнению с термоэдс сульфида марганца. Механизм термоэдс связан с носителями тока, и температуры аномалий в электросопротивлении и термоэдс совпадают. Предложена модель связанных электронно-дырочных состояний с энергией диссоциации при некоторой температуре, которая на качественном уровне объясняет экспериментальные результаты.

Список литературы

- [1] С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, А.М. Харьков, А.И. Галяс. ФТТ **57**, 872 (2015).
- [2] S.S. Aplesnin, A.M. Harkov, E.V. Eremin, O.B. Romanova, D.A. Balalev, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. IEEE Trans. Magn. **47**, 4413 (2011).
- [3] Д.И. Хомский. УФН **129**, 443 (1979).

- [4] S. Aplesnin, O. Romanova, A. Harkov, D. Balaev, M. Gorev, A. Vorotinov, V. Sokolov, A. Pichugin. *Phys. Status Solidi B* **249**, 812 (2012).
- [5] O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin, D.A. Velikanov, D.A. Balaev, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich. *Solid State Commun.* **150**, 602 (2010).
- [6] С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников. *Письма в ЖЭТФ* **100**, 104 (2014).
- [7] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [8] P. Strange, A. Svane, W.M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter. *Letters to nature* **399**, 756 (1999).
- [9] J. Derr, G. Kneel, B. Sake, M.-A. Méasson, J. Flouquet. *J. Phys.: Condens Matter* **18**, 2089 (2006).
- [10] М.Н. Абдусалямова, П.А. Алексеев, Е.С. Клементьев, Е.В. Нефедова, В.И. Нижанковский. *ФТТ* **36**, 145 (1994).
- [11] Б.М. Буттаев, А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, М.В. Романова, В.В. Романов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *ФТТ* **32**, 2354 (1990).
- [12] Б.М. Буттаев, А.В. Голубков, А.В. Гольцев, И.А. Смирнов. *ФТТ* **33**, 3606 (1991).
- [13] K.A. Kikoin, A.S. Mishchenko. *ЖЭТФ* **104**, 5, 3810 (1993).
- [14] O.B. Tsiok, L.G. Khvostantsev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov, V.V. Brazhkin. *Phys. Rev. B* **90**, 165 141 (2014).
- [15] Д. Воган, Дж. Крейг. *Химия сульфидных материалов*. Мир, М. (1981). 575 с.
- [16] Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **33**, 406 (1991).
- [17] S.J. Youn, V.I. Min, A.J. Freeman. *Phys. Status Solidi B* **241**, 1411 (2004).
- [18] Дж. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь*. *Металлургия*, М. (1968). 325 с.
- [19] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **51**, 661 (2009).
- [20] А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. *ФТТ* **52**, 639 (2010).
- [21] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. *ФТТ* **50**, 1754 (2008).
- [22] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина. *ФТТ* **46**, 2000 (2004).
- [23] F.J. Blatt. *Physics of electronic conduction in solid*. McGraw Hill Book Company, N.Y. (1968). 472 p.
- [24] С.С. Аплеснин, Л.В. Удод, М.Н. Ситников, Д.А. Великанов, М.В. Горев, М.С. Молокеев, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **54**, 1882 (2012).
- [25] L.I. Ryabinkina, S.S. Aplesnin, G.A. Petrakovskii, G.M. Abramova, N.I. Kiselev, O.B. Romanova. *Solid State Commun.* **129**, 195 (2004).