

Synthesis two Crystalline Compounds $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ Belonging to the RUDDLESDEN-POPPER Series by Partial Sustention of Strontium (Sr) with Samarium (Sm) and Study their Crystal Structure and some Physical Properties

Dr. Manar Ghassan Hassan*

(Received 9 / 10 / 2023. Accepted 14 / 12 /2023)

□ ABSTRACT □

The oxides of $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ ($X=1, 1.25$) were Synthesised using the ceramic method and the effect of partial sustention of Sr with Sm in crystal lattice of compound Sr_2CoO_4 has been studied. The phases and structures were studied using powder x-ray diffraction and HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy). The compounds found to be of the 214 crystal system at $n=1$ of the tetragonal system of the $I4/mmm$ space group of K_2NiF_4 crystal model. It was observed that the value of the parameter c decreased while the value of the parameters a, b and the volume of the cell of crystal structure increased with the increasing of the value of X . Magnetic properties were measured and curie temperature was observed between 160-200 k for sample of $x=1$, while antiferromagnetic behaviour was observed at 35 K for sample $X = 1.25$.

Keywords: X-rays, electronic microscope, RUDDLESDEN-POPPER, Curie temperature

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

*Assistant Professor, - Department of Chemistry- Faculty of Science- Tishreen University-Lattakia-Syria. Mail: manara.g.h@gmail.com

اصطناع المركبين البلوريين $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ المنتمين لسلسلة رادلسدين وبوبر RP (RUDDLESDEN-POPPER) بالاستبدال الجزئي للسترونسيوم (Sr) ب السماريوم (Sm) ودراسة البنية البلورية لهما وبعض الخواص الفيزيائية

د. منار غسان حسن *

(تاريخ الإيداع 9 / 10 / 2023. قُبِلَ للنشر في 14 / 12 / 2023)

□ ملخص □

اصطناع الاكسيدات $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ ($X=1, 1.25$)، بالطريقة السيراميكية و دراسة تأثير الاستبدال الجزئي ل Sr في الشبكة البلورية بعنصر Sm في المركب Sr_2CoO_4 حيث تم التحقق من بنية المركبات المحضرة بحيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction) وبتقنية المجهر الالكتروني عالي الدقة (High Resolution Electron Microscopy) (TEM) تبين ان المركبات المحضرة تتبلور وفق النظام البلوري tetragonal وفق التناظر $I4/mmm$ وفق النموذج البنيوي للمركب (K_2NiF_4) ، لوحظ انخفاض في قيمة البارامتر c في الشبكة البلورية رافقه ازدياد في قيم البارامترات a,b وحجم الخلية مع ازدياد قيمة X. ودرست الخواص المغناطيسية لهذه المركبات وتم تحديد درجة حرارة كوري بين 160-200 كلفن للمركب عند النسبة $X=1$ بينما لوحظ ان لها سلوك انتي فرومغناطيسي عند الدرجة 35 كلفن للمركب من اجل $X = 1.25$.

الكلمات المفتاحية: الاشعة السينية، المجهر الالكتروني، رادلسدين بوبر، درجة حرارة كوري

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* مدرس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية. manara.g.h@gmail.com

مقدمة:

تمت دراسة مركبات تمتلك البنية البلورية الموافقة لبنية المركب K_2NiF_4 بشكل واسع في مجال * (spintronic) وتأثيرها على الناقلية الكهربائية والمغناطيسية [1-6]. من المعروف أن هذه المركبات تظهر العديد من الظواهر الفيزيائية المثيرة للاهتمام، مثل الموصلية الفائقة عند درجة الحرارة العالية في النحاسيات (Cupperate)، والموصلية الفائقة في الروثينات (Ruthenate). أثار اكتشاف الموصلية الفائقة في $Na_xCoO_2 \cdot H_2O$ [7] اهتمامًا كبيرًا بدراسة المركبات ذات الطبقة ثنائية الأبعاد (2D) CoO_2 .

تم مؤخرًا اكتشاف الخواص الفيرومغناطيسية عند درجة حرارة كوري تبلغ (250-255) كلفن في البيروفسكيتات ثنائية الأبعاد التي تمتلك بنية من نوع K_2NiF_4 على شكل أفلام بلورية مصنعة بالترسيب باستخدام الليزر النبضي [8] (Pulse Laser Deposition) والمركبات التي تحضر بتقنية الضغط العالي ودرجات الحرارة العالية [9].

لوحظ أن الاستبدال الجزئي لل Y^{3+} ب Sr^{2+} في المركب Sr_2CoO_4 يظهر تغيرًا تدريجيًا من أكسيد يمتلك خواصا فيرومغناطيسية إلى انتي فيرو مغناطيسية [9]. كشفت الدراسات بواسطة Lee and Pickett [10] أن Sr_2CoO_4 يمكن أن يكون إما فيرو مغناطيسي لعينات الأفلام الرقيقة وأشاروا إلى أن Sr_2CoO_4 المكتشف حديثًا في أشكاله المصنعة بتقنية الضغط العالي والأفلام الرقيقة المصنوعة بواسطة الترسيب بالليزر النبضي (PLD) تبدي خواصا فيزيائية جديدة لأكاسيد قد تكون مفيدة في أجهزة spintronic [10]. من المثير للاهتمام أن نرى كيف يمكن تغيير أو تحسين الخصائص الفيزيائية، مثل قيم المقاومة المغناطيسية (Magnetoresistance) ودرجات حرارة كوري Curie بالإضافة إلى النماذج البلورية لعائلة Sr_2CoO_4 عند الاستبدال الجزئي مع عناصر الاتربة النادرة على وجه الخصوص مع الأكاسيد التي تمتلك لحظات مغناطيسية (magnetic moment) كبيرة أو بدون لحظات مغناطيسية. تم التوصل إلى أن الأكاسيد أحادية البلورة المصنعة بطريقة الأفلام الرقيقة للأكسيد Sr_2CoO_4 هي عبارة عن مواد مغناطيسية عند درجة حرارة Curie عالية إلى حد ما إذ تبلغ 255 كلفن وخصائص نقل شبه ثنائية الأبعاد [11 ، 37].

تم اقتراح أن طبقات CoO_2 يمكن أن تعمل كمواد موصلات من نوع spintronic بالإضافة إلى الموصلية الفائقة [37]. تكافؤ Co هو +4 في Sr_2CoO_4 مما يجعل طبقة CoO_2 طبقة ناقلة بشكل جيد كما في مركبات البيروفسكيتات ثلاثية الأبعاد $SrCoO_3$. عندما يتم استبدال Sr تمامًا بعناصر الاتربة النادرة (أي نظام RE_2CoO_4 الذي يعتمد على الاتربة النادرة) يبقى المركب محتفظًا بالهيكل البلوري للمركب K_2NiF_4 مع طبقات CoO_2 . D2. CoO₂ علما انه في هذه الحالة يصبح Co ثنائي التكافؤ ويجعل النظام عازلاً أو شبه موصل وكذلك مغناطيسيًا. وقد انعكس هذا في الدراسات التي أجريت على المركب $Sr_{2-y}Y_yCoO_4$ المحضر بطريقة الضغط المرتفع [11]. تسبب الاستبدال الجزئي لل Y ب Sr في انخفاض درجة حرارة كوري TC من (255 K) عند النسبة $y = 0$ إلى (150 K) عند النسبة $y = 0.5$ إذ لوحظ غياب الخاصة الفيرومغناطيسية في هذا الأكسيد عند $y \geq 0.67$ [1]. لم تتم دراسة Sr_2CoO_4 متعدد البلورات باعتباره مركبًا يمتلك خواصا فيرو مغناطيسيا بدقة حتى الآن عند اشابته بعناصر الاتربة النادرة إذ توجد دراسات قليلة فقط عن الأفلام الرقيقة حتى الآن [11 ، 38].

كما ذكر سابقًا، تتمتع الأكاسيد التي تمتلك خواصا مغناطيسية وأشباه الموصلات بخصائص هامة في تطبيقات المواد المتقدمة. ووجد أنه عندما يتم اشابة المركب Sr_2CoO_4 بأيونات الاتربة النادرة يُلاحظ غالبًا سلوك أشباه الموصلات

****Spintronic (spin electronics) is the study of the electron's intrinsic spin, magnetic moment, and basic electric charge in solid-state devices**

فيرومغناطيسي. سيكون من المفيد جداً معرفة كيف يمكن ان تتغير الخصائص الفيزيائية للبنية البلورية للمركب Sr_2CoO_4 عن طريق اشابتها بعناصر الاثرية النادرة (RE) ، لتحقيق ذلك، سيتم تصنيع اكاسيد جديدة حيث سيتم استبدال Sr ب RE = Sm في المركب Sr_2CoO_4 علما انه تم استخدام الطريقة السيراميكية في تصنيع العينات، حيث إنها واحدة من أكثر الطرق العملية لتصنيع العينات.

أهمية البحث وأهدافه:

1. أهمية البحث:

تتركز أهمية هذا البحث باصطناع اكاسيد جديدة متقدمة لها تطبيقات هامة في مجالات مختلفة نتيجة الخصائص المميزة التي تمتلكها هذه الاكاسيد من خواص مغناطيسية، الناقلية الكهربائية والخواص الحفزية. البنية الطبقيّة ثنائية الابعاد لهذه الاكاسيد تمنحها ميزات إضافية لتطبيقات هامة في خلايا الوقود من خلال سهولة انتقال الاكسجين بين الطبقات ودور الاكسجين البيئي في الناقلية الكهربائية.

2. اهداف البحث:

- اصطناع الاكاسيد $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ من خلال الاستبدال الجزئي ل Sr ب RE = Sm عند النسب المولية (x=1- 1.25)
- دراسة البنية البلورية لهذه الاكاسيد باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية
- دراسة البنية البلورية لهذه الاكاسيد باستخدام تقنية المجهر الالكتروني عالي الدقة HRTEM
- دراسة الخواص المغناطيسية لهذه الاكاسيد

طرائق البحث ومواده

2.1 الأجهزة والأدوات المستخدمة:

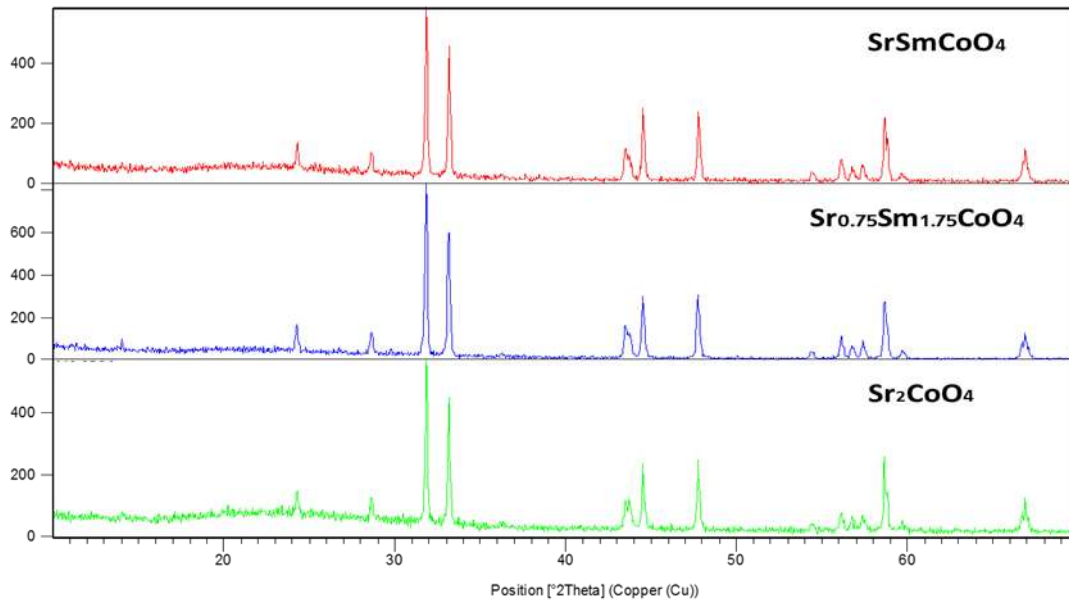
حضرت العينات باستخدام المواد Sm_2O_3 (Sigma Aldrich 99.99%), Co_3O_4 (Sigma Aldrich 99.99%), $SrCO_3$ (Sigma Aldrich 99.99%) حيث تمت عملية طحن الاكاسيد في جرن عقيق وتمت المعالجة الحرارية لمدة 12 ساعة وكبست في مكبس للحصول على كبسولة وعولجت حراريا من جديد لمدة 72 ساعة وتمت دراسة العينات بتقنية حيود الاشعة السينية XRD (difractómetro de polvo Bruker D8 equipado co un monocromador primario de germanio y un detector rápido LynxEye®)

في قسم الكيمياء اللاعضوية في جامعة كومبلتنسي في مدريد
Departamento de Química Inorgánica, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, Spain
واستخدم جهاز JEOL JEM ARM 200cF (200 kV) لدراسة العينات بتقنية المجهر الالكتروني عالي الدقة (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) في المركزي الوطني للمجاهر الالكترونية في جامعة كومبلتنسي في مدريد
en el Centro de Nacional Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

درست الخواص المغناطيسية لهذه الاكاسيد باستخدام الجهاز SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) model MPMS-XL with system PPMS (Physical Property Measurement System) في جامعة كومبلتينسي في مدريد

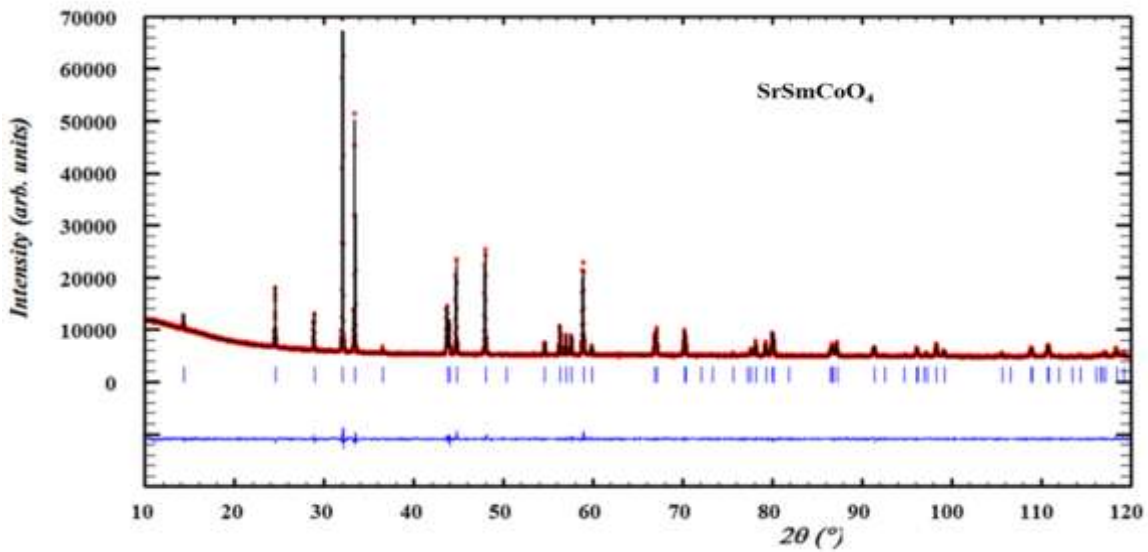
النتائج والمناقشة:

تم اصطناع المركبات بالطريقة السيراميكية وذلك بطحن المواد في جرن عقيق وعولجت معالجة حرارية اولية عند الدرجة C 700 لمدة 12 ساعة ثم اعيد الطحن عدة مرات وكبست في مكبس للحصول على كبسولة وعولجت حرارياً عند الدرجة C 1100 لمدة 72 ساعة وسحبت العينة من الفرن مباشرة ليتم تبريد العينة بشكل سريع ثم طحنت العينة من جديد وتم دراسة العينة بتقنية حيود الاشعة السينية يوضح الشكل (1) اذ يمكن ملاحظة أن قمم الحيود للمركبات عند النسب $X=1, 1.25$ توافق قمم المركب الاساسي Sr_2CoO_4 [1] مما يدل الحصول على الطور المطلوب بشكل نقي خالي من الشوائب.

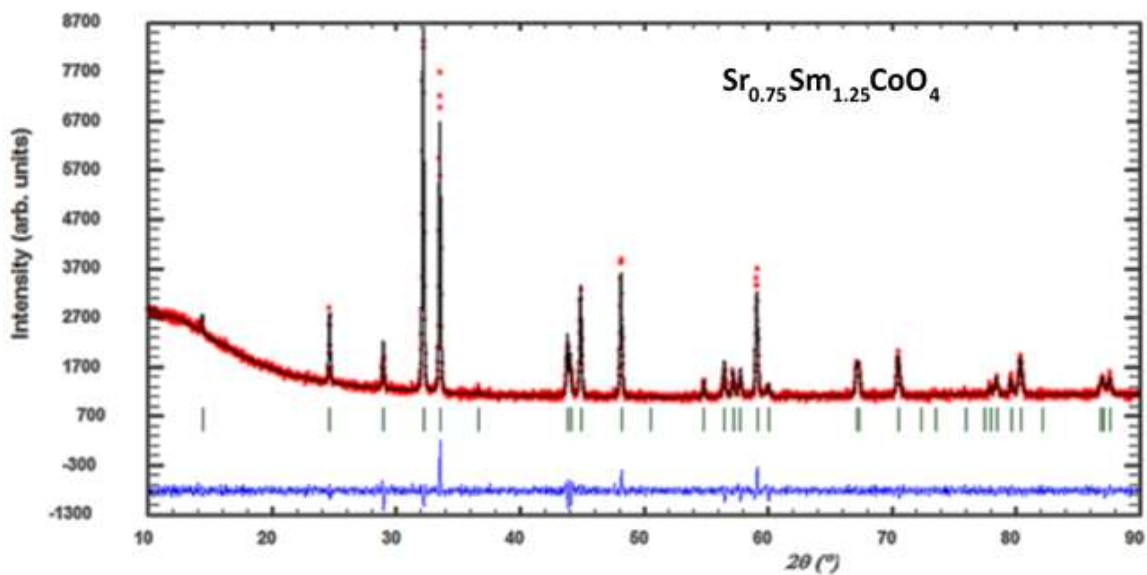


يوضح الشكل (1): مخطط انعراج الاشعة السينية XRD للمركبات $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4 / SrSmCoO_4$ مقارنة مع طيف XRD المركب الاساسي Sr_2CoO_4

تمت المعالجة بطريقة رينفيلد Rietveld refinement لتحليل للنتائج التي تم الحصول عليها بتقنية XRD وبناءً على هذه النتائج لعينات $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ عند $X=1, 1.25$ ، والتي تظهر في الشكلين (2) و (3) على التوالي. يمكن ملاحظة تطابق القمم بشكل جيد مع البيانات التجريبية للعينات. مما يدل ان العينات تمتلك بنية المركب الام Sr_2CoO_4



الشكل (2): تحليل نتائج XRD بطريقة ريتفيلد للعينة $SrSmCoO_4$ حيث تمثل (النقاط الحمراء) قمم العينة التجريبية و(الخط الأسود) القمم المحسوبة نظريا باستخدام البرنامج وتمثل (الخطوط الزرقاء الصغيرة) قمم براغ



الشكل (3): تحليل نتائج XRD بطريقة ريتفيلد للعينة $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$ حيث تمثل (النقاط الحمراء) قمم العينة التجريبية و(الخط الأسود) القمم المحسوبة نظريا باستخدام البرنامج وتمثل (الخطوط الزرقاء الصغيرة) قمم براغ

تمت دراسة البنية البلورية للمركبات المحضرة وأطوال روابط Co-O وأحجام الخلية البلورية باستخدام طريقة ريتفيلد Rietveld كما هو موضح بالجدول (1).

يبين الجدول (1) ما يلي:

- عدم وجود أي تغير بالموقع الذري ل Sr / Sm مع ارتفاع معدل الاستبدال الجزئي بينما يتغير موضع O2 (الأكسجين العمودي على مستوى ذرة الكوبالت في مركز ثمانية الوجوه) بحيث يحصل تغير طفيف تبعاً لمعدل الاستبدال الجزئي ل Sm ب Sr

- يتغير البارامتر a في الشبكة بشكل طفيف بتغير معدل الاستبدال الجزئي ل Sm ب Sr
- يظهر ارتباط واضح بين تغير قيم الاستبدال ل Sm على البارامتر c وطول الرابطة $Co-O(2)$
- هناك انخفاض واضح في البارامتر c وطول الرابطة $Co-O(2)$ مع ازدياد قيمة X إلى 1.25
- تكون قيم طول رابطة $Co-O(1)$ أكبر من 1.96 Å وتتخفض مع انخفاض قيمة X ، تشير هذه النتائج إلى أن الاستبدال الجزئي ل Sm ب Sr تسبب تشويهاً لثمانى الوجوه CoO_6 مع استطالة على طول المحور c باتجاه الرابطة $Co-O(1)$ وهذا يفسر سبب تناقص البارامتر c .

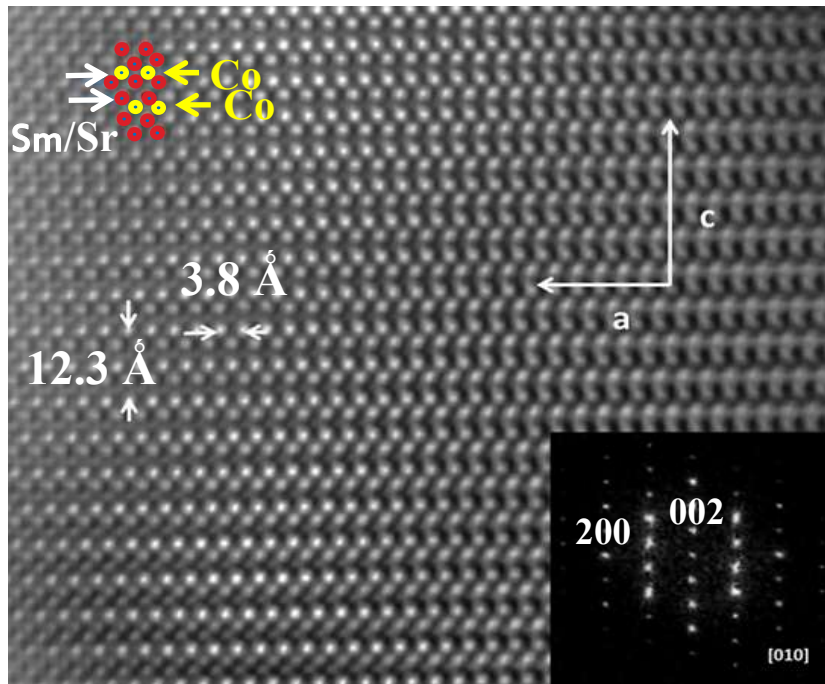
تبين من النتائج الموضحة بالجدول (1) ازدياد قيمة البارامتر a وحجم الخلية مع ازدياد قيمة X بدلا من التناقص ويعود ذلك الى انه مع ازدياد قيمة استبدال عنصر Sr بعنصر Sm سيؤدي ذلك الى انخفاض رقم اكسدة الكوبالت من +4 الى +3 عند النسبة $X = 1$ و سنصل الى مرحلة توازن بين Co^{2+} (radius 0.73 Å) و Co^{3+} (radius 0.55 Å) كنتيجة لازدياد قيمة X ، يؤدي التزايد في حجم ذرة الكوبالت عند تغير تكافؤه من Co^{4+} (radius 0.53 Å) الى Co^{2+} (radius 0.73 Å) الى تزايد حجم الخلية علما ان التغيرات الناتجة عن تزايد حجم ذرة الكوبالت اكبر من الناتجة عن الاستبدال بين Sm و Sr علما ان Sr^{3+} (radius 1.95 Å) و Sm^{3+} (radius 1.98 Å)

يوضح الجدول (1): بارامترات الشبكة البلورية للمركبات $SrSmCoO_4$ / $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$ وأطوال الروابط $Co-O$ وأحجام خلية الوحدة التي تم الحصول عليها باستخدام طريقة ريتفيلد Rietveld

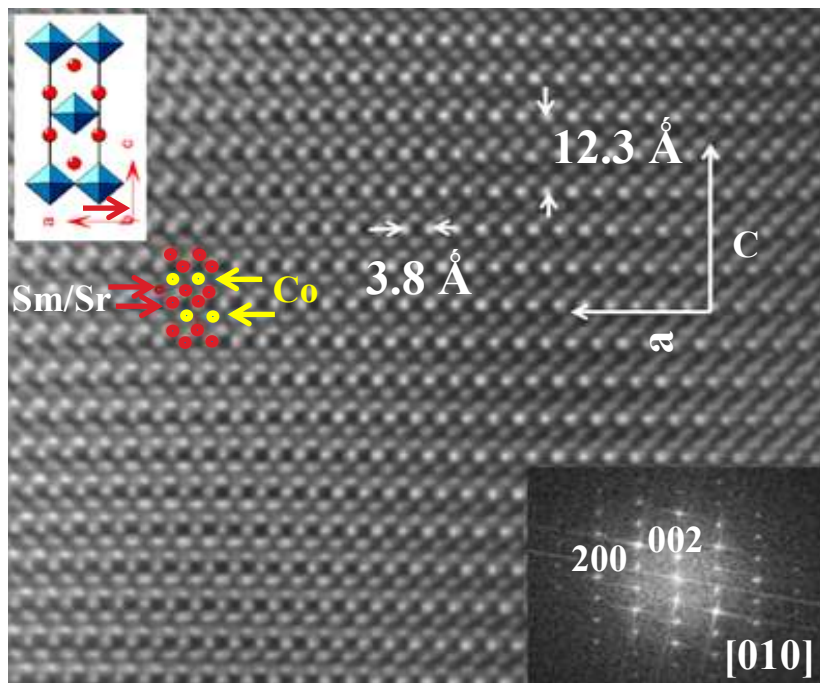
	$SrSmCoO_4$	$Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$
a (Å)	3.78155	3.79351
c (Å)	12.34973	12.32776
V (Å ³)	176.60	177.51
$Co-O(1)$ (Å)	19808	2.0493
$Co-O(2)$ (Å)	1.9212	1.8968

Atom	Samples	x	y	z
Co	$Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$	0	0	0
	$SrSmCoO_4$	0	0	0
Sr/Sm	$Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$	0	0	0.3605
	$SrSmCoO_4$	0	0	0.3605
O (1)	$Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$	0	0.5	0
	$SrSmCoO_4$	0	0.5	0
O (2)	$Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$	0	0	0.1618
	$SrSmCoO_4$	0	0	0.1597

يبين الشكلين (3) و(4) صور HRTEM على المحور [010] للعينات SrSmCoO_4 و $\text{Sr}_{0.75}\text{Sm}_{1.25}\text{CoO}_4$ على الترتيب حيث ان ذرات الكوبالت علمت باللون الأصفر وذرات $\text{Sm}\backslash\text{Sr}$ علمت باللون الأحمر.

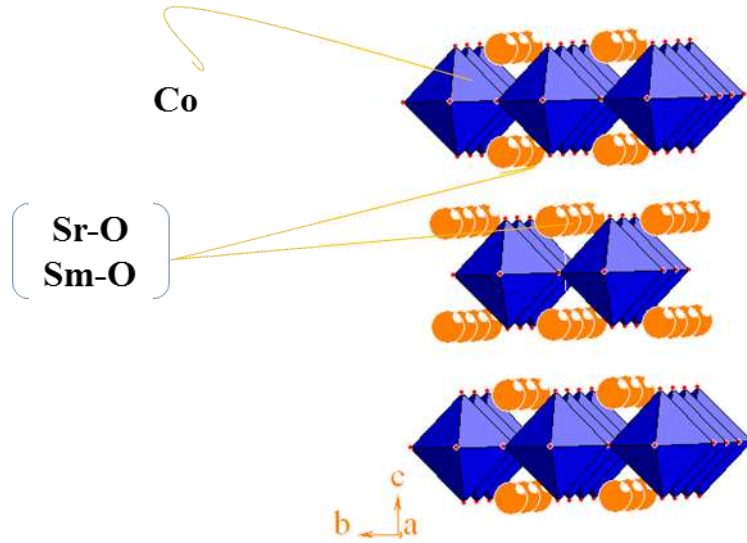


الشكل (3): صورة HRTEM للعينة SrSmCoO_4 على طول محور المنطقة [010]



الشكل (4): صورة HRTEM للعينة $\text{Sr}_{0.75}\text{Sm}_{1.25}\text{CoO}_4$ على طول محور المنطقة [010]

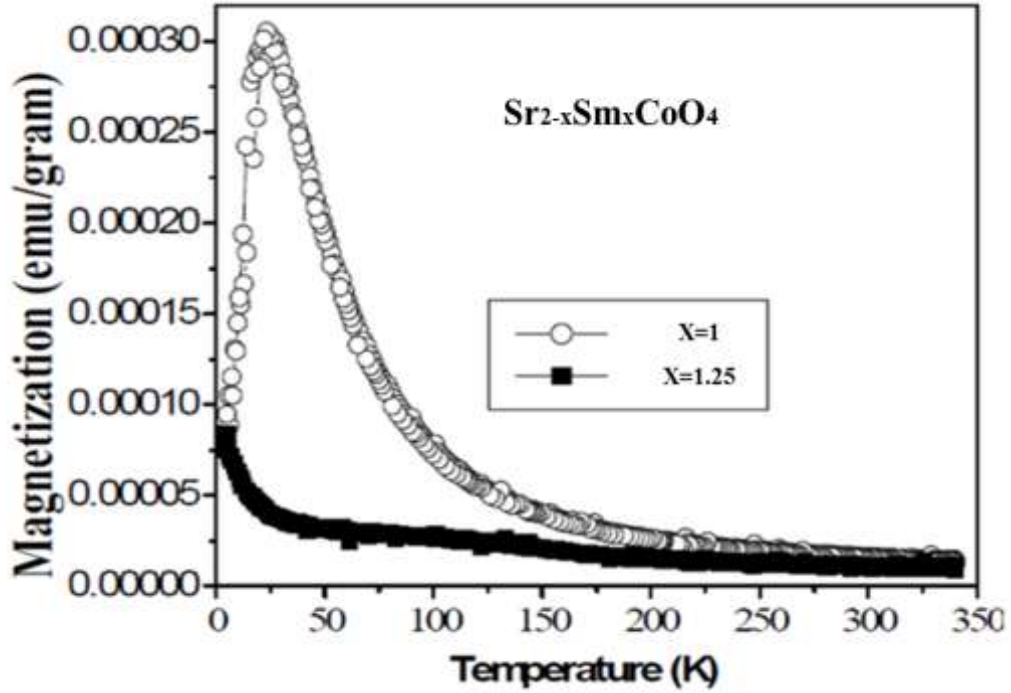
تظهر صور **HRTEM** للعينات $SrSmCoO_4$ و $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$ على الترتيب توضعاً متناسقاً للذرات في الشبكة البلورية لهذه المركبات مع مسافات بين الذرات 3.8 \AA و 12.3 \AA التي توافق المسافة على المحور a وعلى المحور c . من الصور يمكن ملاحظة التناوب بين نقاط لامعة ونقاط اقل لمعانا والتي ترتبط بالذرات $Sm \setminus Sr$ (بالون الأحمر) بالتناوب مع ذرات الكوبالت (اللون الأصفر) كما هو موضح بالصور من خلال المعلومات التي تم الحصول عليها من تقنية حيود الاشعة السينية وتقنية المجهر الالكتروني عالي الدقة تبين ان المركبات تتبلور ضمن النظام الرباعي **tetragonal** وفق التناظر $I4/mmm$ وفق النموذج البنيوي للمركب K_2NiF_4 ، لم يتم ملاحظة وجود تشكل أي مركب ثانوي في هذه العينات نتيجة التشوه الحاصل من الاستبدال الجزئي $Sm \setminus Sr$. مما سبق يمكن وصف البنية البلورية لهذه المركبات بانها طبقات لثمانية الوجوه CoO_6 تتشارك بالزوايا على طول المحور c بشكل عمودي تفصل بينها صفائح $Sm \setminus Sr-O$ تملك بنية $NaCl$ وفق الشكل (5)



الشكل (5): شكل نمونجي يمثل البنية البلورية للمركبات $SrSmCoO_4$ و $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$

3. الخواص المغناطيسية

تمت دراسة الخواص المغناطيسية للمركبات المحضرة وفي الشكل (6) نلاحظ تغيراً في قيم اللحظة المغناطيسية (magnetic moment) مع تغير درجات الحرارة من $5K$ الى $350K$ للعينات $SrSmCoO_4$ و $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$ تم اجراء القياس في حقل مغناطيسي شدته 0.2 تسلا تظهر العينة $SrSmCoO_4$ انتقالاً من السلوك البارامغناطيسي الى السلوك الفيرومغناطيسي عند الدرجة $200K$ بينما العينة $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$ تظهر سلوكاً بارامغناطيسياً تحت $5K$ وتم ملاحظة حبة صغيرة واسعة تمتد من $100K$ حتى $180K$ والتي ترتبط بظهور سلوك انتي فيرومغناطيسي عند $35K$.



الشكل (6): اللحظة المغناطيسية بتابعة درجة الحرارة للمركبات $Sr_{2-x}Sm_xCoO_4$ عندما $X=1, 1.25$ تم القياس بتطبيق حقل مغناطيسي شدته 0.2 تسلا

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- ازدياد قيمة البارامتر a وحجم الخلية مع ازدياد قيمة X بدلا من التناقص ويعود ذلك الى انه مع ازدياد قيمة استبدال ال Sm ب Sr ينخفض رقم اكسدة الكوبالت ويرافقه تزايد في حجم ذرة الكوبالت عند تغير رقم اكسده من Co^{4+} الى Co^{2+} يؤدي ذلك الى تزايد حجم الخلية
- انخفاض في قيمة البارامتر c وطول الرابطة مع ازدياد قيمة X إلى 1.25 نتيجة الاستبدال الجزئي ل Sm ب Sr تسبب تشويهاً لمثلث CoO_6 مع استطالة على طول المحور c باتجاه الرابطة $(1) Co-O$ الذي بدوره يفسر سبب تناقص البارامتر c .
- من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من تقنية حيود الاشعة السينية وتقنية المجهر الالكتروني عالي الدقة تبين ان المركبات تتبلور في النظام الرباعي tetragonal ذو التناظر $I4/mmm$ وفق النموذج البنيوي للمركب K_2NiF_4 ، لم يتم ملاحظة وجود تشكل أي مركب ثانوي في هذه العينات
- تبين من دراسة الخواص المغناطيسية للمركبات ان المركب $SrSmCoO_4$ يظهر انتقالا من السلوك البارامغناطيسي الى السلوك الفيرومغناطيسي عند الدرجة $(200)K$ بينما المركب $Sr_{0.75}Sm_{1.25}CoO_4$ يظهر سلوكاً بارامغناطيسياً تحت $(5)K$ وتم ملاحظة حبة صغيرة واسعة تمتد من $(100)K$ حتى $(180)K$ والتي ترتبط بظهور سلوك انتي فيرومغناطيسي عند $(35)K$.

التوصيات:

- دراسة الناقلية الكهربائية لهذه المركبات لما تتمتع به من ميزات نتيجة الطبقات ثنائية الابعاد في بنيتها
- دراسة المحتوى الأوكسجيني لربط تأثير تواجد الاكسجين في هذه البنى بالناقلية الكهربائية

References:

- [1] Magnetic and transport properties of the layered perovskite system $Sr_{2-y}Y_yCoO_4$ ($0 \leq y \leq 1$) Wang X, Takayama-Muromachi E Physical Review B- Condensed Matter and Materials Physics (2005) 72(6).
- [2] Nuclear spins as quantum memory in semiconductor nanostructures Witzel W, Das Sarma S Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics (2007) 76(4).
- [3] Quasi-two-dimensional diluted magnetic semiconductor systems Priour D, Hwang E, Das Sarma S Physical Review Letters (2005) 95(3).
- [4] Magnetism and anomalous Hall effect in Co- (La,Sr) TiO_3 Zhang S, Yu W, [...] Venkatesan T Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics (2007) 76(8).
- [5] Screening-theory-based description of the metallic behaviour in Si SiGe two-dimensional electron systems Hwang E, Das Sarma S Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics (2005) 72(8).
- [6] Transport and percolation in a low-density high-mobility two-dimensional hole system Manfra M, Hwang E, [...] Sergent A Physical Review Letters (2007) 99(23).
- [7] High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $SnO_{2-\delta}$ Ogale S, Choudhary R, [...] Venkatesan T Physical Review Letters (2003) 91(7).
- [8] Co-doped $La_{0.5}Sr_{0.5}TiO_{3-\delta}$: Diluted magnetic oxide system with high Curie temperature Zhao Y, Shinde S, [...] Millis A Applied Physics Letters (2003) 83(11).
- [9] Band structures, magnetic properties, and enhanced magnetoresistance in the high pressure phase of Gd and y doped two-dimensional perovskite Sr_2CoO_4 compounds Wang X, Takayama-Muromachi E, [...] Cheng Z Applied Physics Letters (2007) 91(6).
- [10] Spin-based logic in semiconductors for reconfigurable large-scale circuits Dery H, Dalal P, [...] Sham L Nature (2007) 447(7144).
- [11] Synthesis, structures, and magnetic properties of novel Ruddlesden-Popper homologous series $Sr_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ ($n=1,2,3,4$, and ∞) Wang X, Sakurai H, Takayama-Muromachi E Journal of Applied Physics (2005) 97(10).
- [12] Ruled by a magnetic-rich minority Samarth N Nature Materials (2007) 6(6).
- [13] Energetic pinning of magnetic impurity levels in quantum-confined semiconductors Norberg N, Dalpian G, [...] Gamelin D Nano Letters (2006) 6(12).
- [14] Half-metallic ferromagnetism of Cr-doped rutile TiO_2 : A first-principles pseudopotential study Gao G, Yao K, [...] Li Y Physica B: Condensed Matter (2006) 382(1-2).
- [15] EPR identification of intrinsic and transition metal-related defects in ZnGeP2 and other II-IV-V2 compounds Gehlhoff W, Hoffmann A Physica B: Condensed Matter (2009) 404(23-24).
- [16] Nanoscale magnet for semiconductor spintronics Murayama A, Sakuma M Applied Physics Letters (2006) 88(12).
- [17] Comment on "electrically injected spin-polarized vertical-cavity surface-emitting lasers" [Appl. Phys. Lett. 87, 091108 (2005)] Hägele D, Oestreich M, [...] Bhattacharya P Applied Physics Letters.
- [18] Edge-spin accumulation in semiconductor two-dimensional hole gases Nomura K, Wunderlich J, [...] Jungwirth T Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics (2005) 72(24).
- [19] Highly spin-polarized room-temperature tunnel injector for semiconductor spintronics using MgO(100) Jiang X, Wang R, [...] Parkin S Physical Review Letters (2005) 94(5).

- [20] Universal intrinsic spin Hall effect Sinova J, Culcer D, [...] MacDonald A Physical Review Letters (2004) 92(12).
- [21] Magnetic impurities and materials design for semiconductor spintronics Sato K, Dederichs P, [...] Kudrnovsky J Physica B: Condensed Matter (2003) 340-342.
- [22] Giant magnetoresistance in organic spin-valves Xiong Z, Wu D, [...] Shi J Nature (2004) 427(6977).
- [23] Nonmagnetic semiconductor spin transistor Hall K, Lau W, [...] Boggess T Applied Physics Letters (2003) 83(14).
- [24] Materials design for semiconductor spintronics by ab initio electronic-structure calculation Katayama-Yoshida H, Sato K Physica B: Condensed Matter (2003) 327(2-4).
- [25] Spin degree of freedom in ferromagnetic semiconductor heterostructures Matsukura F, Chiba D, [...] Ohno H Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures (2003) 16(1).
- [26] Proposal for all-electrical measurement of T1 in semiconductors Žutić I, Fabian J, Das Sarma S Applied Physics Letters (2003) 82(2).
- [27] Doping of Ce in T- La₂CuO₄: Rigorous test for electron-hole symmetry for high- Tc superconductivity Tsukada A, Yamamoto H, Naito M Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics (2006) 74(17).
- [28] Magnetic ordering in single-crystalline SrLaFeO₄ and Sr_{1.1}La_{0.9}FeO₄ Jung M, Alsmadi A, [...] Nakotte H Journal of Applied Physics (2005) 97(10).
- [29] Structural and magnetic properties in bidimensional manganites Autret C, André G, [...] Raveau B Applied Physics A: Materials Science and Processing (2002) 74(SUPPL.I).
- [30] Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and K₂NiF₄-type structure Kharton V, Yaremchenko A, [...] Marques F Journal of Solid State Chemistry (2004) 177(1).
- [31] Behaviour of Co⁴⁺ ion in K₂NiF₄-type (Ca_{1+x}Sm_{1-x})CoO₄ Taguchi H Solid State Sciences (2007) 9(9).
- [32] Structures and Superconducting Properties of Sodium Cobalt Oxides Takada K, Sakurai H, [...] Sasaki T(2005).
- [33] Synthesis, structure and microstructure of the layered compounds Ln_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄ (Ln: La, Nd and Gd) Sánchez-Andújar M, Senaris-Rodríguez M Solid State Sciences (2004) 6(1).
- [34] Novel metallic ferromagnet Sr₂CoO₄ Matsuno J, Okimoto Y, [...] Tokura Y Thin Solid Films (2005) 486(1-2).
- [35] Round table discussion: Present and future applications of nanocrystalline magnetic materials Herzer G, Vazquez M, [...] Sanchez Ll. J Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2005) 294(2).
- [36] Thin film growth by the pulsed laser assisted deposition technique Belouet C Applied Surface Science (1996) 96-98.
- [37] Growth of perovskite manganite oxide thin films by PLD Boyd I, Zhang W Applied Surface Science (1998) 127-129.
- [38] Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films Jin S, Tiefel T, [...] Chen L Science (1994) 264(5157).