

Исследование магнитоимпедансных свойств наночастиц CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления

© А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров

Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: ushakov@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2023 г.

В окончательной редакции 2 июня 2023 г.

Принято к публикации 6 июня 2023 г.

Наночастицы CuO, полученные в плазме дугового разряда низкого давления с последующим отжигом в атмосфере кислорода при 500°C, были исследованы методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено формирование наночастиц неправильной формы в диапазоне размеров 5–30 nm. Уточнение Ритвельда подтвердило образование моноклинной фазы CuO со средним размером кристаллитов ~ 21 nm. Исследованы температурные зависимости намагниченности и диэлектрической проницаемости наночастиц CuO. Они показывают антиферромагнитное поведение с температурой Нееля 230 K и частотно-зависимое дисперсионное поведение в диапазоне температур 100–200 K при индукции внешнего магнитного поля 0–1.3 T. Проанализирован механизм диэлектрической релаксации и обнаружено, что он следует аррениусовскому поведению. Показано, что прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка более точно описывает транспорт заряда в наночастицах CuO. Магнитодиэлектрический отклик порядка 2.5 наблюдался на частоте 12 kHz при температуре 150 K в магнитном поле 1.3 T.

Ключевые слова: вакуумная дуга, оксиды, наночастицы, магнитодиэлектрический эффект.

DOI: 10.21883/JTF.2023.08.55980.110-23

Введение

В настоящее время продолжается поиск эффективно-го метода синтеза неорганических наночастиц с прогнозируемой морфологией. Фазовый состав и размер наночастиц играют важную роль в широком спектре потенциальных применений в электронных, магнитных и фотонных устройствах [1]. Полупроводниковые свойства наноструктурированных оксидов металлов и, в частности, оксиды меди (частицы, пленки, проволоки) находят применение и перспективны при изготовлении сенсоров, транзисторов, устройствах катализа, фотогальваники и т.д. [2–4]. Порошковые материалы моноклинного CuO проявляют свойства изоляторов Мотта, в которых электронная структура не может быть объяснена классической зонной теорией [5].

Наночастицы CuO активно изучаются по нескольким фундаментальным и прикладным причинам: они представляют собой сильно коррелированные электронные системы и являются основой высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов [6,7]. Сильная зависимость полупроводниковых свойств CuO от размерного фактора и поверхностных эффектов привела к возрождению интереса к наноструктурам CuO, полученных различными методами [8–10]. Размер и форма частиц могут быть точно подобраны с помощью подходящего метода синтеза, и поэтому разработка процесса, позволяющего формировать однофазные наночастицы CuO высокой чистоты, является наиболее важной причиной для изучения полупроводниковых, магнитных или ди-

электрических свойств. Однофазные наночастицы оксида меди (CuO) были получены нами при помощи подхода, основанного на методе испарения-конденсации в плазме дугового разряда низкого давления [11].

Структурные, оптические и электронные параметры наночастиц оксидов меди достаточно хорошо определены экспериментально и должным образом описаны в многочисленных работах. Однако результаты температурной зависимости намагниченности и восприимчивости CuO, представленные в литературе, свидетельствуют о необычных магнитных свойствах наночастиц [12,13]. Среди всех антиферромагнитных монооксидов переходных металлов (CuO, MnO, CoO, NiO) оксид меди демонстрирует аномальное магнитное поведение, что вызывает интерес к пониманию физики, лежащей в основе такой системы. Как правило, CuO проявляет неравновесные свойства в виде медленной релаксации намагниченности и бифуркации кривых охлаждения FC–ZFC при низкой температуре. Такое поведение обусловлено анизотропией невзаимодействующих наночастиц, замораживанием поверхностных спинов и конкурентным дипольным взаимодействием в сочетании с хаотичностью в положениях и ориентацией осей наночастиц [14]. CuO проявляет магнитный порядок даже выше температуры Нееля. В дополнение к этому в CuO наблюдалась высокая диэлектрическая проницаемость (выше 10^3) в широком диапазоне температур [15] и признаки сегнетоэлектрически индуцированного магнитного перехода при 230 K [16].

Целью настоящей работы является изучение магнитных свойств и аномального поведения диэлектрических свойств наночастиц CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления. На основе модели Максвелла и Купа по данным импедансных исследований рассматривается влияние зерен и границ зерен на диэлектрические свойства CuO. Кроме того, рассмотрено влияние магнитного поля (1.3 Т) на диэлектрические свойства.

1. Методика эксперимента

Образец наночастиц CuO, рассматриваемый в настоящей работе, был приготовлен методом испарения-конденсации в плазме дугового разряда низкого давления по отработанной технологии, позволяющей исключить образование микрокапельной фракции [11,17]. Детали получения чистых однофазных наночастиц CuO из первоначально смешанной фазы Cu/Cu₂O/CuO, эволюции фазового состава и данные калориметрии подробно описаны в предшествующих работах [18]. Для синтеза наночастиц CuO использовалась вакуумная камера с установленным на боковой стенке плазменно-дуговым испарителем, подключенный к сварочному инвертору, обеспечивающим ток дугового разряда 100 А. В качестве испаряемого катода использовался медный цилиндр диаметром 80 мм и чистотой 99.99%, а анодом служила водоохлаждаемая медная трубка. Дуговой разряд зажигался при давлении 200 Па в газовой смеси аргона и кислорода (соотношение соответственно 80 и 20% по парциальному давлению). После конденсации на цилиндрическую охлаждаемую поверхность наночастицы CuO в виде порошка попадают в бункер. Согласно рентгеноструктурным исследованиям и обработке полученных дифрактограмм по методу Ритвельда [19], полученный порошок имеет средний размер кристаллитов 15 нм и смешанный фазовый состав (5% Cu, 8% Cu₂O и 87% CuO). Далее нанопорошок отжигали при температуре 500°C в атмосфере кислорода в течение 2 ч, затем прессовали в таблетки в форме параллелепипеда размером 10 × 5 × 2 мм при давлении 10 МПа и спекали в течение 5 ч при температуре 600°C.

Данные фазового состава образца были получены с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с длиной волны падающего излучения CuK_α = 1.5406 Å. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) наночастиц CuO проводилась на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100, работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследование температурно-зависимой намагниченности в диапазоне 5–350 К проводили на вибрационном магнитометре на основе системы исследования физических свойств твердых тел и наноструктур PPMS-9 (Quantum Design, США). Исследования температурной зависимости диэлектрического поведения и тангенса δ диэлектрических потерь были выполнены с использованием анализатора импеданса (FRA-24M

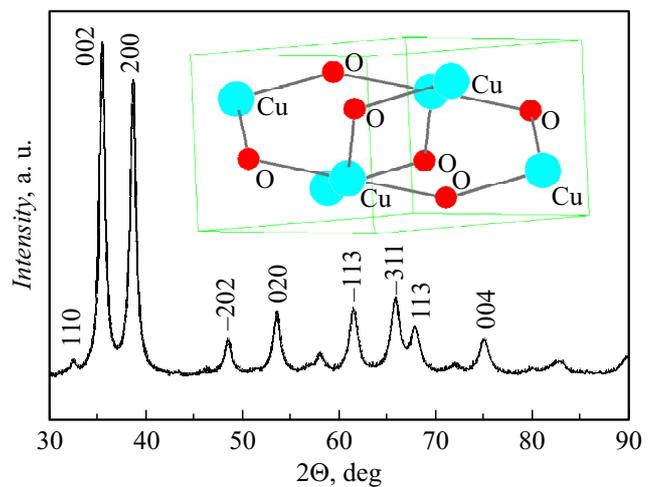


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма НЧ CuO, образовавшихся после отжига при 500°C в течение 2 ч в среде O₂.

Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне частот от 100 Hz до 100 kHz. Для измерения диэлектрических свойств контакты были изготовлены путем нанесения серебряной пасты на обе поверхности образца в виде таблеток.

2. Результаты и обсуждение

Фазовую чистоту образца устанавливали с помощью рентгенофазового исследования. Дифрактограмма образца CuO показана на рис. 1. Полученные данные были обработаны по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения PowderCell 2.4. В частности, было обнаружено, что размер областей когерентного рассеяния наночастиц CuO составляет ~ 21 нм. CuO кристаллизуются в моноклинной структуре в пространственной группе C2/c (PDF 4+ #00-045-0937). Положения составляющих атомов (*x*, *y*, *z*) в кристаллической структуре, позиции Вайкоффа и параметры ячейки (*a*, *b* и *c* и угол β), а также параметры подгонки представлены в таблице. Рентгенофазовый анализ и полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда показывают, что кристаллическая структура наночастиц CuO однофазная, дополнительных примесных пиков не наблюдается, что исключает возможность наличия вторичных фаз. Параметры решетки и объем элементарной ячейки наночастиц CuO были рассчитаны и представлены в таблице. На вставке рис. 1 можно заметить, что медь копланарно окружена четырьмя атомами кислорода, которые располагаются в вершинах почти прямоугольного параллелограмма. Стороны этого параллелограмма, соответствующие длинам связей Cu–O Cu–Cu, Cu–O, O–O, рассчитаны как 2.900(6), 1.972(4) и 2.608(7) Å [20].

Для определения размера и формы приготовленных наночастиц было проведено электронно-

Подгоночные параметры для моделирования дифрактограммы наночастиц CuO по методу Ритвельда

| Атом, позиция Вайкофа | x | y | z |
|--|--|------|-----|
| Cu (4c) | 1/4 | 1/4 | 0 |
| O (4e) | 0 | 0.43 | 1/4 |
| a | 4.6843(3) Å | | |
| b | 3.4230(1) Å | | |
| c | 5.1294(3) Å | | |
| Объем | 81.120 Å ³ | | |
| b | 99.503(9) | | |
| FWHM = $f(U, V, W)$ | (0.5; 4.951481; -0.5) | | |
| Предпочтительная ориентация (модель Ритвельда) направление (200) | σ_1 : 5.1497 σ_2 : 0.2344 | | |
| R_p (%) | 3.82 | | |
| R_{wp} (%) | 5.24 | | |
| R_{exp} (%) | 2.49 | | |

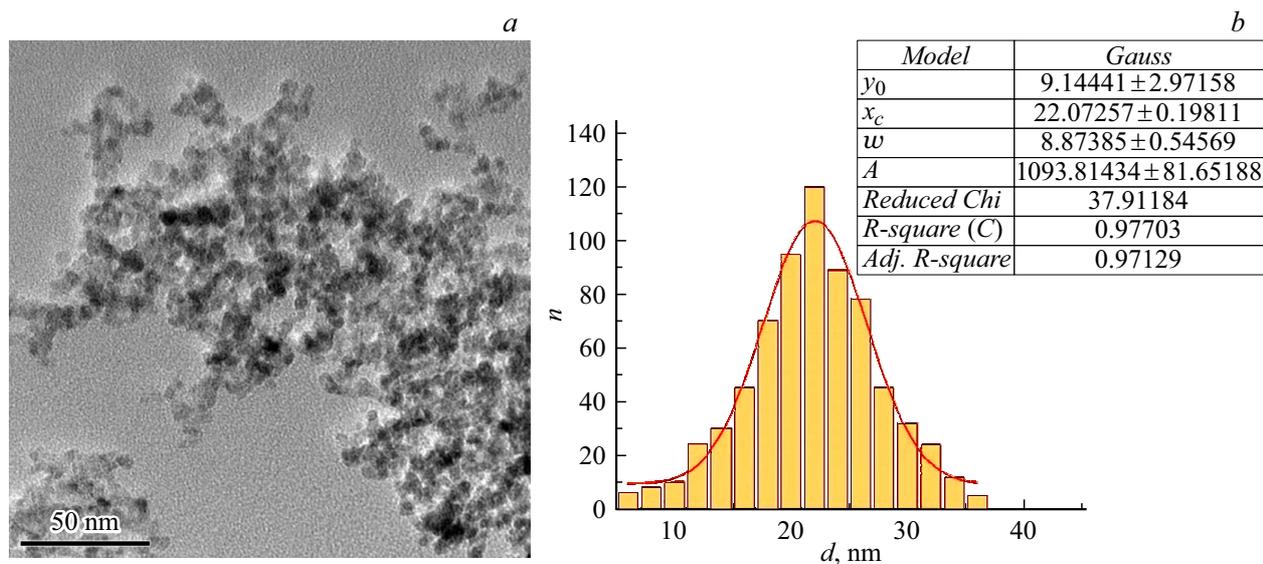


Рис. 2. ПЭМ наночастиц CuO (a). Распределение по размерам наночастиц CuO (b).

микроскопическое исследование однофазного образца CuO. ПЭМ изображение наночастиц CuO представлено на рис. 2, a. На предварительных снимках растровой электронной микроскопии свежеполученных порошков микроразмерная фракция отсутствовала, однако важно отметить, что в процессе пробоподготовки образцов для электронной микроскопии, заключающейся в ультразвуковом диспергировании снятого с подложки порошка в изопропиловом спирте, уже происходит некоторая сепарация наночастиц по размерам. Таким образом, представленное на рисунке распределение приведено для выделенной в ПЭМ фракции.

На снимках наблюдались наночастицы CuO неправильной формы в диапазоне размеров 5–30 nm. Отчетливо видны частицы наименьшего размера 5 nm, среднего — 10 nm и агломераты размером около 30 nm, которые в основном состоят из наночастиц меньшего размера. Средний размер частиц 22 nm можно наблюдать с помощью гистограммы распределения по размерам, показанной на рис. 2, b. На ПЭМ изображениях заметно присутствие границ зерен. Толщину границ зерен (~ 2–5 nm) можно оценить по сильно увеличенному изображению. Границы зерен, по-видимому, играют важную роль в высоких значениях диэлектрической проницаемости, наблюдаемых в наночастицах CuO.

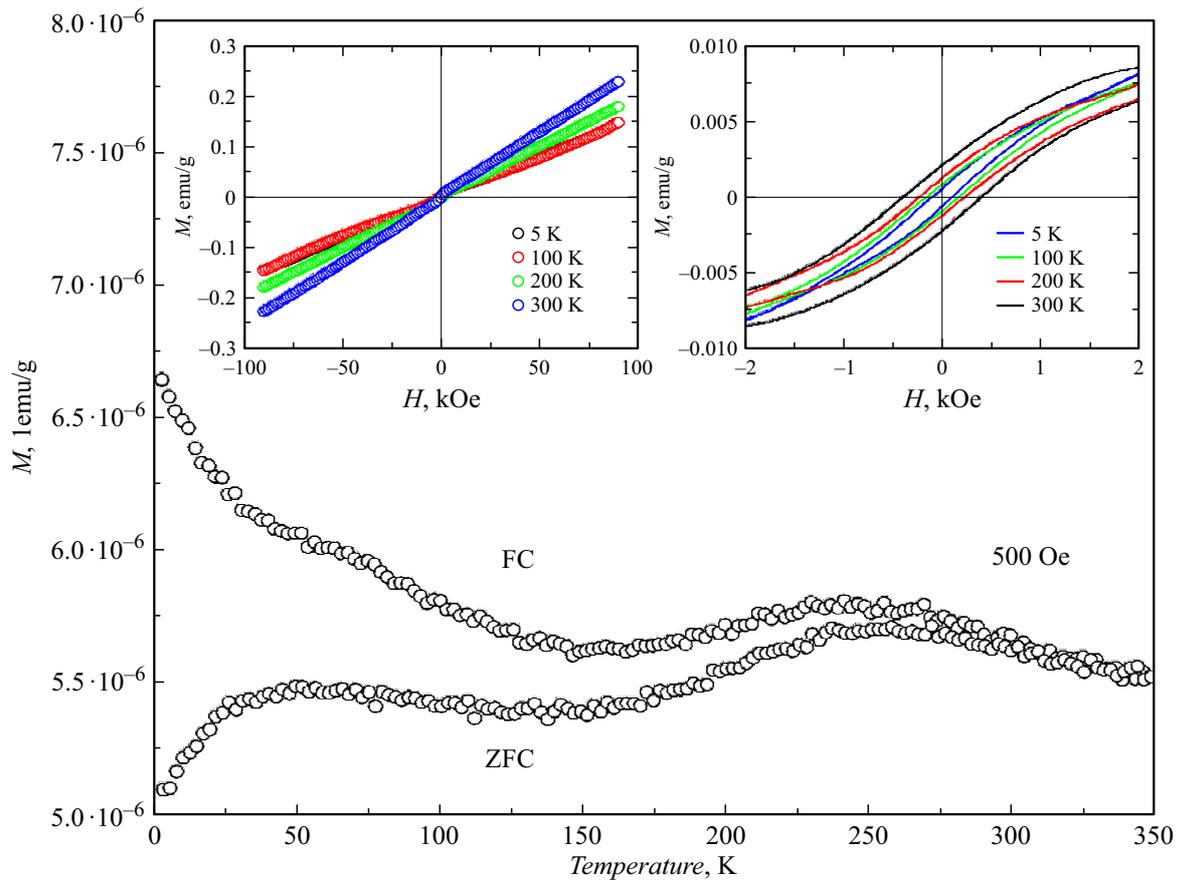


Рис. 3. Зависимость намагниченности от температуры наночастиц CuO в измерительном поле 500 Oe. Изотермическая намагниченность при температурах 5, 100, 200 и 300 К изображена на вставке слева, а увеличенное значение $M(H)$ показано на вставке справа.

Для определения магнитных свойств были изучены температурные зависимости намагниченности наночастиц CuO в диапазоне 5–350 К. Измерение намагниченности было проведено с использованием протоколов с охлаждением в нулевом поле (ZFC) и в поле (FC) 500 Oe (рис. 3). Можно заметить, что при снижении температуры, начиная с 350 К, намагниченность немного увеличивается, а затем при температурах ниже ~ 230 К начинает уменьшаться. Это свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении в наночастицах CuO при этой температуре, что подтверждает ранее обнаруженные данные [21]. Следует отметить, что значение намагниченности приготовленных наночастиц CuO составило порядка нескольких $\mu\text{emu/g}$.

Исследование изотермической намагниченности, проведенное при различных температурах (5, 100, 200 и 300 К) и в поле до 9 Т (показано на вставке в рис. 3), было выполнено для лучшего понимания магнитного перехода. Образец охлаждался в нулевом поле от комнатной до заданной температуры, чтобы получить истинное поведение намагниченности. На вставке рис. 3 наблюдается нелинейность намагниченности при 5 и 100 К, которая исчезает на остальных кривых и, таким

образом, подтверждает антиферромагнитное поведение наночастиц CuO.

При увеличении кривой намагниченности, как показано на левой вставке рис. 3, становится очевидным, что в характеристики $M(H)$ полученных наночастиц CuO при указанных температурах вносят вклад как ферромагнитные (ФМ), так и антиферромагнитные (АФМ) компоненты. Заметно небольшое увеличение ФМ вклада, связанное с доминирующим АФМ вкладом при повышении температуры от 5 до 300 К. Такое поведение также может быть очевидно из бифуркации кривой ZFC–FC $M(T)$.

Измерение диэлектрических характеристик проводилось после охлаждения образца до температуры ~ 10 К. Затем температуру стабилизировали и определяли емкость и диэлектрические потери на фиксированных частотах в диапазоне от 500 Hz до 100 kHz в отсутствие внешнего магнитного поля. Измерение проводилось до 300 К при нагреве. На основании этих измерений действительная часть диэлектрической проницаемости (ϵ') рассчитывается по формуле $(Cd)/(\epsilon_0 A)$, где C — емкость, [F], d — толщина таблетки, [m], ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость, $[8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}]$,

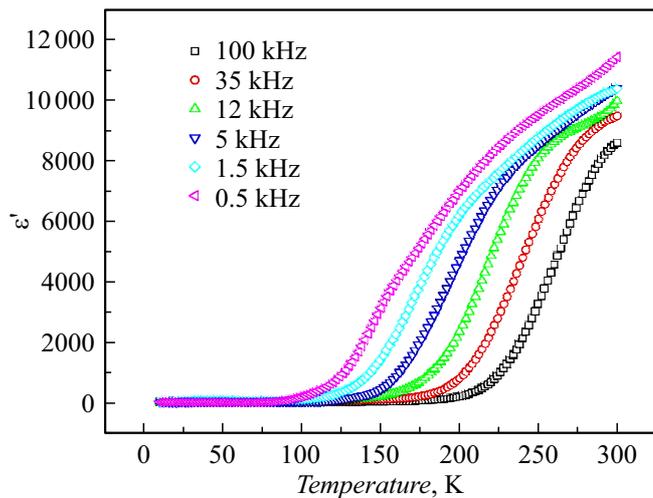


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости наночастиц CuO на разных частотах.

A — площадь поверхности таблетки, $[m^2]$. В дальнейшем для изучения магнитоимпедансного поведения наночастиц CuO измерение было повторено таким же образом в присутствии внешнего магнитного поля 1.3 Т.

На рис. 4 показана температурная зависимость диэлектрического поведения наночастиц CuO. Видно, что диэлектрическая проницаемость (ϵ') остается почти постоянной до 60 К, а затем быстро увеличивается в диапазоне температур 100–300 К. Увеличение диэлектрической проницаемости (ϵ') составляет до трех порядков. Наблюдение очень высокой диэлектрической проницаемости (ϵ') порядка 10^4 при 500 Гц для наночастиц CuO в данном случае соответствует результату, полученному нами ранее [22]. Как упоминалось выше, АФМ состояние наночастиц CuO наблюдается при 230 К. Это обеспечивает „пиннинг“ подрешеточных носителей заряда, что приводит к снижению диэлектрической проницаемости. Резкий спад при температуре ниже 160 К на всех измеренных частотах связан с неподвижными (замороженными) „дырками“ захваченными носителями заряда в АФМ расположении наночастиц CuO. Аналогичное высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon' \sim 2 \cdot 10^4$) наблюдалось в родственных керамических системах $ACu_3Ti_4O_{12}$, где $A = Ca, Sr, Cd, Bi_{2/3}, Ln_{2/3}$ [23,24], NiO легированном Li и Ti [25].

Высокое значение ϵ' также может быть вызвано термостимулированным действием. В настоящей работе была рассчитана плотность неспеченной таблетки CuO, которая составила 6.39 g/cm^3 , и после спекания плотность изменилась незначительно. Теоретическая плотность CuO с учетом анализа данных РФА по методу Ритвельда составила 6.41 g/cm^3 . Из исследования ПЭМ мы также можем сделать вывод, что зерна плотно упакованы, поэтому роль пустот в повышении диэлектрической проницаемости незначительна.

Как и ожидалось, диэлектрическая проницаемость наночастиц CuO уменьшается с увеличением частоты. Это связано с искажением дипольной ориентации, приводящей к уменьшению поляризации кристаллитов малых размеров. Частотная зависимость диэлектрических свойств приготовленных наночастиц CuO демонстрирует дисперсию.

С другой стороны, на графиках температурной зависимости диэлектрических потерь (тангенс δ) (рис. 5) прослеживается тенденция частотных изменений. При повышении температуры сначала увеличиваются диэлектрические потери, а после достижения максимального значения (область, содержащая пики, соответствующие частотам от 500 Гц до 100 кГц соответственно и температурам 100–200 К) диэлектрические потери начинают уменьшаться. При достижении минимума они снова начинают увеличиваться при повышении температуры. Таким образом, диэлектрические потери ($\tan \delta$) также демонстрируют дисперсионное поведение на температурных зависимостях. Частотно-зависимые диэлектрические потери в наночастицах CuO преобладают в диапазоне температур 100–200 К с низкими диэлектрическими утечками (< 5), однако, в конечном итоге, диэлектрические потери увеличиваются примерно в пятьдесят раз и достигают максимального значения 60 для частоты 500 Гц при комнатной температуре. В совокупности на основе зависимостей диэлектрической проницаемости и потерь можно сделать вывод, что наночастицы CuO демонстрируют высокодисперсионное поведение.

Чтобы понять динамику релаксации наночастиц CuO, температурная зависимость логарифма частоты максимума $\tan \delta_{\max}(T)$ аппроксимируется соотношением Аррениуса $f = f_0 \exp(-E/k_B T_{\max})$ (сплошная линия на рис. 6), где f_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергетический барьер релаксации, k_B — постоянная Больцмана. В районе $\tan \delta_{\max}(T)$ термически активируемая релаксационная реакция описывается с

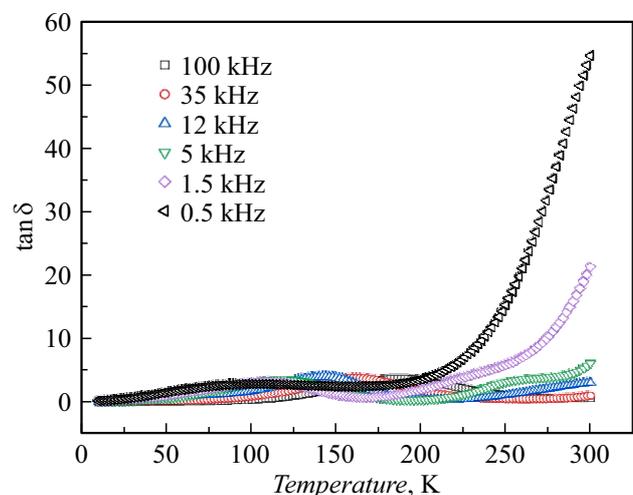


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь в наночастицах CuO на разных частотах.

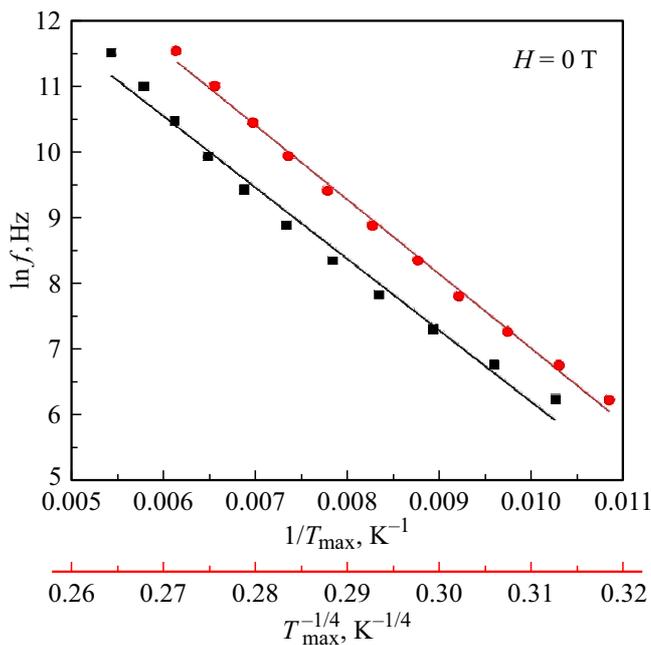


Рис. 6. Логарифмическая зависимость частоты (f) от $1/T_{\delta \max}$, отображающая температуру при максимуме тангенса диэлектрических потерь $\delta(f)$ для наночастиц CuO. Сплошные линии представляют наилучший результат аппроксимации с использованием модели Мотта (красная шкала (в онлайн версии)) и модели Аррениуса (черная шкала).

энергетическим барьером E около 0.0942 eV. Однако более внимательное рассмотрение экспериментальных результатов показывает отклонение от представления Аррениуса (черная шкала на рис. 6). Происхождение такого отклонения с очень низкой энергией активации в наночастицах CuO при температуре около 100–200 К может быть связано с поляронным механизмом релаксации [26]. Экспериментальный результат может быть лучше аппроксимирован (красная шкала (в онлайн версии) на рис. 6), если использовать соотношение $f = f_0 \exp[-(T_0/T_{\max})^{1/4}]$, где f_0 и T_0 — параметры аппроксимации [27]. Этот факт означает, что модель транспорта Мотта прыжкового типа с переменной длиной прыжка справедлива только в низкотемпературном режиме (< 200 К). Эти результаты могут быть качественно объяснены поляронной моделью [28]. При таком подходе в высокотемпературной области преобладает термически активируемый скачок с аррениусовской зависимостью.

Ввиду вышеупомянутых важных магнитных и диэлектрических свойств, особенно связанного поведения ФМ–АФМ и прыжков переменной длины (для $T < 200$ К) и термически активированных прыжков (для $T > 200$ К), была предпринята попытка изучить магнитную перестраиваемость диэлектрических свойств, т.е. магнитодиэлектрический эффект в наночастицах CuO.

На рис. 7 представлены данные полевой зависимости диэлектрической проницаемости на фиксированной частоте 12 kHz. Из рисунка видно, что умеренное внешнее магнитное поле ~ 1.3 Т вызывает значительное увеличение диэлектрической проницаемости (ϵ') в диапазоне температур 100–200 К. При дальнейшем повышении температуры значение диэлектрической проницаемости начинает возвращаться к поведению, аналогичному для нулевого поля. Для количественной оценки влияния магнитного поля на вставку рис. 7 представлен магнитодиэлектрический коэффициент как функция температуры, определяемый как $MD = ([\epsilon'(H) - \epsilon'(0)] / \epsilon'(0))$. Диэлектрическая проницаемость увеличивается до 2.5 раз на частоте 12 kHz при 1.3 Т. Одновременно MD обнаруживает максимум при температуре ~ 140 К. Такое значение является значительно более высоким при относительно низком магнитном поле в диапазоне температур, которым можно легко управлять с помощью жидкого азота. Одной из причин наблюдаемого поведения магнитодиэлектрического эффекта могут быть остаточные напряжения, вызванные наноразмерными эффектами, что подтверждается результатами подгонки дифрактограмм по методу Ритвельда.

Дополнительно, чтобы исследовать влияние магнитного поля на диэлектрические характеристики, они были измерены в зависимости от температуры на фиксированных частотах при действии постоянного магнитного поля 1.3 Т. Поведение диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь оказалось таким же, как и для нулевого поля, но величина этих параметров изменяется. По тангенсу угла потерь δ было оценено диэлектрическое поведение в соответствии с моделью прыжкового транспорта Мотта с переменной длиной прыжка (рис. 8). Там же приведены данные для нулевого поля, хотя и с другим уклоном. Это указывает на то, что при

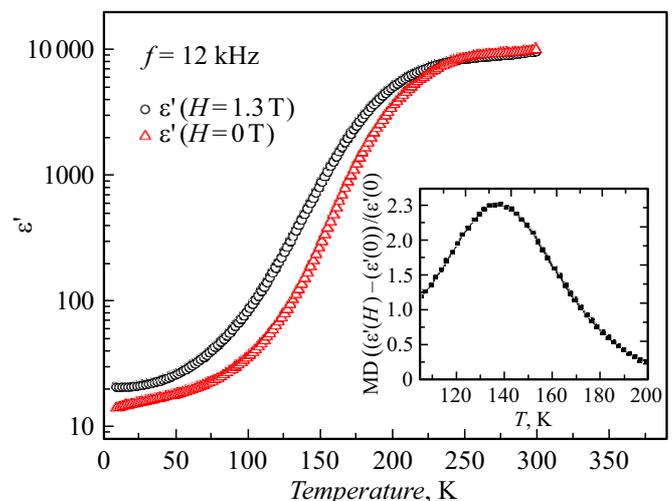


Рис. 7. Температурная зависимость ϵ' , измеренная в приложенном магнитном поле (1.3 Т) на фиксированной частоте 12 kHz. На вставке: магнитодиэлектрический эффект в интервале температур 105–200 К.

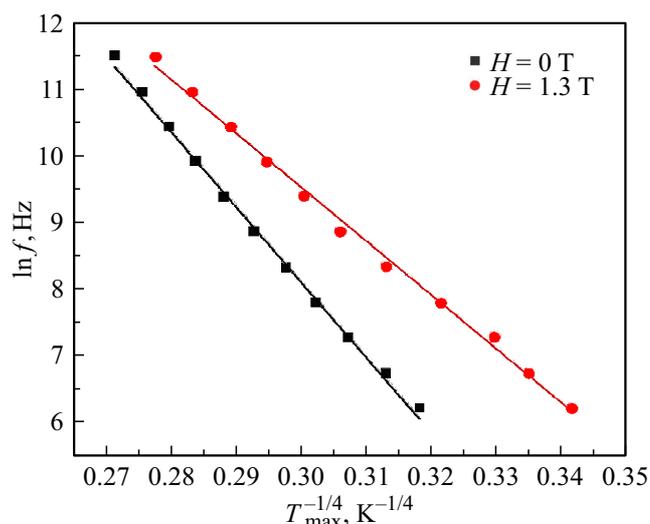


Рис. 8. Логарифмическая зависимость частоты (f) от $1/T_{\delta_{\max}}$, отображающая температуру при максимуме тангенса диэлектрических потерь $\delta(f)$ для наночастиц CuO в присутствии магнитного поля.

приложении магнитного поля можно оптимизировать диэлектрическую релаксацию.

Заключение

В работе исследованы структурные, магнитные, диэлектрические и магнитодиэлектрические свойства наночастиц CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления с последующим кислородным отжигом, прессованием и спеканием. На основе уточнения Ритвельда установлено, что наночастицы синтезированы в чистой моноклинной фазе CuO с размером кристаллитов ~ 21 nm. С помощью ПЭМ была подтверждена неправильная форма наночастиц CuO, диапазон размеров 5–30 nm со средним размером ~ 22 nm. Температурно-зависимые диэлектрические исследования наночастиц CuO показывают, что механизм диэлектрической релаксации в данном случае соответствует модели прыжкового транспорта Мотта с переменной длиной прыжка, а не поведению Аррениуса. Обнаружено, что значение магнитодиэлектрического отношения наночастиц CuO достигает пика при 140 K в относительно низком поле (1.3 T). Ввиду обнаруженных магнитных, диэлектрических и магнитодиэлектрических свойств, наночастицы CuO, полученные с помощью предложенного метода, привлекательны для потенциальных применений в устройствах, основанных на точной настройке магнитоимпедансных свойств.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ES-2021-0026.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang. *Progr. Mater. Sci.*, **60**, 208 (2014). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003
- [2] S. Steinhauer. *Chemosensors*, **9** (3), 51 (2021). DOI: 10.3390/chemosensors9030051
- [3] A. Angi, D. Sanli, C. Erkey, Ö. Birer. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (2), 854 (2014). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.09.006
- [4] A.S. Zoofakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullaned, K. Kalantar-zadeh. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5247 (2014). DOI: 10.1039/C4TC00345D
- [5] J.A. Spencer, A.L. Mock, A.G. Jacobs, M. Schubert, Y. Zhang, M.J. Tadjer. *Appl. Phys. Rev.*, **9**, 011315 (2022). DOI: 10.1063/5.0078037
- [6] X. Wang, L. de'Medici, A.J. Millis. *Phys. Rev. B*, **83**, 094501 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094501
- [7] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, В.Л. Арбузов, А.С. Овчинников, Н.М. Чеботаев, А.А. Самохвалов. *ФТТ*, **39** (12), 2141 (1997).
- [8] J. Leitner, D. Sedmidubský, O. Jankovský. *Materials*, **12** (20), 3355 (2019). DOI: 10.3390/ma12203355
- [9] Y. Zhu, Z. Zhuang, Z. Liu, Z. Guo, X. Huang. *J. Electroanalytical Chem.*, **936**, 117374 (2023). DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117374
- [10] I.V. Karpov, A.V. Ushakov, V.G. Demin, E.A. Goncharova, A.A. Shaihadinov. *JOM*, **72**, 3952 (2020). DOI: 10.1007/s11837-020-04221-5
- [11] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, Е.А. Гончарова, М.В. Брунгардт, В.Г. Демин. *ЖТФ*, **91** (12), 1986 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21 [A.V. Ushakov, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, E.A. Goncharova, M.V. Brungardt, V.G. Demin. *Tech. Phys.*, **67** (15), 2410 (2021). DOI: 10.21883/TP.2022.15.55268.157-21]
- [12] E. Batsaikhan, C.-H. Lee, H. Hsu, C.-M. Wu, J.-C. Peng, M.-H. Ma, S. Deleg, W.-H. Li. *ACS Omega*, **5** (8), 3849 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.9b02913
- [13] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, В.В. Осипов, Н.А. Виглин, С.В. Наумов, Н.И. Солин, Б.А. Гижевский, И.Б. Смоляк, В.А. Теплов, В.П. Пилюгин. *ФТТ*, **38** (11), 3277 (1996).
- [14] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, М.И. Петров, Л.Ю. Федоров. *ФТТ*, **57** (5), 903 (2015). [A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petrov, L.Yu. Fedorov. *Phys. Solid State*, **57** (5), 919 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415050303]
- [15] H.C.R. Bitra, A.V. Rao, K.S. Babu, G.N. Rao. *Mater. Chem. Phys.*, **254**, 123379 (2020). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123379
- [16] Z. Wang, N. Qureshi, S. Yasin, A. Mukhin, E. Ressouche, S. Zherlitsyn, Y. Skourski, J. Geshev, V. Ivanov, M. Gospodinov, V. Skumryev. *Nature Commun.*, **7**, 10295 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10295
- [17] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petrov. *Vacuum*, **133**, 25 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.08.007

- [18] Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев. Перспективные материалы, **8**, 60 (2017). [L.Yu. Fedorov, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, A.A. Lepeshev. Inorgan. Mater.: Appl. Res., **9** (2), 323 (2018). DOI: 10.1134/S2075113318020107]
- [19] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst., **2**, 65 (1969).
- [20] G. Döring, C. Sternemann, A. Kaprolat, A. Mattila, K. Hämmäläinen, W. Schülke. Phys. Rev. B, **70**, 085115 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.085115
- [21] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, А.Е. Ермаков, А.А. Мысик. ФТТ, **45** (2), 290 (2003).
- [22] A.A. Lepeshev, N.A. Drokin, A.V. Ushakov, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, E.P. Bachurina. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **29** (14), 12118 (2018). DOI: 10.1007/s10854-018-9319-2
- [23] O.Z. Yanchevskii, O.I. V'yunov, A.G. Belous, L.L. Kovalenko. J. Alloys Compounds, **874**, 159861 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159861
- [24] M.M. Ahmad, A. Alshoaibi, S.A. Ansari, T.S. Kayed, H.A. Khater, H.M. Kotb. Materials, **15** (9), 3173 (2022). DOI: 10.3390/ma15093173
- [25] J. Wu, C.-W. Nan, Y. Lin, Y. Deng. Phys. Rev. Lett., **89** (21), 217601 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.217601
- [26] L. Zhang, Z.-J. Tang. Phys. Rev. B, **70**, 174306 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.174306
- [27] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979)
- [28] S. Mukherjee, S. Chatterjee, S. Rayaprol, S.D. Kaushik, S. Bhattacharya, P.K. Jana. J. Appl. Phys., **119**, 134103 (2016). DOI: 10.1063/1.4945318