

03,12

## Электрические свойства интеркалированных соединений $Ag_x MoSe_2$ в постоянном и переменном полях

© В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева

Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2017 г.)

На интеркалированных образцах  $Ag_x MoSe_2$  наряду с температурными измерениями электросопротивления на постоянном токе проведены измерения на переменном токе с использованием методики импедансной спектроскопии в широкой области частот и при различных температурах. Показано активационное поведение проводимости на постоянном токе, увеличивающейся по мере возрастания содержания серебра в образцах. Проводимость на переменном токе испытывает частотную дисперсию, которая описывается „универсальным динамическим откликом“ (UDR). При этом показано, что релаксационные процессы при переносе заряда в переменном поле ускоряются при возрастании содержания серебра в образцах и при увеличении температуры. Полученные данные анализируются с использованием зонной и прыжковой моделей проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

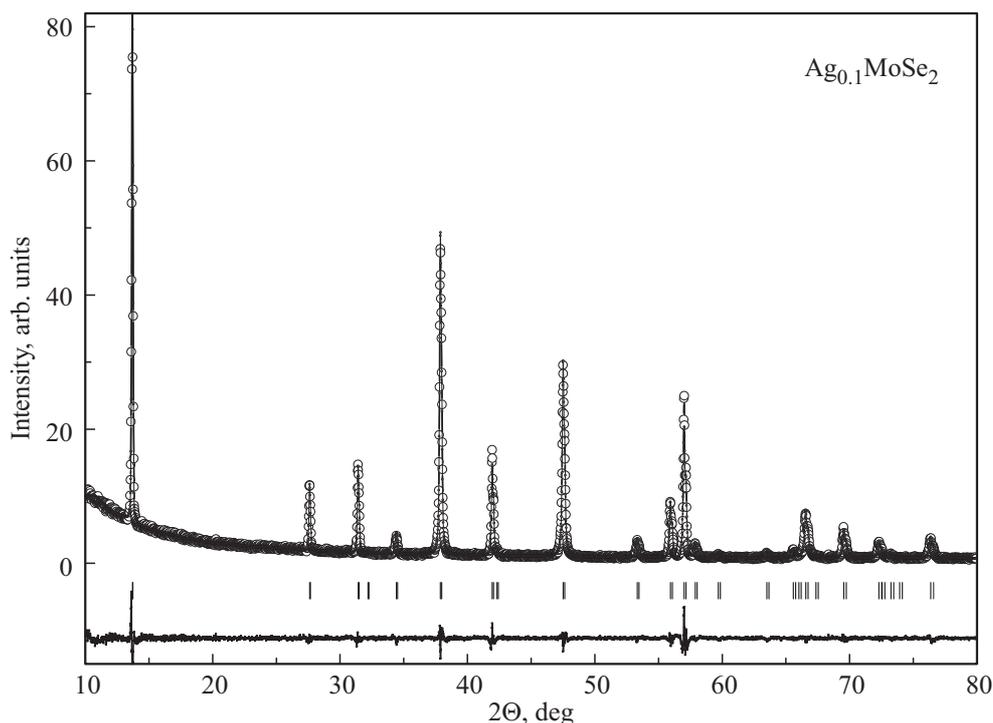
DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46110.362

### 1. Введение

Дихалькогениды молибдена  $MoX_2$  ( $X = S, Se$ ) также, как и подобные соединения элементов 4 группы Периодической таблицы (например, дихалькогениды титана), обладают слоистой кристаллической структурой. Структурные различия, однако, состоят в том, что если для  $TiX_2$  характерна модификация  $1T$  с октаэдрической координацией атомов титана, то диселенид молибдена может иметь различные структурные модификации (политипы) такие как  $2H-MoSe_2$  и  $3R-MoSe_2$ , отличающиеся положением атомов и количеством слоев  $MoSe_2$  в элементарной ячейке. Модификация  $2H-MoSe_2$  описывается в рамках гексагональной структуры (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). Элементарная ячейка  $2H-MoSe_2$  содержит два слоя  $MoSe_2$  с тригонально-призматическим окружением атомов молибдена [1,2]. Благодаря слабой связи между слоями  $MoSe_2$ , эти соединения широко используются в качестве твердых смазок. Их трибологические характеристики активно изучаются с целью использования для разных материалов и для различных условий эксплуатации [3,4].

По своим электрическим свойствам  $MoSe_2$  является полупроводником с шириной запрещенной зоны, изменяющейся в зависимости от количества слоев и составляющей около 1.5 eV для монослоя и 1.1 eV для объемного материала [5,6]. Поскольку дихалькогениды молибдена часто называют графеноподобными материалами вследствие легкого отщепления отдельных слоев, то многие работы посвящены их получению, исследованию физических свойств таких монослоев, а также процессов происходящих на межфазных границах электронных устройств, содержащих  $MoSe_2$  [7–10]. Полупроводнико-

вые свойства этих материалов привлекают внимание исследователей вследствие их потенциальных электрохимических и оптоэлектронных применений [11,12]. Однако области применения дихалькогенидов молибдена в сравнении с существующими использованиями могут быть значительно расширены за счет слоистых наноструктур с новыми физическими свойствами, а также интеркалированных фаз. Слоистая структура  $MoX_2$  облегчает процесс интеркаляции, который позволяет существенно модифицировать свойства подобных материалов. Ранее проводившиеся исследования показали, что  $MoSe_2$  может быть интеркалирован щелочными, щелочноземельными и переходными металлами [13,14]. В частности, интеркаляция лития в  $MoSe_2$  имеет своей целью исследовать возможность создания материалов с достаточно высокой подвижностью ионов, что необходимо для их применения в источниках тока. Помимо литийсодержащих соединений существует целая группа материалов, где подвижными являются катионы серебра [15,16]. При исследованиях интеркалированных серебром дихалькогенидов элементов 4 группы Периодической таблицы (Ti, Zr, Hf) были получены данные, свидетельствующие о достаточно высокой подвижности ионов серебра в этих материалах [17–19]. Самосогласованный процесс миграции ионов серебра и электронов наблюдался в  $Ag_x HfSe_2$ , что приводило к установлению поляризации при приложении электрического поля и ее исчезновению в течение некоторого времени после выключения поля [20]. Эти данные показывают, что дихалькогениды переходных металлов, интеркалированные атомами серебра, обладают достаточно высокой подвижностью ионов серебра и могут рассматриваться как материалы со смешанной электронно-ионной прово-



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$ . Точки — экспериментальные значения интенсивности, сплошная линия — расчетный профиль. Внизу показана разностная кривая между ними. Вертикальные штрихи указывают положения брегговских рефлексов в структуре  $2H\text{-MoSe}_2$ .

димостью, что является существенным, например, для разработки электродных материалов. Одним из факторов, обуславливающих заметную подвижность ионов серебра в интеркалированных соединениях со слоистой структурой может считаться то, что ионы серебра, вследствие сферической симметрии  $5s$ -электронных состояний, не обладают склонностью к установлению ковалентных связей с молекулярными орбиталями матрицы, в противоположность тому, как это происходит при введении  $3d$ -элементов [21,22]. Это дополнительно ведет к снижению энергии связи таких ионов со слоями  $\text{MoSe}_2$  в кристаллической решетке.

Приведенные данные показывают, что исследование особенностей переноса заряда в интеркалированных материалах на основе дихалькогенидов переходных металлов имеет научный интерес и может способствовать разработке новых функциональных материалов. Данной проблеме посвящена настоящая работа, направленная на изучение электрических свойств диселенида молибдена, интеркалированного атомами серебра, в постоянном и переменном электрических полях.

## 2. Эксперимент

Исходный диселенид молибдена и интеркалированные образцы  $\text{Ag}_x\text{MoSe}_2$  ( $x = 0.1; 0.20$ ) синтезировались из исходных элементов методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах в две стадии. Та-

кая технология ранее неоднократно использовалась для синтеза интеркалированных материалов на основе дихалькогенидов титана и детально описано в целом ряде работ [21–23]. После серии гомогенизационных отжигов была проведена рентгенографическая аттестация исходной матрицы  $\text{MoSe}_2$  и интеркалированных образцов на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{CuK}\alpha$  излучении. Результаты аттестации подтвердили однофазность исходной матрицы и синтезированных образцов  $\text{Ag}_x\text{MoSe}_2$  ( $x = 0.1; 0.2$ ). Обработка рентгенографических данных проводилась методом Ритвельда с использованием программы „FULLPROF“ [24].

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  и результаты ее обработки. Как показали расчеты, кристаллическая структура полученных образцов полностью соответствует структуре  $2H\text{-MoSe}_2$  при статистическом характере расположения интеркалированных атомов между слоями  $\text{MoSe}_2$ . Погрешности в определении параметров элементарной ячейки составили  $\Delta a = \pm 0.002 \text{ \AA}$  и  $\Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

Измерения температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе были выполнены на прессованных и дополнительно спеченных образцах в форме параллелепипеда. Измерения на переменном токе проводились на этих же образцах при нескольких фиксированных температурах в диапазоне линейных частот ( $f$ ) от 10 Hz до 5 MHz с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A. Измерение спектров комплексного

импеданса осуществлялось по группе программно выбранных по частоте точек при амплитуде переменного сигнала 0.2 V. Вследствие того, что интеркалированные образцы обладали высокими значениями электросопротивления, все измерения проводились двухэлектродным методом. Для уменьшения контактного сопротивления на торцовые поверхности образцов наносилась проводящая паста, что обеспечивало их эквипотенциальность и одинаковость значений тока по сечению образцов.

### 3. Результаты

В результате обработки рентгенографических данных были определены значения параметров элементарной ячейки синтезированных материалов, которые приведены в табл. 1. Значения параметров для  $MoSe_2$  находятся в интервале имеющих данных, полученных в различных работах [2,25,26]. Как видно, изменение параметра  $a$  находится в пределах экспериментальной погрешности, а параметр  $c$  испытывает незначительное уменьшение при возрастании содержания серебра, что подтверждает практическое отсутствие ковалентных связей интеркалированных атомов с окружающими их слоями  $MoSe_2$ .

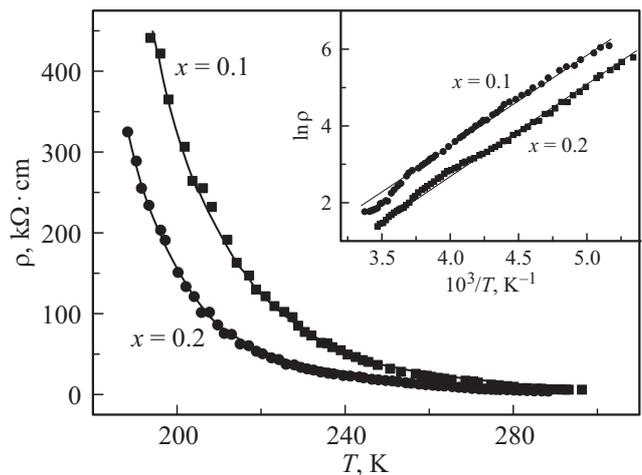
Поскольку диселенид молибдена, как следует из литературных данных, является полупроводником, то при контакте полученных образцов с металлическими электродами могут возникать нелинейные эффекты. Проведенные измерения вольт-амперных характеристик при знакопеременном и обратимом изменении прикладываемой разности потенциалов показало их линейный характер, свидетельствующий об омическом характере использованных контактов.

Температурные зависимости удельного электросопротивления на постоянном токе  $\rho_{dc}(T)$  для интеркалированных образцов  $Ag_x MoSe_2$  представлены на рис. 2. Видно, что эти зависимости соответствуют активационному типу проводимости. При возрастании содержания серебра электросопротивление уменьшается, что связано с увеличением концентрации носителей заряда. Активационный характер этих зависимостей может быть обусловлен различными механизмами переноса заряда: зонным, когда энергия активации соответствует энергии возбуждения электронных состояний, и прыжковым, когда энергия активации представляет собой величину барьера, разделяющего различные положения носителей заряда в кристаллической решетке.

Энергии активации проводимости для обоих образцов, определенные в рамках зонной модели согласно выра-

**Таблица 1.** Значения параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки соединений  $Ag_x MoSe_2$

$x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	3.287	12.925
0.1	3.285	12.918
0.2	3.283	12.916

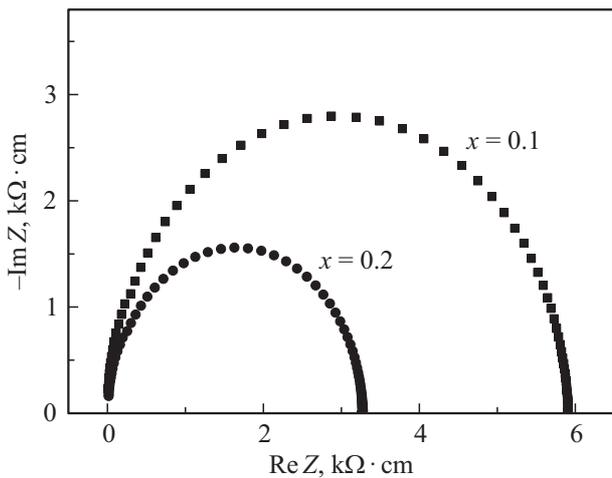


**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электросопротивления интеркалированных образцов  $Ag_x MoSe_2$  в постоянном поле. На вставке показаны зависимости  $\ln \rho_{dc}$  от обратной температуры.

жению  $\rho_{dc} = \rho_0 \exp(\Delta E_a/kT)$  имеют практически одну и ту же величину, как это показано на вставке к рис. 2, и составляют  $\Delta E_a = (0.27 \pm 0.02) \text{ eV}$ . Учитывая значительную величину запрещенной зоны в исходной матрице, эти значения свидетельствуют о том, что проводимость может иметь примесный характер. Уменьшение электросопротивления при возрастании содержания серебра в этом случае связано с увеличением количества примесных состояний, а не с изменением их положения в энергетическом спектре.

В случае прыжковой проводимости, согласно модели Мотта [27] температурная зависимость электросопротивления может быть описана выражением  $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ . Представление зависимостей  $\rho_{dc}(T)$  в координатах  $\ln \rho - (T)^{-1/4}$  показало, что они также имеют линейный характер и, следовательно, могут соответствовать прыжковому механизму.

Таким образом, различные способы обработки экспериментальных зависимостей  $\rho_{dc}(T)$  не позволяют сделать определенного заключения о механизмах проводимости в исследуемых соединениях. Использование импедансной спектроскопии может дать дополнительные сведения о микроскопическом механизме движения носителей заряда [28]. На рис. 3 представлены импедансные спектры образцов  $Ag_x MoSe_2$ , полученные при комнатной температуре ( $T = 296 \text{ K}$ ). Видно, что эти зависимости представляют собой дуги достаточно правильных полуокружностей, радиус которых уменьшается по мере возрастания содержания серебра в образцах. Подобный вид зависимостей, согласно литературным данным, соответствует эквивалентной схеме, состоящей из параллельно соединенных между собой активного сопротивления  $R_a$  и емкости  $C$  [28]. Важно отметить, что центры полуокружностей располагаются на действительной оси в противоположность тому, что



**Рис. 3.** Импедансные спектры образцов  $Ag_x MoSe_2$  при  $T = 296$  К.

наблюдалось ранее для образцов системы  $Ag_x HfSe_2$  [29]. Поэтому можно считать, что элементы эквивалентной схемы сохраняют постоянные значения, а происходящие в переменном поле процессы переноса заряда могут быть описаны одним временем релаксации, что соответствует дебаевскому характеру релаксационных процессов. Стремление спектров к нулевому значению на оси абсцисс при высоких частотах свидетельствует о незначительности контактного сопротивления.

Частоты  $f_{max}$ , при которых мнимая часть импеданса на рис. 3 принимает максимальное значение, составляют  $f_{max} = 170$  kHz и  $f_{max} = 230$  kHz для  $Ag_{0.1} MoSe_2$  и  $Ag_{0.2} MoSe_2$  соответственно. При этих значениях должно выполняться условие  $R_a \cdot C \cdot \omega_{max} = 1$ , где  $\omega_{max} = 2\pi \cdot f_{max}$  — циклическая частота. Это позволяет определить постоянную времени данной эквивалентной схемы для каждого образца и характерные времена релаксации  $\tau = R_a \cdot C = 1/\omega_{max}$ , которые составляют  $0.94 \mu s$  и  $0.7 \mu s$ , для образцов с  $x = 0.1$  и  $x = 0.2$  соответственно (табл. 2). Следует отметить, что времена релаксации в  $Ag_x MoSe_2$  оказываются менее зависимыми от содержания серебра и более близкими между со-

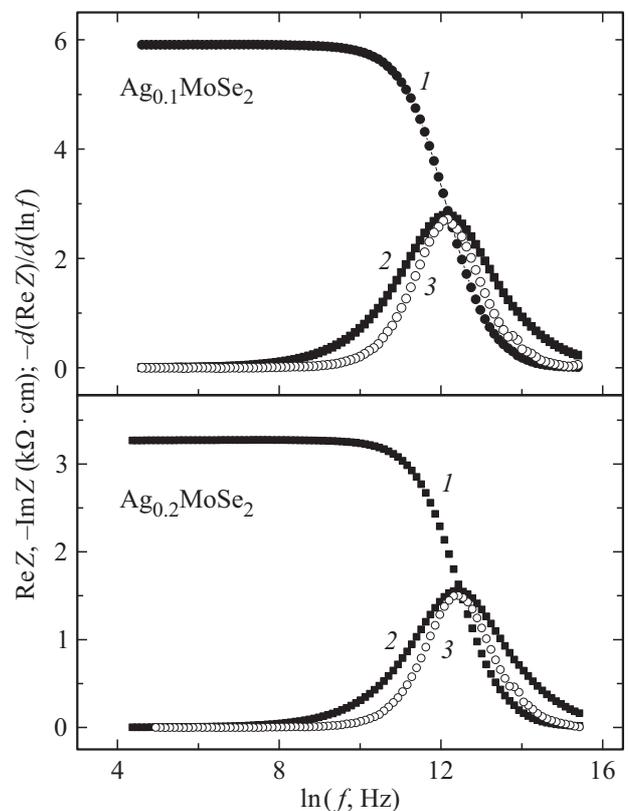
**Таблица 2.** Значения частот ( $f_{max}$ ), соответствующих максимальному значению ( $Im Z$ ), времена релаксации ( $\tau$ ), частоты, соответствующие началу частотной дисперсии ( $f_{jmp}$ ), значения показателя степени  $n$  для образцов  $Ag_x MoSe_2$  при различных температурах ( $T$ )

$x$	$T, K$	$f_{max}, kHz$	$\tau = 1/2\pi \cdot f_{max}, \mu s$	$n$	$f_{jmp}, kHz$
0.1	296	170	0.94	0.88	32
0.2	296	230	0.7	0.93	70
0.2	313	279	0.57	0.96	110
0.2	323	396	0.4	0.99	158
0.2	333	557	0.28	1.0	207
0.2	343	882	0.18	1.0	290

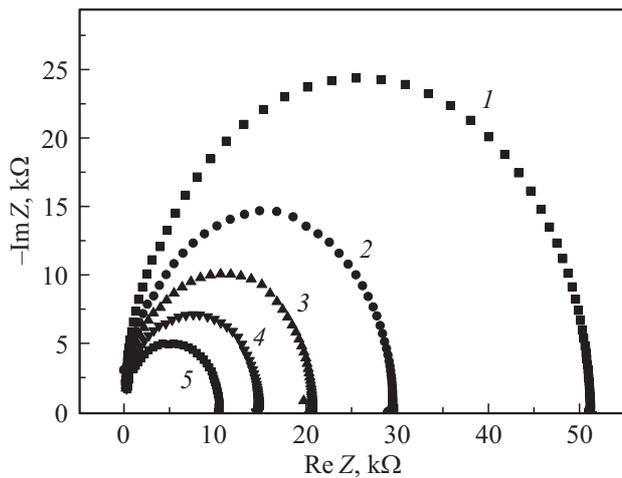
бой, чем в ранее исследованных соединениях  $Ag_x HfSe_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ), где эти значения отличаются почти в 10 раз [29].

Частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексного импеданса для образцов  $Ag_{0.1} MoSe_2$  и  $Ag_{0.2} MoSe_2$  при  $T = 296$  К показаны на рис. 4. Мнимая часть характеризуется максимумом при частоте  $f_{max}$ , а на зависимости реальной части постоянное значение  $Re Z$  сменяется резким уменьшением при возрастании частоты тока. Там же представлены зависимости производной  $-d(Re Z)/d(\ln f)$ , которые показывают, что для обоих образцов максимальное по модулю значение  $|Im Z|$  в точности соответствует точке перегиба на кривой  $Re Z$  и при данной частоте мнимая и действительная части импеданса равны по абсолютной величине. Это представляет собой дополнительное свидетельство в пользу дебаевского характера релаксационных процессов с определенным значением времени релаксации.

На частотной зависимости комплексной проводимости, построенной в логарифмическом масштабе, ее постоянное значение, совпадающее с проводимостью на постоянном токе, сменяется возрастанием при увеличении частоты. Такая дисперсия, получившая название универсального динамического отклика (UDR), как указывается в литературе, характерна для различных классов материалов, где поведение носителей заряда осуществ-



**Рис. 4.** Частотные зависимости реальной  $Re Z$  (1) и мнимой  $-Im Z$  (2) составляющих импеданса, производной  $d(Re Z)/d(\ln f)$  (3) для образцов  $Ag_x MoSe_2$  при  $T = 296$  К.



**Рис. 5.** Импедансные спектры образца  $Ag_{0.2}MoSe_2$  при температурах: 296 К (1), 313 К (2), 323 К (3), 333 К (4), 343 К (5).

ляется по прыжковому механизму [28,30]. Типичный вид такой зависимости можно видеть далее для образца  $Ag_{0.2}MoSe_2$ . В этой дисперсионной области величина комплексной проводимости может быть представлена как  $Y(\omega) \propto \omega^n$ , где  $n$  — показатель степени, который может быть меньше или равен единице. Величины параметра  $n$  для образцов  $Ag_{0.1}MoSe_2$  и  $Ag_{0.2}MoSe_2$  при  $T = 296$  К были определены из наклона дисперсионной области и составили 0.88 и 0.93.

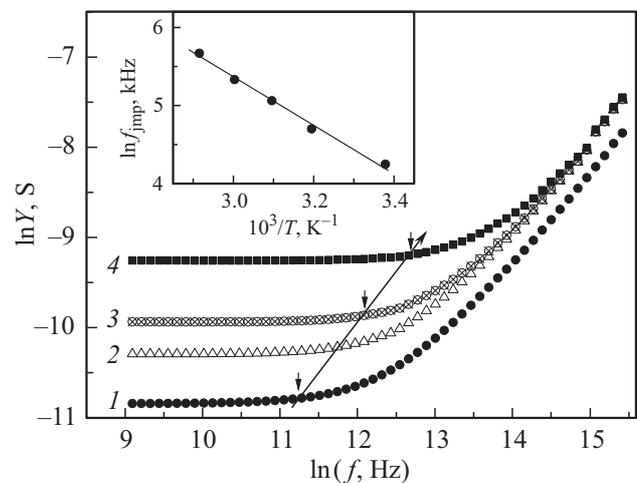
Частота, при которой происходит переход от частотно независимой к дисперсионной области, может быть названа прыжковой частотой ( $f_{jmp}$ ), а обратная ей величина может быть охарактеризована как время оседлой жизни носителя заряда при его возбуждении переменным электрическим полем [31]. Наличие такой дисперсии, согласно литературным данным, обусловлено релаксацией ионной атмосферы при перемещении носителя заряда в новое положение. Величины  $f_{jmp}$  для исследованных образцов представлены в табл. 2.

Температурные измерения с использованием переменного тока были проведены на образце  $Ag_{0.2}MoSe_2$  и полученные данные в виде импедансных спектров представлены на рис. 5. Видно, что дуги окружностей на комплексной плоскости по мере повышения температуры смещаются по направлению к началу координат, при этом циклическая частота, отвечающая максимумам кривых возрастает. Увеличению частоты соответствует и монотонное уменьшение времени релаксации (табл. 2).

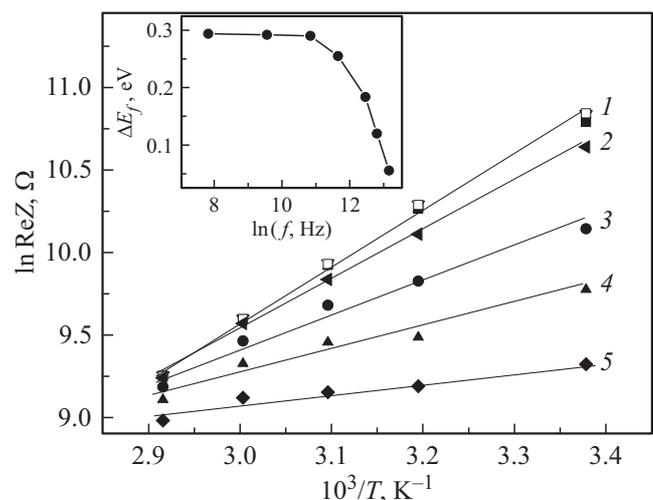
На рис. 6 показаны логарифмические зависимости комплексной проводимости от частоты для образца  $Ag_{0.2}MoSe_2$  при различных температурах. В то время как проводимость возрастает при повышении температуры, наклон дисперсионной части и, следовательно, величина показателя степени  $n$  в зависимости от температуры изменяется незначительно в пределах 0.93–1.0. Вместе с тем значения прыжковой частоты с повышением температуры монотонно возрастают и могут быть

описаны активационной зависимостью, показанной на вставке к рис. 6.

На зависимости реальной части импеданса  $Re Z(f)$ , как это видно на рис. 4, резкое уменьшение ее величины происходит, начиная с некоторой частоты, которая также соответствует дисперсионной области комплексной проводимости. Используя импедансные данные для  $Ag_{0.2}MoSe_2$ , нами были построены температурные зависимости  $\ln(Re Z)$  от обратной температуры при различных фиксированных значениях частоты переменного сигнала. Такие зависимости, как показано на рис. 7, имеют линейный характер и позволяют определить энергию активации  $\Delta E_f$  при возбуждении переменным



**Рис. 6.** Частотные зависимости комплексной проводимости образца  $Ag_{0.2}MoSe_2$  при различных температурах: 296 К (1), 313 К (2), 323 К (3), 343 К (4). На вставке: температурная зависимость прыжковой частоты.



**Рис. 7.** Зависимости  $\ln Re Z$  от обратной температуры для образца  $Ag_{0.2}MoSe_2$  при различных частотах переменного тока: 2.5, 14, 50 kHz (1), 112 kHz (2), 250 kHz (3), 350 kHz (4), 500 kHz (5). На вставке показана частотная зависимость энергии активации.

электрическим полем разной частоты (вставка к рис. 7). Величина  $\Delta E_f = 0.28$  eV, практически постоянная в низкочастотной области, соответствует значению  $\Delta E_a$ , полученному из экспериментов на постоянном токе, а затем снижается в несколько раз при возрастании частоты. Таким образом, уменьшение активной части импеданса и рост комплексной проводимости при возрастании частоты переменного электрического поля происходит вследствие снижения барьеров для переноса заряда. Поскольку дисперсионная область проводимости ассоциируется с прыжковым механизмом, то это означает, что прыжковая проводимость начинает превышать проводимость по зонному механизму [32]. Это, вероятно, связано с переносом носителей заряда между примесными центрами донорного типа при их неупорядоченном расположении в кристаллической решетке.

#### 4. Заключение

Поликристаллические образцы диселенида молибдена, интеркалированные атомами серебра  $\text{Ag}_x\text{MoSe}_2$  ( $x = 0.1; 0.2$ ), были синтезированы методом твердофазных реакций, проведена их структурная аттестация и определены их параметры элементарной ячейки. На интеркалированных образцах проведены исследования их электрических свойств в постоянных и переменных электрических полях. Данные, полученные на постоянном токе, показали, что проводимость образцов носит активационный характер, а электросопротивление образцов при увеличении содержания серебра уменьшается. В результате анализа возможных моделей для описания активационного характера проводимости в постоянном поле была показана возможность использования как зонной, так и прыжковой модели. Дополнительные данные о микроскопическом механизме проводимости были получены при исследовании комплексного импеданса в области частот 10 Hz–5 MHz и при различных температурах. Импедансные спектры представляют собой дуги правильных полуокружностей, центры которых расположены на действительной оси, что соответствует определенному времени релаксации, и может свидетельствовать о дебаевском характере релаксационных процессов. Времена релаксации уменьшаются при возрастании содержания серебра в образцах и при увеличении температуры.

Частотные зависимости комплексной проводимости у обоих образцов при различных температурах испытывают дисперсию, которая описывается степенным законом  $Y \propto \omega^n$ , характерным для прыжковой проводимости. Значения показателя степени  $n \leq 1$  также соответствуют данной модели. Частота, при которой происходит переход к дисперсионной области (прыжковая частота) возрастает при увеличении содержания серебра в образцах и температуры. Совместный анализ температурных и частотных зависимостей активной части импеданса и комплексной проводимости в дисперсионной области

показал, что возрастание проводимости при увеличении частоты переменного электрического поля определяется уменьшением энергетических барьеров для переноса заряда по механизму прыжковой проводимости. Практическое совпадение энергий активации проводимости полученных как в постоянном, так и в низкочастотном переменном поле указывает на преобладание зонного механизма переноса заряда в этом частотном диапазоне. При увеличении частоты переменного тока вероятность переноса заряда по прыжковому механизму возрастает. На основании полученных данных сделан вывод, что относительные вклады различных механизмов переноса заряда в диселениде молибдена, интеркалированном серебром, могут изменяться в зависимости от частоты изменения электрического поля.

#### Список литературы

- [1] В.Л. Калихман, Я.С. Уманский. УФН **108**, 503, (1972).
- [2] P.B. James, M.T. Lavik. Acta Cryst. **16**, 1183 (1963).
- [3] М.В. Лобанов, Т.А. Лобова, Д.Н. Шевченко, Т.А. Свиридова. Изв. вузов. Цветная металлургия **4**, 57 (2005).
- [4] В.Ю. Фоминский, С.Н. Григорьев, Р.И. Романов, В.Н. Неволин. ЖТФ **82**, 90 (2012).
- [5] H. Lee, Ji.H. Kim, Ch.J. Lee. Appl. Phys. Lett. **109**, 222105 (2016).
- [6] Th. Boker, R. Severin. Phys. Rev. B **64**, 235305 (2001).
- [7] M.Q. Xue. Chalcogenide Lett. **13**, 73 (2016).
- [8] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H.M. Hill, A.M. van der Zande, D.A. Chenet, En-Min Shih, J. Hone, T.F. Heinz. Phys. Rev. B **90**, 205422 (2014).
- [9] C.K. Sumesh, K.D. Patel, V.M. Pathak, R. Srivastava. J. Electron Dev. **8**, 324 (2010).
- [10] Y. Jin, D.H. Keum, Sung-Jin An, J. Kim, H.S. Lee, Y.H. Lee. Adv. Mater. **27**, 5534 (2015).
- [11] S.Y. Hu, C.H. Liang. J. Alloys Comp. **442**, 242 (2007).
- [12] J. Jortner, C.N.R. Rao. Pure Appl. Chem. **74**, 1491 (2002).
- [13] J. Morales, J. Santos, K.L. Tirado. Solid State Ionics **83**, 57 (1996).
- [14] P.A. Berseth, Th.A. Hughes, R. Schneidmiller, A. Smalley, D.C. Johnson. Solid State Sci. **4**, 717 (2002).
- [15] Ю.А. Гуревич. Твердые электролиты. Наука, М. (1986). 173 с.
- [16] Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992). 286 с.
- [17] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. ФТТ **45**, 1968 (2003).
- [18] А.Н. Титов. ФТТ **51**, 675 (2009).
- [19] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. J. Alloys Comp. **219**, 55 (1995).
- [20] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, 14 (2013).
- [21] В.Г. Плещев, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. ФТТ **46**, 1153 (2004).
- [22] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin. J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 506002 (2009).

- [23] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 13 (2001).
- [24] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [25] S.K. Srivastava, B.M. Avasthi. *J. Mater. Sci.* **24**, 1919 (1989).
- [26] M.M. Vora, A.M. Vora. *J. Semicond.* **33**, 012001 (2012).
- [27] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [28] *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications* / Eds E. Barsoukov, J.R. Macdonald. John Wiley & Sons Inc., N.J. (2005). 595 p.
- [29] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФГТ* **55**, 1281 (2013).
- [30] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207601-1 (2003).
- [31] S. Kallel, A. Nasri, N. Kallel, H. Rahmouni, O. Pen a, K. Khirouni, M. Oumezzine. *Physica B* **406**, 2172 (2011).
- [32] J. Han, M. Shen, W. Cao, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 67 (2003).

*Редактор Т.Н. Василевская*