

03,05

## Магнетосопротивление и ИК-спектр примесных состояний в пленке $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

© С.С. Аплеснин<sup>1,2</sup>, А.Н. Масюгин<sup>1</sup>, В.В. Кретинин<sup>1</sup>, С.О. Коновалов<sup>1</sup>, Н.П. Шестаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: apl@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2020 г.

В окончательной редакции 18 октября 2020 г.

Принята к публикации 20 октября 2020 г.

В поликристаллических пленках цериевого феррита граната найдена величина щели в спектре электронных возбуждений, электронные переходы между примесными двухвалентными и четырехвалентными ионами железа и церия из ИК-спектров поглощения. Найдены температуры делокализации двухвалентных состояний железа из импедансной спектроскопии, электросопротивления и ИК-спектров. Найдено отличие магнетосопротивления на переменном и постоянном токе, которое объясняется в модели диэлектрически неоднородной среды.

**Ключевые слова:** магнитоимпеданс, ИК-спектроскопия, цериевый феррит гранат, тонкие пленки.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50466.222

### 1. Введение

Пленки феррит-гранатов с редкоземельными катионами обладают потенциальной возможностью использования в магнитооптике [1–3], в том числе магнито-плазмонной фотонике [4], для изготовления магнетонных кристаллов [5]. Поликристаллические пленки уступают по характеристикам своим объемным аналогам, но они обнаруживают устойчивость к процессам формирования структур микроэлектроники на их основе. Активно исследуется железоиттриевый гранат (YIG) в наноструктурном состоянии [6,7] в связи с фундаментальными вопросами физики нанокристаллических магнетиков, так и перспективами их использования в покрытиях, нанокompозитах с пьезоэлектрическими материалами для получения колоссального значения магнитоэлектрического эффекта [8–10]. Наноматериалы являются неравновесными системами с высоким уровнем дефектности. Точечные и иные дефекты оказывают сильное влияние на оптические и магнитные свойства YIG [11].

Нанокерамики YIG, приготовленные методом кручения под давлением обнаруживают большую дефектность, связанную с нарушением стехиометрии и валентного состояния катионов железа [11]. Двухвалентное состояние ионов железа образуется при допировании YIG четырехвалентными ионами, которые занимает октаэдрические позиции. Наличие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  приводит к отрицательному магнитному дихроизму в Nb(YIG) [12]. Эти ионы образуют примесные состояния в запрещенной зоне и два канала проводимости в структуре феррита граната. Один канал проводимости связан с переносом электронов по  $t2g$  состояниям  $\text{Fe}^{2+}$  и

редкоземельным элементом  $Re$  в октаэдрических позициях, другой с переходом электронов по тетраэдрам с рождением магнонов на редкоземельном элементе. Переходы электронов между ионами железа в тетра- и октаэдрических позициях связаны с рождением магнонов и с возможностью образования магнонного облака — ферронов [13,14] при приближении к температуре магнитного фазового перехода. В этом случае транспортные характеристики будут зависеть от магнитного поля. Образование  $\text{Fe}^{2+}$  в ферритах гранатов возможно также в результате зарядовых флуктуаций. Так ферриты граната с церием обнаруживают зарядовые флуктуации  $\text{Ce}^{+3} - \text{Fe}^{+3} = \text{Ce}^{+4} - \text{Fe}^{+2}$  с энергией щели 1.3 eV [15]. На интерфейсе и на границах кристаллитов флуктуации кристаллического поля приведут к уменьшению щели. Ионы церия обнаруживают промежуточную валентность 3.4 в  $\text{CeFe}_2$  [16]. Флуктуации валентности при замещении иттрия церием могут привести к росту проводимости, по сравнению с  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Цель работы: выяснить дефектные состояния ионов и магниторезистивные эффекты в поликристаллической пленке  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

### 2. Рентгеноструктурный анализ, ИК- и оптическая спектроскопия

Слои номинального состава  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  были получены методом ионнолучевого распыления на подложку галлий-гадолинового граната (GGG) [17]. Пленка толщиной 400 nm поликристаллическая со средним размером зерна 60–70 nm.

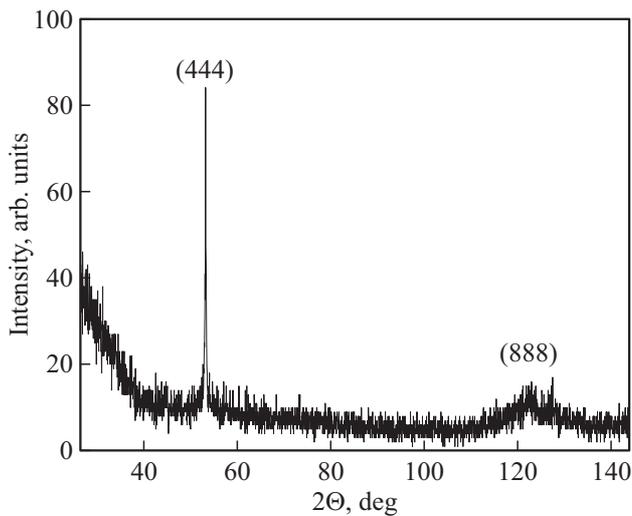


Рис. 1. Рентгенограмма пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

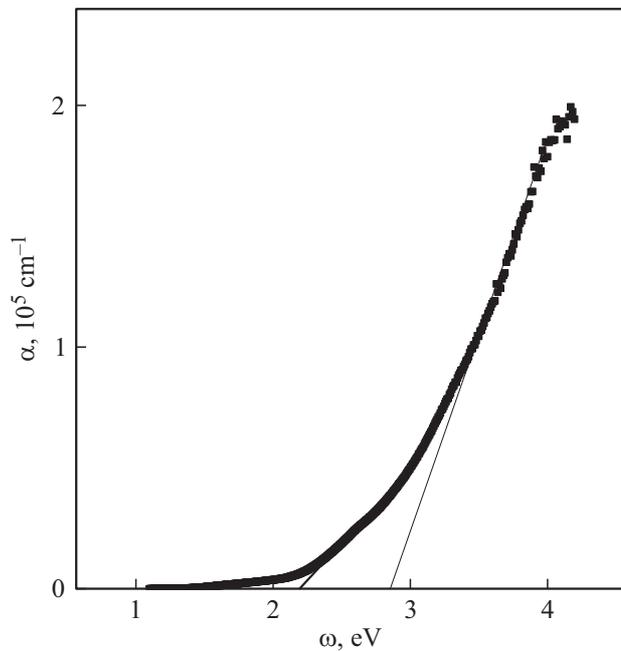


Рис. 2. Спектр поглощения пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  от энергии фотонов.

Рентгенограмма пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  представлена на рис. 1. Пленка  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  обладает кубической структурой пространственной группы S.G.:  $Ia\bar{3}d(230)$  с преимущественной ориентацией в направлении (444). Параметр  $a$  элементарной кубической ячейки пленки имеет величину  $a = 1.234$  nm. Кристаллическая структура пленки заметно деформирована ( $\Delta a = a_{\text{substrate}} - a_{\text{film}} = 0.05$  Å). В процентном отношении различие между параметрами решетки пленки и подложки составляет  $\sim 0.4\%$ .

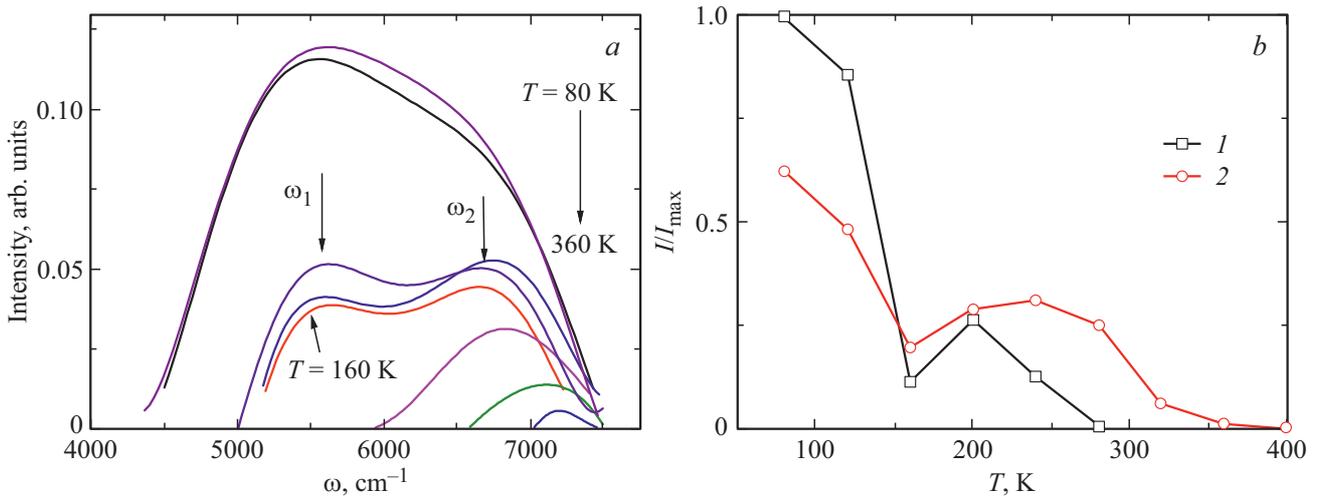
Спектр поглощения в оптическом диапазоне измерен на спектрофотометре Cary500Scan и представлен на рис. 2. Ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.78$  eV [18].

Замещение иттрия церием приводит к незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  с  $E_g = 2.85$  eV [19] и YIG на гранате 3.1 eV. „Хвосты“ в интервале 2–2.8 eV вызваны переходом электронов в кристаллическом поле тетраэдра с  $\text{Fe}^{3+}$  между мультиплетами  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2, {}^4A_1, {}^4E, {}^4T_2, {}^4T_1, {}^4E$ . Электронный переход с переносом заряда  $2p-3d$  между ионами железа в октаэдрических и тетраэдрических позициях происходит при 2.8 eV.

Дефектные заряженные состояния определим из ИК-спектров (рис. 3, a). В ИК-спектре присутствуют две линии поглощения в области частот  $\omega_1 \sim 5520$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda_1 \sim 1.5$   $\mu\text{m}$ ) и  $\omega_2 \sim 6800$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda_2 \sim 1.8$   $\mu\text{m}$ ). Одна линия на частоте  $\omega_1$  исчезает при 275 K, другая на частоте  $\omega_2$  в области температур (360–400) K. Две линии перехода на длинах волн 1.95 и 2.15  $\mu\text{m}$  наблюдались в  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG), легированным четырехвалентными ионами Zr [20] и Pb [21]. В работе [22] предложено объяснение, связанное с оптическими переходами в двухвалентном ионе железа в низкосимметричном кристаллическом поле. Триплетное  ${}^5T_{2g}$  состояние ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдре (тетраэдре) с триклинным искажением решетки расщепляется на дублет  ${}^5E_g$  и синглет  $A_g$ . В модели кристаллического поля с параметрами  $10D_q = 9500$   $\text{cm}^{-1}$ , тригонального расщепления  $C = 500$   $\text{cm}^{-1}$  вычислен электронный переход на  $A_g-5E_g$  на длине волны 1.54  $\mu\text{m}$  в октаэдре и на 1.66  $\mu\text{m}$  в тетраэдре. Длины волн зависят от параметров кристаллического поля и расположения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  от дефектов. С изменением симметрии от тригональной к кубической эти переходы исчезают. В  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  кристаллическая симметрия выше 170 K не меняется [23]. Можно предположить, что и в пленках  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  кристаллические фазовые переходы отсутствуют при нагревании.

Электронные переходы могут быть обусловлены зарядовыми флуктуациями ионов церия  $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$  с энергией перезарядки ионов 1.2 eV в объеме кристалла. На поверхности пленки или вблизи дефектов с нарушением координационного числа ближайших соседей могут существовать ионы  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , которые обнаружены мессбауровским методом в тетраэдрах [24]. Согласно ab initio расчетам, энергия для перераспределения зарядов на Ce–O-связи находится в интервале 0.54–0.7 eV [25]. Ионный радиус церия  $\text{Ce}^{3+}$  (1.14 Å) больше радиуса  $\text{Ce}^{4+}$  (0.97 Å) и радиус  $\text{Fe}^{2+}$  (0.63 Å) превышает  $\text{Fe}^{3+}$  (0.49 Å) в тетраэдрическом узле. Передача заряда индуцирует сокращение длины связи Ce–O. Дипольные электронные переходы  $d-f$ -типа между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрических (октаэдрических) позициях и  $\text{Ce}^{4+}$  образуют две линии поглощения.

Линия поглощения на частоте  $\omega_1$  исчезает при 275 K в результате делокализации электрона в области пары  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдре при деформации пленки относительно подложки. Делокализация электронов на  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдре выше 360 K вызывает исчезновение перехода на частоте  $\omega_2$ . Дальнейший нагрев приводит



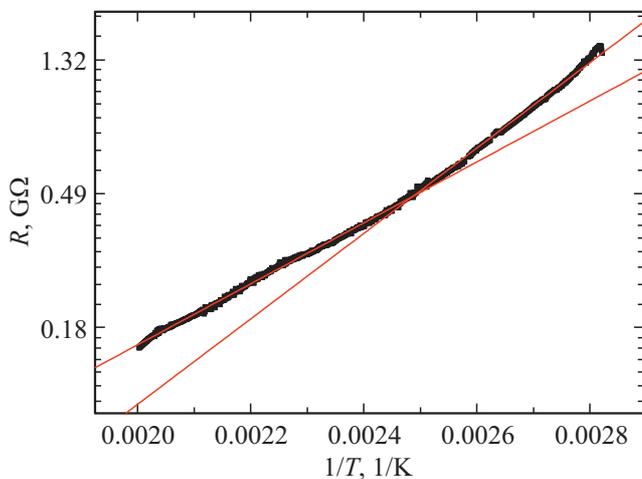
**Рис. 3.** ИК-поглощение пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в частотном интервале  $4500\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$  (a). Интенсивность поглощения на частотах  $\omega_1$  (1) и  $\omega_2$  (2) от температуры (b).

к перескоку электронов между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрических и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрических позициях. Температура 160 К, при которой интенсивность ИК-поглощения пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  резко уменьшается (рис. 3, b), коррелирует с температурой спин-переориентационного перехода 170 К в  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [23].

### 3. Электросопротивление, ВАХ и импеданс

Электросопротивление было измерено четырехзондовым методом. Пленка является высокоомной и регистрация сопротивления начинается выше 350 К с 2 ГΩ (рис. 4).

При 400 К уменьшается энергия активации от 0.27 до 0.18 eV. Сопротивление на переменном токе увеличивается при нагревании и достигает локального максимума

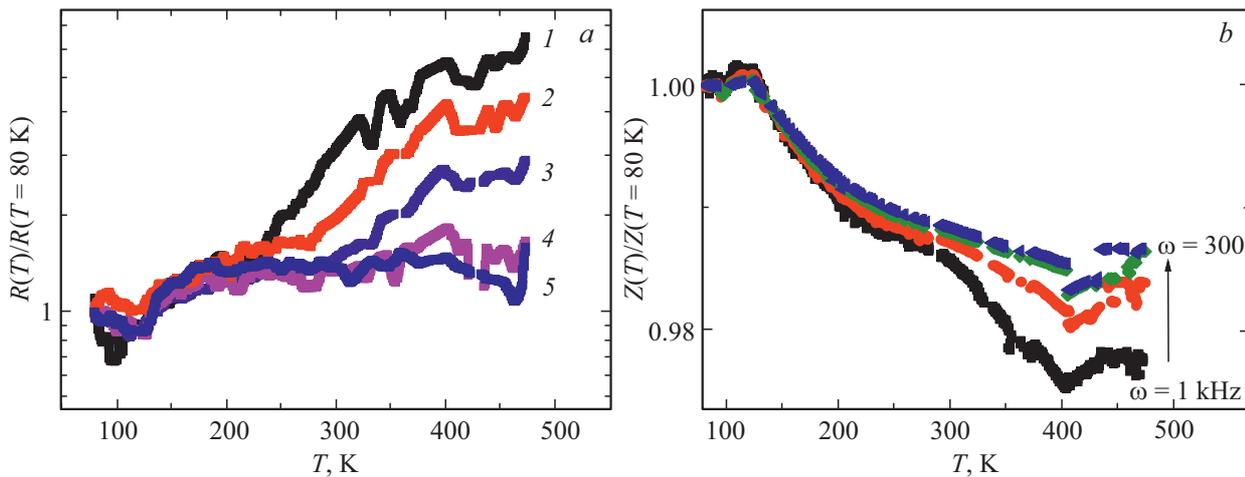


**Рис. 4.** Сопротивление пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  от обратной температуры.

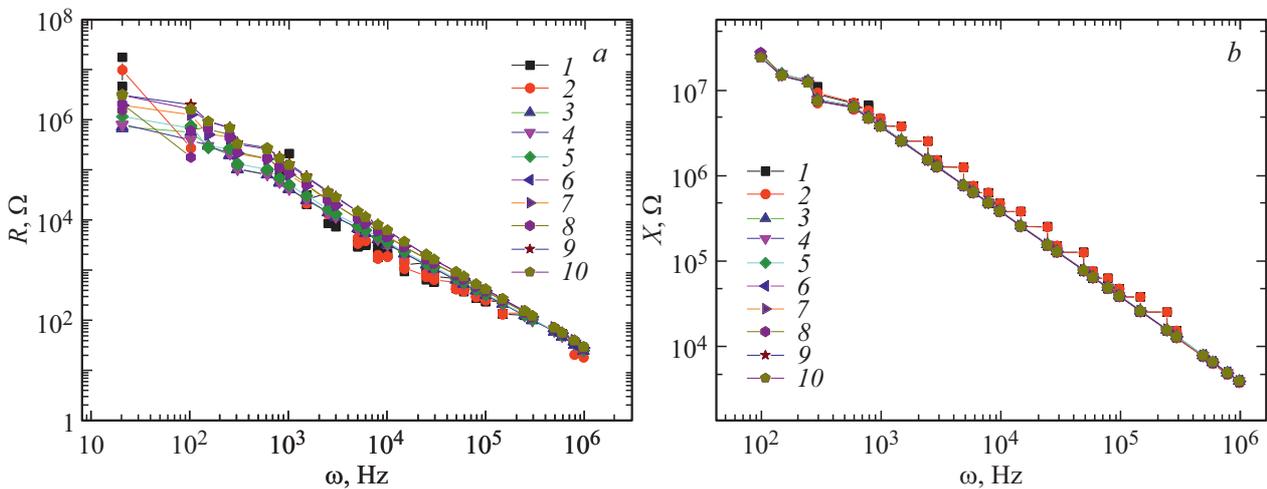
с выходом на плато также при 400 К, где импеданс имеет минимум (рис. 5). Минимум импеданса связан с исчезновением миграционной поляризации в результате делокализации электронов.

Частотные зависимости компонент импеданса в интервале частот  $10^2\text{--}10^6\text{ Hz}$  представлены на рис. 6. Импеданс хорошо описывается степенной функцией от частоты  $Z = A/\omega^n$ . Реактивное сопротивление определяется индуктивным вкладом  $X_L = L\omega$  и емкостным  $X_C = 1/C\omega$ . Подгонка экспериментальных данных дает  $n = 1.0 \pm 0.02$  в интервале температур 300–500 К. Т.е. реактивное сопротивление определяется локализованными зарядами и емкостью пленки ( $C$ ):  $\text{Im}Z(\omega) = 1/C\omega$ . При 400 К минимум импеданса связан с максимумом емкости, вызванный исчезновением дипольных моментов пар  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдре. Изменение импеданса в магнитном поле не превышает 0.1%. Активное сопротивление также описывается степенной зависимостью  $\text{Re}(Z(\omega)) = B/\omega^n$ , где показатель степени растет от  $n = 0.95 \pm 0.04$  до  $1.22 \pm 0.03$  при нагревании до 500 К. Сопротивление зависит от частоты измерений, что свидетельствует о прыжковом механизме переноса зарядов. Зависимость проводимости от частоты в этом случае описывается выражением  $\sigma = \sigma_0\omega^s$ , где  $s = 0.8$  [26], которое описывает прыжковую перезарядку дефектов одного типа. Сопротивление на переменном токе увеличивается в магнитном поле и уменьшается выше 450 К (см. рис. 7).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок в интервале температур 300–500 К и магнитных полей до 8 кОе приведены на рис. 8. Зависимости  $I(U)$  являются линейными, гистерезис отсутствует. Проводимость подчиняется закону Ома. Изменение тока (сопротивления) в магнитном поле не превышает 0.5%. Магнитосопротивление на постоянном токе на порядок меньше, чем на переменном токе.



**Рис. 5.** Нормированные значения реальной части импеданса на  $Re(Z(T = 80 \text{ K}))$  (a) и импеданса на  $Z(T = 80 \text{ K})$  (b) от температуры на частотах  $\omega = 1 \text{ kHz}$  (1),  $5 \text{ kHz}$  (2),  $10 \text{ kHz}$  (3),  $50 \text{ kHz}$  (4),  $100 \text{ kHz}$  (5),  $300 \text{ kHz}$  (6).



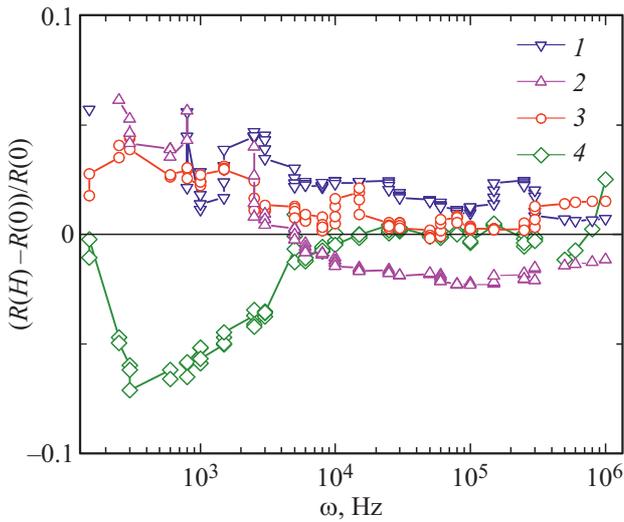
**Рис. 6.** Активное (a) и реактивное (b) сопротивления пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  без поля (1, 3, 5, 7, 9) и в магнитном поле  $8 \text{ kOe}$  (2, 4, 6, 8, 10) при температурах  $T = 300 \text{ K}$  (1, 2),  $350 \text{ K}$  (3, 4),  $400 \text{ K}$  (5, 6),  $450 \text{ K}$  (7, 8),  $500 \text{ K}$  (9, 10).

### 4. Модель

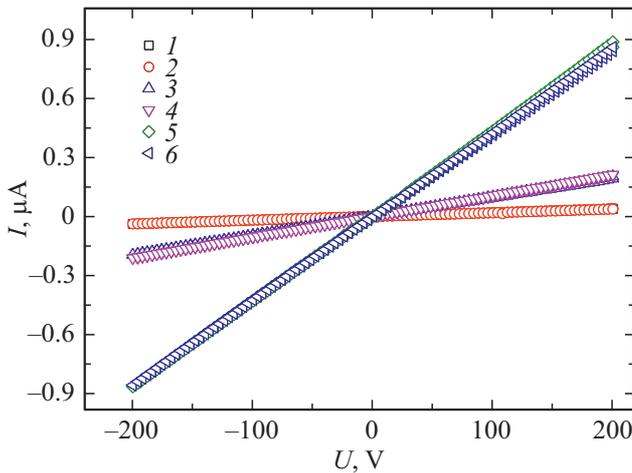
Температурные зависимости ИК-спектров и проводимости объясним наличием двухвалентных ионов железа. Пленки при замещении иттрия церием  $\text{Ce:YIG/GGG}$  обнаруживают ромбоэдрическое искажение и изменение взаимного расположения октаэдров и тетраэдров [23,27]. Тетраэдры более подвержены деформации, чем октаэдры. Параметр псевдокубической постоянной решетки растет при нагревании выше  $170 \text{ K}$  и при этой температуре реализуется спин-переориентационный переход легкая ось—легкая плоскость [23]. В ИК-спектрах наблюдаются две линии поглощения, связанные с переходом электронов между катионами  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрах и тетраэдрах и ионом  $\text{Ce}^{4+}$ . Изменение угла ромбоэдрического искажения меняет угол между связями  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Ce}^{4+}$  и величину потенциального барьера при туннелировании электронов между катио-

нами. Резкое уменьшение интенсивности электронных переходов в ИК-спектрах вызвано уменьшением коэффициентов туннелирования  $D_1/D_2 = \exp(\Delta_2 - \Delta_1) \sim 5$  в окрестности  $160 \text{ K}$ .

При нагревании выше  $160 \text{ K}$  возникает тангенциальная составляющая напряжения вдоль интерфейса пленка—подложка. Так в  $\text{Ce:YIG/GGG}$  коэффициент теплового расширения пленки растет быстрее по сравнению с подложкой при  $T > 170 \text{ K}$ , проходит через максимум при  $210 \text{ K}$  и меняет знак при  $284 \text{ K}$ . Изменение знака упругого напряжения со стороны подложки на пленку приводит к делокализации электрона в  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдре. В ИК-спектре остается одна линия поглощения при переходе электронов между катионами  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ce}^{4+}$  в тетраэдре. В интервале температур  $360-400 \text{ K}$  усиливаются зарядовые флуктуации  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ , что приводит к исчезновению линии поглощения на частоте  $\omega_2$ .



**Рис. 7.** Магнитосопротивление  $((R(H) - R(0))/R(0))$  от частоты при  $T = 300$  К (1), 350 К (2), 450 К (3), 500 К (4).



**Рис. 8.** ВАХ пленки  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  без поля (2, 4, 6) и в магнитном поле 8 kOe (1, 3, 5) при температурах  $T = 400$  К (1, 2), 450 К (3, 4), 500 К (5, 6).

Рассмотрим качественное отличие магнитосопротивления на постоянном и переменном токе, которое отличается более чем на порядок. Проводимость на переменном токе в неупорядоченной среде связана с диэлектрической проницаемостью  $\sigma(\omega, \mathbf{r}) = i\omega\epsilon(\omega, \mathbf{r})$ , где  $\sigma$  — тензор проводимости,  $\epsilon$  — локальная диэлектрическая функция. В приближении  $1/\omega$  больше времени рассеяния, тензор проводимости в поперечном магнитном поле  $H^z$  связан соотношением

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{\sigma}{1 + \beta^2} \begin{pmatrix} 1 & \beta \\ -\beta & 1 \end{pmatrix} + i\omega\epsilon, \quad (1)$$

где  $\beta = \mu H$ ,  $\mu$  — подвижность. В случае прыжкового механизма проводимости с равномерным распределением носителей тока по пленке диагональная компонента

проводимости зависит от частоты через продольный диэлектрический отклик [28]:

$$\text{Re}[\epsilon_{xx}(\omega)] = \frac{\epsilon(1 - \beta^2 + (\omega\tau)^2(1 + \beta^2)^2)}{1 + (\omega\tau)^2(1 + \beta^2)^2}, \quad (2)$$

где  $\tau = \epsilon/\sigma$ . С ростом поля  $\epsilon_{xx}$  уменьшается, сопротивление растет в магнитном поле. При приближении к температуре Кюри образуются ферроны, области с локальным ферромагнитным упорядочением спинов в тетраэдрических и октаэдрических узлах. Наличие электрически неоднородных состояний приводит к росту диэлектрической проницаемости в магнитном поле. В двухфазной системе с предельными параметрами с  $\sigma_1 = 0$ ,  $\epsilon = \epsilon_1$ , с концентрацией  $x$  и с  $\sigma_2 = \sigma$ ,  $\epsilon = 0$  с  $(1 - x)$  найдено численное решение для диэлектрического отклика от частоты при фиксированных магнитных полях в двумерной двухкомпонентной среде, которое можно аппроксимировать в виде  $\epsilon(\beta, \omega) \sim (\omega) + A(\omega)\beta^{1/2}$  [28].

## 5. Заключение

Найдены две линии поглощения в ИК-спектре и температуры их исчезновения, которые связываются с электронными переходами между примесными состояниями ионов двухвалентного железа в октаэдрических (тетраэдрических) позициях и четырехвалентного церия. Установлена температура минимума импеданса и изменение энергии активации, вызванные исчезновением миграционной поляризации. Обнаружена смена знака магнитосопротивления на переменном токе при приближении к температуре Кюри, которое объясняется образованием электрически неоднородных состояний.

## Благодарности

Авторы признательны А.И. Стогнию из Научно-практического центра по материаловедению НАН Беларуси за предоставленные образцы.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-240001 „Инверсия знака компонент магнитоэлектрического тензора по температуре в пленках висмутового феррита граната замещенного неодимом“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] X. Ma. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **11**, 351 (2000).
- [2] M.C. Onbasli, T. Goto, X. Sun, N. Huynh, C.A. Ross. *Opt. Exp. OE* **22**, 25183 (2014).
- [3] M. Huang, S-Y. Zhang. *Appl. Phys. A* **74**, 177 (2002).
- [4] M. Vasiliev, P.C. Wo, K. Alameh, P. Munroe, Z. Xie, V.A. Kotov, V.I. Burkov. *J. Phys. D* **42**, 135003 (2009).
- [5] A.B. Ustinov, A.V. Drozdovskii, A.A. Nikitin, A.A. Semenov, D.A. Bozhko, A.A. Serga, B. Hillebrands, E. Lähderanta, B.A. Kalinikos. *Commun. Phys.* **2**, 1 (2019).
- [6] J.W. Lee, J.H. Oh, J.C. Lee, S.C. Choi. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 2230 (2004).
- [7] X.Z. Guo, B.G. Ravi, Q.Y. Yan, R.J. Gambino, S. Sampath, J. Margolies. *J. Parise Ceram. Int.* **32**, 61 (2006).
- [8] A.M.J.G. Run, D.R. Terrell, J.H. Scholing. *J. Mater. Sci.* **9**, 10, 1710 (1974).
- [9] J. Boomgaard, A.M.J.G. Run, J. Suhtelen. *Ferroelectrics* **10**, 1/4, 295 (1976).
- [10] А.Е. Гелясин, В.М. Лалетин, Л.И. Трофимович. *ЖТФ* **58**, 11, 2239 (1988).
- [11] Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, Е.А. Ганьшина, Н.Н. Лошкарева, А.В. Телегин, Н.И. Лобачевская, В.С. Гавико, В.П. Пилюгин. *ФТТ* **51**, 9, 1729 (2009).
- [12] V. Antonini, S. Geller, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1556 (1978).
- [13] Э.Л. Нагаев. *УФН* **117**, 437 (1975).
- [14] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [15] M. Huang, S-Y. Zhang. *Appl. Phys. A* **74**, 177 (2002).
- [16] Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. *ФТТ* **40**, 8, 1397 (1998).
- [17] G.D. Nipan, A.I. Stognij, V.A. Ketsko. *ChemInform Abstract: Oxide Ferromagnetic Semiconductors. Coatings and Films ChemInform* **44** (2013).
- [18] J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors* (1971).
- [19] S.H. Wemple, S.L. Blank, J.A. Seman, W.A. Biolsi. *Phys. Rev. B* **9**, 2134 (1974).
- [20] F. Lucari, C. Mastrogioseppe, E. Terrenzio, G. Tomassetti. *J. Magn. Magn. Mater.* **20**, 84 (1980).
- [21] F. Lucari, C. Mastrogioseppe, G. Tomassetti. *J. Phys. C* **10**, 4869 (1977).
- [22] Z.V. Gareyeva, R.A. Doroshenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 1 (2004).
- [23] E. Lage, L. Beran, A.U. Quindeau, L. Ohnoutek, M. Kucera, R. Antos, S.R. Sani, G.F. Dionne, M. Veis, C.A. Ross. *APL Mater.* **5**, 036104 (2017).
- [24] X. Guo, A.H. Tavakoli, S. Sutton, R.K. Kukkadapu, L. Qi, A. Lanzirrotti, M. Newville, M. Asta, M. Navrotsky. *Chem. Mater.* **26**, 1133 (2014).
- [25] M.M. Branda, C. Loschen, K.M. Neyman, F. Illas. *J. Phys. Chem. C* **112**, 17643 (2008).
- [26] S.N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*. Clarendon Press (1971).
- [27] A. Kehlberger, K. Richter, M.C. Onbasli, G. Jakob, D.H. Kim, T. Goto, C.A. Ross, G. Götz, G. Reiss, T. Kuschel, M. Kläui. *Phys. Rev. Appl.* **4**, 1, 014008 (2015).
- [28] M.M. Parish, P.B. Littlewood. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 166602 (2008).

Редактор К.В. Емцев