

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический Факультет

На правах рукописи

Галеева Александра Викторовна

Исследование проводимости полупроводниковых
структур методом импедансной спектроскопии

Специальность 01.04.10

физика полупроводников

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научные руководители:

доктор физико-математических наук,

внс **Л.И. Рябова**

доктор физико-математических наук,

член-корр. РАН, профессор **Д.Р. Хохлов**

Москва, 2010

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Импедансная спектроскопия и метод эквивалентных схем.....	6
Глава 2. Методика эксперимента.....	15
2.1. Экспериментальные установки и измерительные камеры.....	15
2.2. О влиянии контактного сопротивления на результаты исследования проводимости в переменных электрических полях.....	23
Глава 3. Особенности и механизмы транспорта в полупроводниковых структурах в переменных электрических полях.....	30
3.1. Проводимость по объему зерна и межкристаллитной границе в керамике на основе $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$	31
3.2. Проводимость поликристаллических полупроводниковых клатратов $Sn_{24}P_{19,3}I_xBr_{8-x}$, $0 \leq x \leq 8$ в переменных электрических полях.....	43
3.3. Вклад примесной подсистемы в комплексную проводимость монокристаллов $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te(Ga)$	54
Глава 4. Электрофизические свойства сложных оксидов.....	70
$Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$).....	70
4.1. Исследованные образцы и методика эксперимента.....	73
4.2. Электрофизические свойства сложных оксидов $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$	79
4.2.1. Проводимость в постоянных электрических полях.....	79
4.2.2. Проводимость в переменных электрических полях.....	84
4.2.3. Высокотемпературная импеданс-спектроскопия структур на основе сложных оксидов и YSZ.....	95
Основные результаты и выводы.....	98
Список литературы.....	102

Введение.

Моделирование, синтез и исследование новых функциональных материалов является одним из актуальных научных направлений. Нередко новые материалы по характеру температурной зависимости сопротивления относят к полупроводникам. Однако в связи с возможным влиянием особенностей микроструктуры на транспорт носителей заряда такая формальная классификация может быть не вполне корректной и требует более детального рассмотрения. Вследствие сложного химического состава и микроструктуры функциональных материалов проблема оптимизации их параметров для прикладных целей также связана с определением механизмов переноса носителей заряда. Поэтому исследование электрофизических свойств полупроводников и полупроводниковых структур с учетом их реальной микроструктуры является важной и актуальной задачей.

Метод импедансной спектроскопии, в ряде случаев позволяющий разделить и определить вклады от различных элементов микроструктуры в полную проводимость образца, широко применяется как в прикладных, так и в фундаментальных исследованиях [1]. Эффективность этого метода обусловлена, в том числе, тем, что большинство синтезируемых функциональных материалов являются керамиками. Получать сложные соединения в виде монокристаллов трудно, и, как правило, нецелесообразно с прикладной точки зрения.

Известно, что транспорт носителей заряда в структурно неоднородных образцах, которыми, в частности, могут быть керамики, имеет ряд существенных особенностей [2, 3]. Модуляция зонного рельефа как результат искривления зон на границах сред в ряде случаев приводит к формированию дрейфовых и рекомбинационных барьеров в энергетическом спектре образца. Поэтому нельзя исключать того, что

наблюдаемая в эксперименте активационная температурная зависимость сопротивления полупроводникового материала и соответствующая ей величина энергии активации связаны не с характеристикой энергетического спектра соединения, а с явлением активации на порог подвижности носителей, определяемый дрейфовым барьером. Использование метода импеданс-спектроскопии дает возможность получить прямую информацию об электрофизических свойствах поликристалла, качественно и количественно описать вклады в его проводимость от объема зерна, его поверхности и межкристаллитной границы [4], учесть влияние эффектов Максвелла-Вагнера, обычно наблюдаемых в неоднородных структурах [5 – 7].

В настоящей работе были исследованы методом импедансной спектроскопии различные полупроводниковые структуры. В частности, были выбраны оксидные керамики, среди которых как новые материалы $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.6$, перспективные для энергетических приложений, так и образцы хорошо известного базового материала энергетической отрасли $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$, изученные в данной работе как элементы сложных структур. Помимо керамики на основе оксидов были исследованы поликристаллические полупроводниковые клатраты $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$, $0 \leq x \leq 8$, — новые перспективные материалы для создания термоэлектрических устройств. Наряду с перечисленными керамиками объектами изучения являлись монокристаллы узкощелевого полупроводника $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$, перспективного материала инфракрасной оптоэлектроники. Ранее в теллуриде свинца-германия, легированном галлием, наблюдались низкотемпературные диэлектрические аномалии [8], природа которых осталась до конца не понятой. На этом примере показано, что применение метода импеданс-спектроскопии позволяет получить важную дополнительную информацию о характере проводимости в легированных полупроводниках, о возможных процессах перезарядки в системе примесных центров и проводимости по примесной зоне.

Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. В первой главе коротко представлены теоретические аспекты метода импеданс-спектроскопии, обсуждается применение приближения эквивалентных схем и возможности его использования для исследования диэлектрических свойств полупроводников, рассмотрен эффект Максвелла-Вагнера. Во второй главе рассказано о реализации различных экспериментальных методик, описаны экспериментальные установки и измерительные камеры, с помощью которых были получены приведенные в работе данные, обсуждаются вопросы, связанные с исследованием возможного влияния контактов на экспериментальные данные. В третьей главе представлены основные результаты, полученные для ряда полупроводниковых структур: керамических образцов твердого электролита YSZ, керамики на основе полупроводникового клатрата варьируемого состава $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$, $0 \leq x \leq 8$, монокристаллов $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$. В связи с разнообразием исследованных объектов, краткий литературный обзор по соответствующему материалу приведен во введении к каждому пункту главы. Результаты, приведенные в третьей главе, демонстрируют информативность метода импеданс-спектроскопии. Четвертая глава посвящена исследованию электрофизических свойств сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.6$. В заключении обобщены основные результаты и приведены выводы работы.

Глава 1. Импедансная спектроскопия и метод эквивалентных схем

Метод импедансной спектроскопии был разработан, в первую очередь, для исследований электрохимических систем [9]. Однако позднее выяснилось, что он может оказаться чрезвычайно полезным при изучении твердых тел. Широкое распространение в экспериментальной физике твердого тела импедансная спектроскопия получила в 1970-х годах, когда начало стремительно развиваться направление, связанное с изучением материалов ионники твердого тела [10–13]. Сегодня этот метод применяется при проведении исследований в различных областях физики конденсированного состояния и материаловедения. С помощью импеданс-спектроскопии может быть получена информация о транспорте носителей заряда в образце с учетом его микроструктуры. Так, могут быть разделены и определены вклады в проводимость от зерна и межзеренной границы в поликристаллах, охарактеризованы особенности транспорта в композитах, изучено влияние примеси на электрофизические свойства в легированных материалах. Основы импедансной спектроскопии и ряд примеров ее использования представлены, например, в книгах [1, 12].

С точки зрения эксперимента метод заключается в измерении в переменном электрическом поле частотных зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса $\hat{Z} = Z' - jZ''$, где j – мнимая единица. Вообще говоря, данные импеданс-спектроскопии можно представить также в терминах комплексной проводимости $\hat{Y} = 1/\hat{Z}$, диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon} = \hat{Y}/(j\omega C_0)$, где C_0 – геометрическая емкость образца, электрического модуля $\hat{M} = 1/\hat{\epsilon}$. Мы опустим

рассмотрение альтернативных представлений, поскольку ниже будем вести обсуждение в основном в терминах Z' и Z'' .

При анализе экспериментальных результатов принято использовать приближение эквивалентных схем, то есть аппроксимировать полученные частотные зависимости Z' и Z'' известными компонентами импеданса модельной электрической цепи. В рамках такого подхода физические процессы в образце могут быть качественно и количественно описаны соответствующими элементами эквивалентной схемы. Удобно рассматривать не только непосредственно измеренные зависимости $Z'(f)$ и $Z''(f)$, где f – частота переменного электрического поля, но и параметрически заданную через f зависимость $Z''(Z')$. График, представленный в координатах $Z''(Z')$, называемый годографом, или спектром импеданса, служит наглядным представлением экспериментальных данных. Часто по его виду можно судить о виде эквивалентной схемы, соответствующей определенной физической модели образца.

Приведем несколько примеров спектров импеданса для простейших электрических схем. Пусть задан параллельный RC -контур. Можно показать, что годографом импеданса для такой схемы является полуокружность диаметром R с центром на оси Z' , проходящая через начало координат (Рис.1), причем в максимуме функции $Z''(Z')$ справедливо равенство $\omega R C = 1$, где $\omega = 2\pi f$. Такой годограф часто наблюдается для однородного образца с низкоомными контактами. Элементы эквивалентной схемы R и C можно напрямую соотнести с сопротивлением и емкостью образца. Для схемы, составленной из параллельного RC -контура и последовательно соединенного с ним сопротивления R_0 , годографом импеданса будет та же полуокружность, но сдвинутая по оси Z' вправо на значение R_0 , которое в случае гомогенного образца может быть ассоциировано с контактным сопротивлением. Рассмотренный в качестве примера RC -контур является одной из самых простых и, в том числе, поэтому наиболее часто используемых аппроксимирующих схем. При анализе экспериментальных годографов, в которых

фигурирует сжатая вдоль оси Z'' полуокружность, часто используют так называемый RQ -контур, где Q – элемент постоянного сдвига фаз [14, 15]. Соответствующее выражение для импеданса записывается формулой

$$\hat{Z} = \frac{1}{(j\omega RC)^p}. \quad (1)$$

Хотя такая аппроксимация нередко позволяет хорошо описать экспериментальные данные, четкое физическое определение для элемента постоянного сдвига фаз не сформулировано и понимание его природы неопределенно. Поэтому в случаях, допускающих альтернативные эквивалентные схемы, мы будем избегать использования Q -элемента.

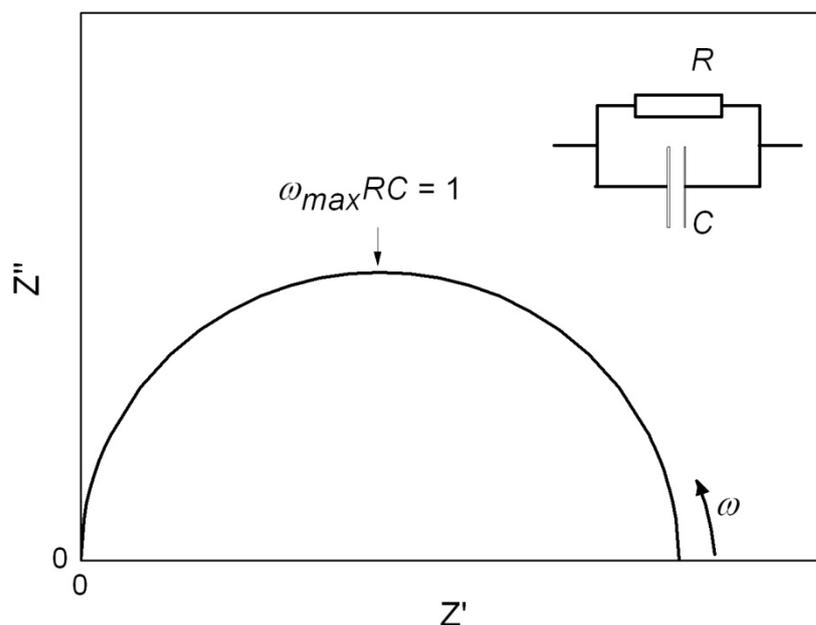


Рис.1 Годограф импеданса параллельного RC -контра.

Кроме простейших элементов, таких как сопротивление, емкость и индуктивность, для описания экспериментальных годографов импеданса используют ряд других, не имеющих аналогов в электротехнике. Например, процесс диффузии, как правило, отражается на годографе импедансом Варбурга: элементом бесконечной длины диффузии или элементом конечной длины диффузии [16 – 18]. Вид соответствующих годографов, а также аналитические выражения для импеданса представлены на рис. 2.

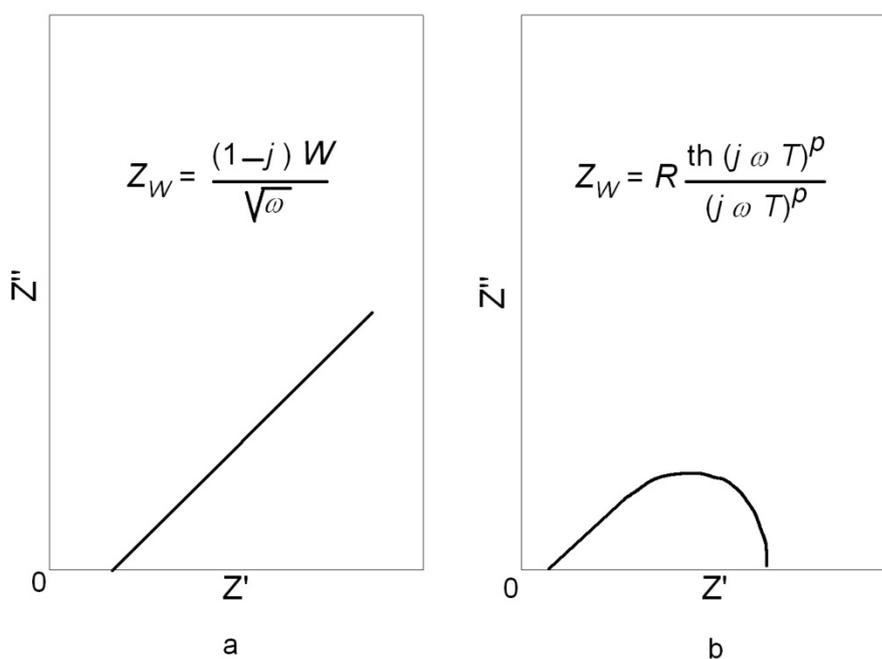


Рис. 2. Импеданс Варбурга для элементов бесконечной (а) и конечной (б) длины диффузии: вид годографов и аналитические выражения для импеданса.

Важно отметить, что нескольким различным электрическим схемам может соответствовать один и тот же импеданс-спектр. Уже поэтому выбор модельной эквивалентной схемы по данному годографу, строго говоря, неоднозначен. Проблема неоднозначности соответствия эквивалентной схемы замещения нередко возникает в случае, когда регистрируемый в эксперименте фрагмент спектра импеданса имеет сложный характер и может быть с удовлетворительной точностью описан несколькими модельными годографами. Сделать выбор в пользу той или иной эквивалентной схемы нередко оказывается возможным при наличии определенных физических предпосылок, в частности, исходя из информации о микроструктуре полупроводника. Так, в случае поликристаллического образца, нужно иметь в виду возможные вклады в проводимость от объема зерна и межкристаллитной границы (рис. 3), на которой присутствуют оборванные связи и иные дефекты, а также возможно сегрегирование отдельной фазы [19]. Каждый из соответствующих вкладов в импеданс от объема зерна Z_b и межзеренной границы Z_{gb} при анализе годографа может быть описан в рамках приближения эквивалентных схем параллельным RC -контуром. Форма соответствующего годографа определяется соотношением параметров R_b , C_b , R_{gb} и C_{gb} двух контуров и при значительном различии соответствующих временных констант $\tau_b = R_b C_b$ и $\tau_{gb} = R_{gb} C_{gb}$ будет иметь вид двух последовательных полуокружностей. Подобные импеданс-спектры часто наблюдались в экспериментах с керамическими образцами [20, 21]. Как правило, высокочастотная дуга связана с транспортом внутри объема зерна, тогда как дуга, соответствующая более низким частотам отражает вклад межкристаллитной границы [12]. Аппроксимация экспериментальных годографов двумя RC -контурами часто позволяет определить параметры (сопротивление и емкость), соответствующие межкристаллитной границе и объемному зерну, причем значение емкости C_b при этом может быть ассоциировано с диэлектрическими свойствами вещества и с учетом геометрии образца пересчитано в диэлектрическую проницаемость.

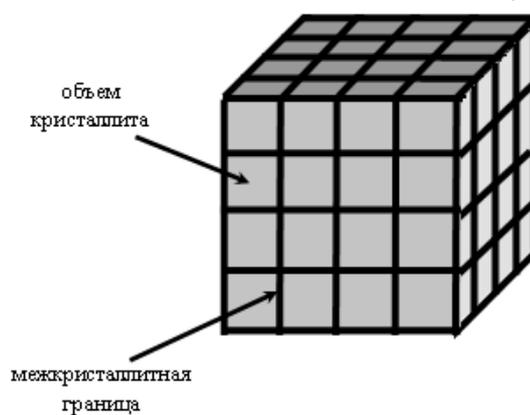


Рис.3. Одна из простейших моделей керамического образца (двухфазная модель): зерна керамики кубической формы разделены межзеренной границей (*brick-layer model*).

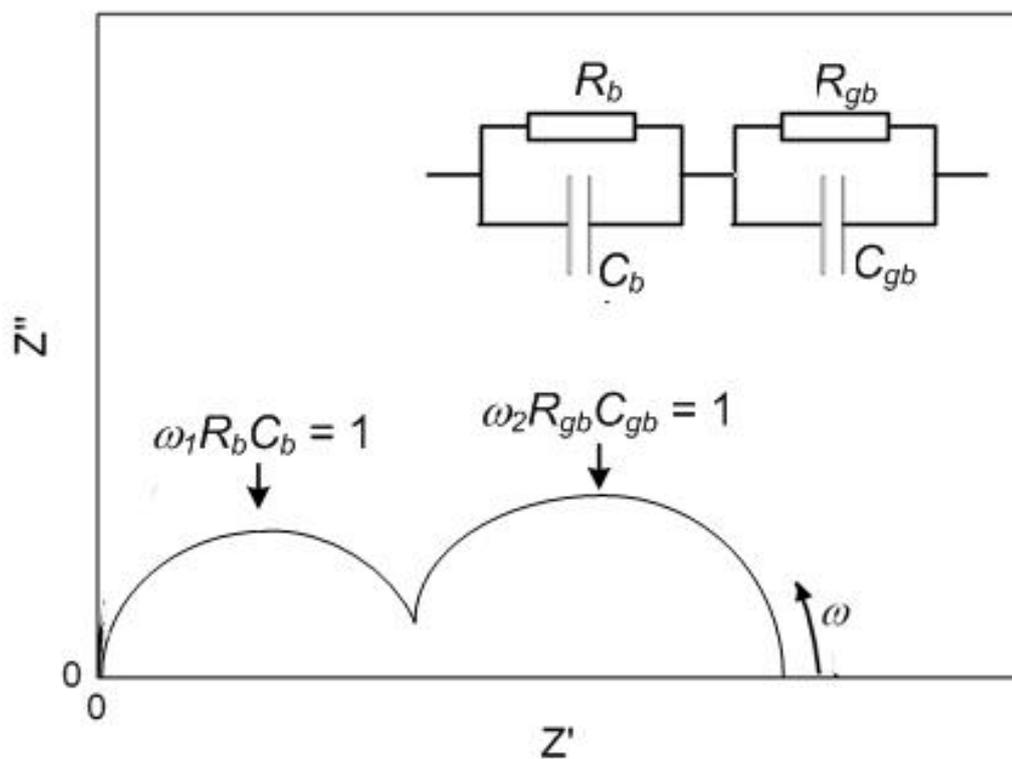


Рис. 4. Модельный годограф импеданса поликристаллического образца и его эквивалентная схема замещения.

Далеко не всегда в спектре импеданса поликристалла удастся наблюдать два четко разрешенных контура, сопоставляемых объему кристаллита и его границе. Напротив, часто вид годографа представляет собой в разной степени искаженную единичную дугу. Интерпретация подобных годографов неоднозначна. С одной стороны, принимая во внимание описанные выше представления о микроструктуре поликристалла, допустимо проводить анализ данных в предположении все той же эквивалентной схемы с оптимально аппроксимирующими годограф параметрами R_b , C_b , R_{gb} и C_{gb} . С другой стороны, в условиях отсутствия прямого экспериментального указания на наличие двух контуров преимущество такого подхода представляется сомнительным. Более того, представляется целесообразным в качестве аппроксимирующей эквивалентной схемы выбрать наиболее простую: единичный RC -контур с параметрами R и C , зависящими от частоты и соответствующими некоторым эффективным значениям сопротивления и емкости образца.

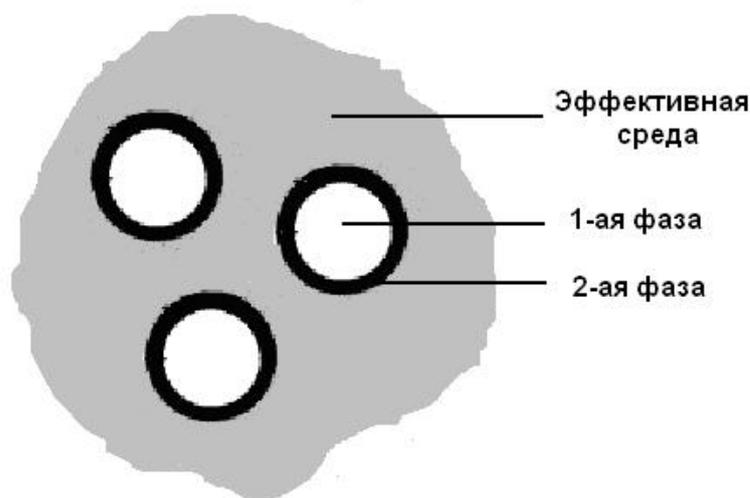


Рис.5. Модель эффективной среды (Максвелла-Вагнера): образец рассматривается как часть однородной эффективной среды, в которую помещены сферы, состоящие из одной или нескольких фаз.

С микроскопической точки зрения подобные годографы могут быть описаны в рамках моделей эффективной среды, в частности, модели Максвелла-Вагнера, предложенной Максвеллом, и позднее разработанной Вагнером [1]. В рамках этой модели образец рассматривается как часть однородной эффективной среды, в которую помещены сферы, состоящие из одной или нескольких фаз (рис.5). В отличие от простейшего приближения двух фаз (зерно и межкристаллитная граница, рис. 3), модель Максвелла-Вагнера учитывает реальное распределение линий тока в образце.

Нередко частотная зависимость емкости обнаруживает уменьшение емкости с частотой. При этом низкочастотное эффективное значение емкости оказывается аномально высоким и при пересчете на приведенное значение C/C_0 , где C_0 – геометрическая емкость, превышает $10^3 - 10^4$. При частотах ниже 10^{12} Гц подобные явления не могут быть обусловлены ни одним из трех известных типов поляризации: ионной, электронной, ориентационной, которые связаны с быстрыми электронными процессами. Как показано в ряде работ, и в частности, в статье [22] даже при отсутствии дипольных моментов, обусловленных особенностями кристаллической решетки (например, как в ферроэлектрических перовскитоподобных системах), может наблюдаться аномально высокая эффективная емкость, проявляющаяся вследствие неоднородности образца. Подобные экспериментальные результаты можно объяснить формированием обедненных носителями заряда слоев на границе сред с различной проводимостью, что оказывается эквивалентно образованию системы большого числа конденсаторов. Наличие распределенной емкости не позволяет интерпретировать экспериментально определенную емкость как характеристику непосредственно самого материала и не допускает для корректного расчета его диэлектрической проницаемости использования простейших формул для плоского конденсатора. Описанные явления в литературе называют эффектами Максвелла-Вагнера. В случае поликристаллов эффекты подобного типа могут проявляться вследствие процессов поляризации в межкристаллитной области [23, 24]. По

мере увеличения частоты внешнего поля наиболее медленные процессы переполаризации структурно неоднородных областей «замораживаются». Чем больше частота, тем меньше вклад в интегральное значение емкости вызванных изменением полярности внешнего поля релаксационных процессов с участием носителей вблизи структурной неоднородности.

Проявление эффекта Максвелла-Вагнера может быть связано также с поляризационными процессами в приконтактной области. Возникновение барьерной емкости на контакте может существенно исказить экспериментальные результаты и привести к огромным экспериментальным значениям емкости. Иногда вопросам о возможных эффектах Максвелла-Вагнера не уделяется должного внимания, и высокое значение емкости однозначно связывают непосредственно с диэлектрическими свойствами самого образца, что некорректно и может привести к ошибочным выводам [22]. Авторы статьи 24 заостряют внимание на ряде работ [25 – 33] в которых, вполне вероятно, определение диэлектрической проницаемости исследованных материалов, отнесенных, в том числе, к ферроэлектрикам, было проведено некорректно. Во избежание подобных ошибок важно установить вклад контакта в результат измерения импеданса, проанализировав данные полученные для различных контактных конфигураций и геометрических параметров исследуемого образца.

Таким образом, несмотря на некоторую субъективность и неоднозначность интерпретации данных импедансной спектроскопии, при грамотном анализе данных ее результаты нередко оказываются информативными и наглядными, что делает применение метода эффективным.

Глава 2. Методика эксперимента

2.1. Экспериментальные установки и измерительные камеры

Существует ряд методов измерения импеданса: мостовой, резонансный, вольт-амперный и др., комбинируя которые, можно проводить измерения в стандартном для импеданс-спектроскопии частотном диапазоне: от долей герца до нескольких десятков мегагерц. Ранее для проведения измерений на переменном токе использовали достаточно простые мостовые схемы, одним из недостатков которых является ограниченный частотный диапазон, реализованный в конкретном приборе. Принцип работы современных относительно простых приборов, измерителей RLC, как правило, реализуется с помощью моста с компенсационной схемой (auto-balancing bridge), что позволяет уменьшить нижнюю границу частотного диапазона до величины около 10 Гц. Расширение частотного диапазона осуществляется с помощью совмещения нескольких методов. С развитием цифровых корреляционных измерительных систем, таких как анализаторы частотного спектра, стало возможным проводить измерения импеданса с хорошей точностью в очень широком частотном интервале от долей герца до десятков мегагерц. Достаточно подробное изложение экспериментальных методик измерения импеданса и их реализации может быть найдено в многочисленных литературных источниках, например в [34]. В этом разделе мы ограничимся кратким описанием тех экспериментальных установок, с использованием которых были получены представленные в данной работе результаты.

Установка на базе измерителя *QuadTech 1920 Precision LCR Meter*.

Установка позволяет проводить измерения проводимости в переменных электрических полях в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц и интервале температур от 4,2 К до 300 К [35]. Схема установки изображена на рис. 6.

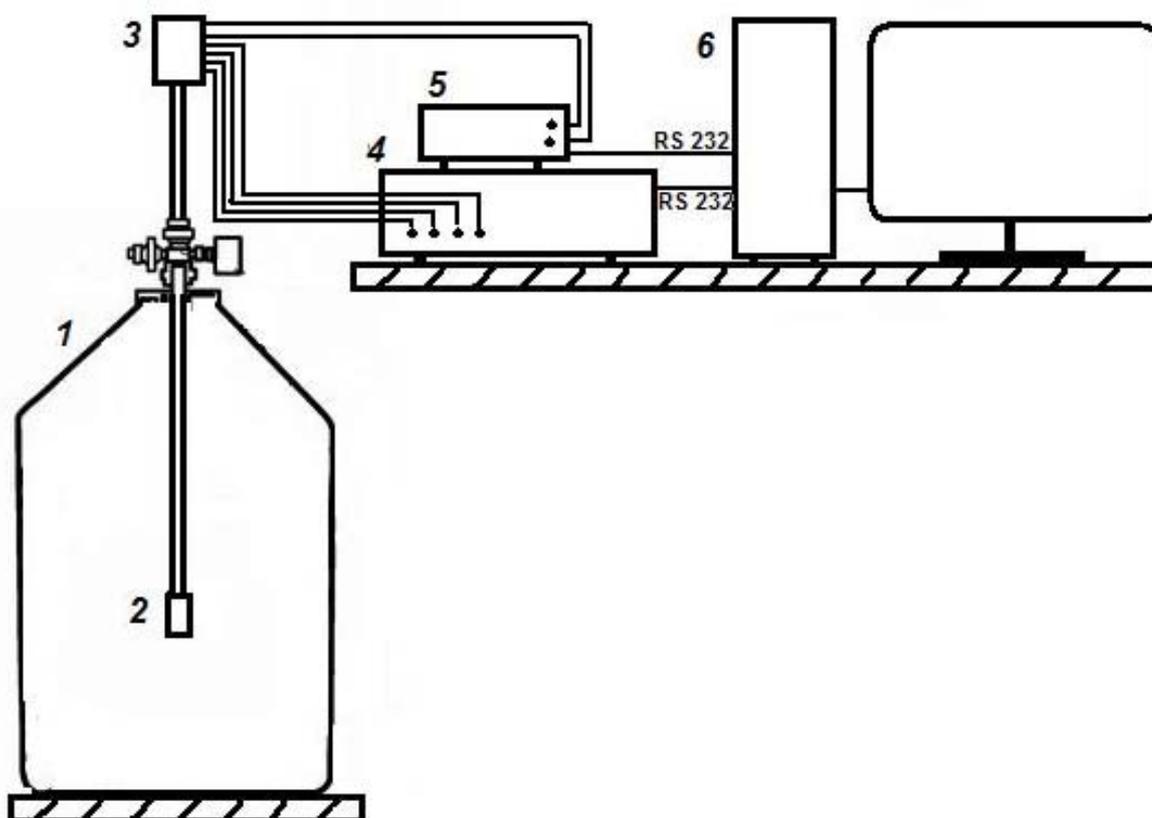


Рис. 6. Схема установки на базе измерителя *QuadTech 1920 Precision LCR Meter*. 1 – сосуд с жидким гелием (азотом), 2 – измерительная камера с исследуемым образцом, 3 – блок сопряжения, 4 – измеритель импеданса *QuadTech 1920*, 5 – мультиметр, 6 – персональный компьютер.

В приборе QuadTech 1920 Precision LCR Meter реализован мостовой метод с компенсационной схемой. Принцип работы прибора проиллюстрирован на рис.7. Измерения могут быть проведены с использованием как двух-, так и четырехконтактной (с токовыми и потенциальными контактами) схемы. Амплитуда переменного сигнала выбиралась с учетом требования линейности вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых образцов и не превышала 0,5 В. Выбор шага по частоте при съемке спектров импеданса варьировался в зависимости от измерительного частотного диапазона и характера частотных зависимостей измеряемых характеристик.

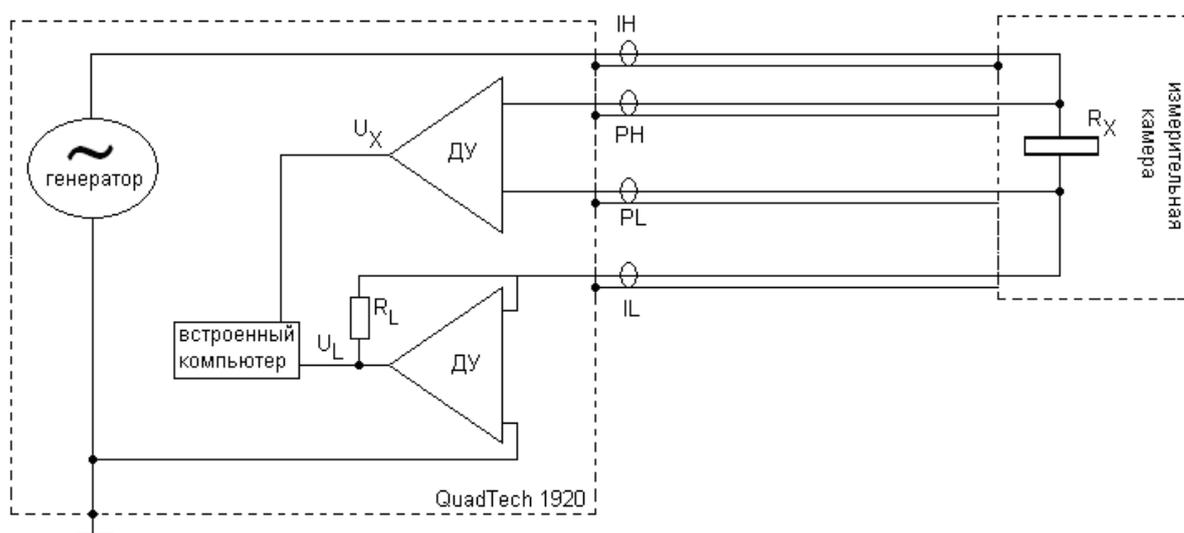


Рис. 7. Блок-схема измерителя QuadTech 1920.

Для измерения температурных зависимостей импеданса образец помещался в универсальную измерительную камеру (рис. 8), конструкция которой предполагает проведение исследований транспортных и фотоэлектрических свойств образцов вплоть до гелиевых температур и наиболее полно описана в [36]. Внешний кожух измерительной камеры представляет собой герметичный латунный цилиндр (1). Через световой ключ (2) в камеру к образцу (3) поступают экранированные токонесущие провода (4). Перед

измерением температурных зависимостей импеданса камера откачивалась, наполнялась газообразным гелием, который играл роль теплообменного газа, и опускалась в криостат с жидким гелием или азотом, в парах которых происходило медленное охлаждение камеры от комнатной температуры до температуры криожидкости. Температура образца измерялась с помощью калиброванной термопары Cu–Cu + 7% Fe, холодный спай которой (5) помещался вблизи образца, а теплый – в стакан с тающим снегом. Точность определения температуры составляла 0.1 К в интервале 4.2÷50 К и примерно 0.5 К при температурах выше 70 К. Значения модуля и фазы импеданса, температуры, а также другие требуемые данные передавались через интерфейс RS232 на управляющий установкой компьютер. Перед проведением эксперимента выполнялась стандартная процедура калибровки измерителя в условиях замкнутых и разомкнутых контактов измерительной ячейки.

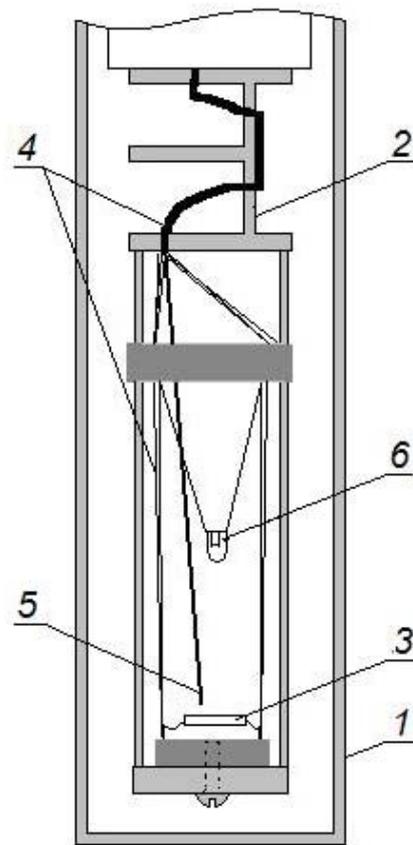


Рис. 8. Измерительная камера для изучения транспортных свойств. 1 – изолирующий стакан, 2 – световой ключ, 3 – исследуемый образец, 4 – токонесущие провода, 5 – холодный спай термопары, 6 – источник подсветки.

Установка на базе измерителя Novocontrol Alfa-A Analyzer

Установка позволяет проводить измерения импеданса в частотном диапазоне от 3 мкГц до 3 МГц при температурах от 300 К до 1473 К. Блок-схема установки показана на рис.9.

В анализаторе Alfa-A измерение импеданса реализовано с помощью компенсационного мостового и вольт-амперного методов. Для реализации четырехконтактного метода к измерителю Alfa-A через интерфейс RS232 подключается устройство Z4 interface, имеющее четыре коаксиальных разъема.

Для проведения высокотемпературных измерений исследуемый образец устанавливался в измерительной ячейке ProboStat (NorECs) [37, 38]. Прижим платиновых контактов осуществлялся с помощью пружин, находящихся в холодной части ячейки. Нагреваемая камера с образцом помещалась в печь, управление температурными режимами которой выполнялось контроллером Novotherm-NT 1200. Все измерения проводились на воздухе. Температура образца контролировалась при помощи Pt-PtRh термопары.

Управление работой установки осуществляется программно с помощью компьютера, к которому подключен анализатор импеданса через интерфейс GPIB и контроллер печи через интерфейс RS232. Проведению экспериментов предшествовала стандартная процедура калибровки измерителя в условиях закороченных и разомкнутых контактов измерительной ячейки. Перед началом эксперимента указывался частотный диапазон и амплитуда опорного сигнала, выбирался шаг по частоте, задавалась программа работы печи, а также ряд других параметров. Значение амплитуды переменного сигнала выбиралось, исходя из требования линейности ВАХ и необходимости снижения шума, и не превышала 1В. Нижний предел по частоте составлял 100 мГц и выше, верхний – от 1 до 3 МГц. Съёмка спектров импеданса проводилась в режиме температурной выдержки,

отклонение температуры при этом от заданной не превышало 1°C , а скорость изменения температуры была не более $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Для измерений на постоянном токе (температурные зависимости сопротивления, ВАХ) были использованы стандартные автоматизированные установки. При измерениях применяли как двух-, так и четырехконтактную (с токовыми и потенциальными контактами) схемы. Использование последней позволяет исключить контактное сопротивление. Измерения напряжения на образце проводились при двух направлениях тока, что позволяет исключить термоэдс. При проведении низкотемпературных измерений образец помещался в камеру, заполняемую газообразным гелием, которая охлаждалась в парах гелия или азота в криостате. Температура образца определялась с помощью калиброванной термопары $\text{Cu} - \text{Cu} + 7\% \text{Fe}$.

Высокотемпературные измерения сопротивления на постоянном токе были выполнены в лаборатории д.ф.-м.н. А.А. Гиппиуса.

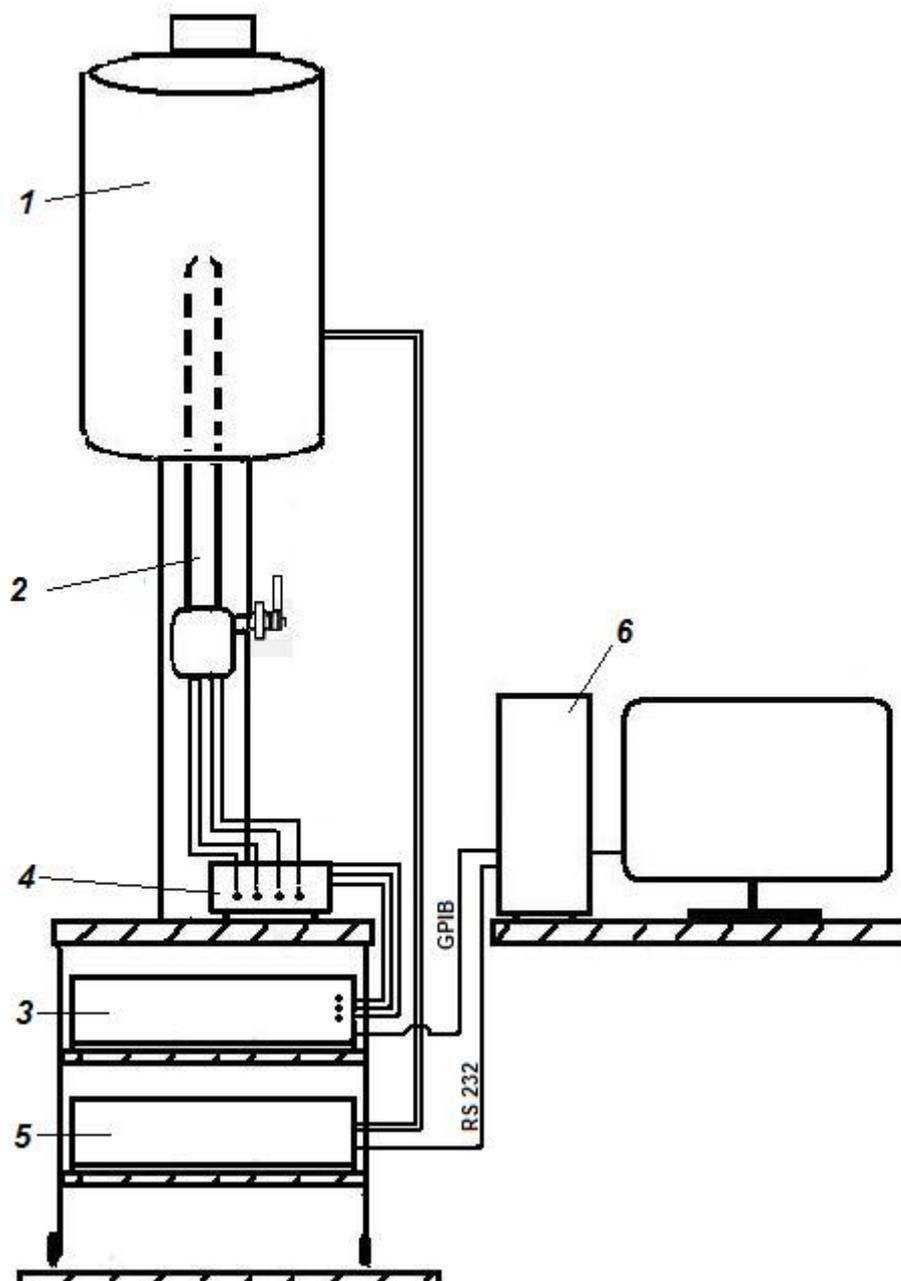


Рис. 9. Схема установки на базе измерителя Novocontrol Alfa-A Analyzer. 1 – печь, 2 – измерительная камера с исследуемым образцом, 3 – измеритель импеданса Alfa-A, 4 – устройство ZG4, 5 – программатор печи, 6 – персональный компьютер.

2.2. О влиянии контактного сопротивления на результаты исследования проводимости в переменных электрических полях

В главе 1 отмечалось, что при исследовании электрофизических свойств образцов стандартным двухконтактным методом необходимо учитывать вклад контактного сопротивления, который может быть как омическим, так и неомическим, при формировании барьера Шоттки в приконтактной области. Уделив недостаточно внимания этим вопросам при анализе экспериментальных данных, можно прийти к ошибочным выводам [22]. Важно, с одной стороны, выбрать материал контакта в соответствии с требованием омичности, а с другой стороны, выполнить эксперимент и провести анализ его результатов с учетом возможного вклада сопротивления контакта. Часто оказывается полезным провести аналогичные измерения с контактами, нанесенными в различной геометрии и изготовленными из разного материала. Поскольку измерения импеданса образцов, результаты которых обсуждаются в данной работе, проводилось преимущественно двухконтактным методом, то в каждом случае влияние контакта на результат измерений тщательно проверялось.

Чтобы не останавливаться подробно на этом вопросе в главах 3 и 4, ниже в качестве примера будет представлен подробный и важный с методической точки зрения анализ данных импеданс-спектроскопии образцов сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 8$ с учетом возможного вклада контактного сопротивления. Подробнее о мотивации изучения и результатах исследования транспортных свойств сложных оксидов будет рассказано в четвертой главе.

В нашем распоряжении были керамические образцы $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 8$, вырезанные в двух геометриях: часть образцов имели форму прямоугольного

параллелепипеда с типичными размерами 1 мм x 1 мм x 7 мм, другие – призматические с характерными размерами 5 мм x 5 мм x 1 мм.

Первая группа образцов предназначалась для проведения эксперимента на постоянном токе с использованием токовых и потенциальных контактов, при которых контактное сопротивление исключается из результата измерения. Для изготовления контактов использовали токопроводящий клей на основе серебряной пасты. Токовые контакты наносились на малые торцевые грани, потенциальные – на одну из боковых граней на расстоянии приблизительно 4 мм друг от друга.

Образцы второй группы были подготовлены для измерений в переменных электрических полях, так как данная геометрия в большей степени соответствует форме плоского конденсатора, что упрощает обработку экспериментальных данных. Контакты на основе серебряной и платиновой паст наносились на большие по площади грани образца. Измерения на переменном токе проводились на установке на базе измерителя *RLC QuadTech 1920* сначала для образцов с контактами на основе серебра, а после анализа полученных данных были исследованы образцы с платиновыми контактами.

Частотные зависимости компонент импеданса образца состава $x = 0,2$ с контактами на основе серебряной пасты, измеренные при $T = 77$ К, изображены на рис. 10, 11 (верхние кривые на графиках). Обращает на себя внимание присутствие медленного релаксационного процесса при $f < 10$ кГц. Для выяснения возможной роли контактных явлений в низкочастотном фрагменте спектра было проведено сравнение сопротивлений, полученных при измерениях на постоянном токе двух- и четырехконтактными методами. Такое сравнение показало, что контакт является хотя и омичным (ВАХ оказались линейными), но высокоомным. На рис. 12, на основном графике, светлым символом показана величина сопротивления, соответствующая определенному на постоянном токе, $R_{dc} \sim 10^4$ Ом. Черным цветом изображены данные импеданс-спектроскопии. Из сопоставления численных значений R_{dc} и действительной части импеданса в пределе

нулевой частоты при $T = 77\text{ K}$ следует, что зарегистрированный фрагмент спектра, соответствующий всему измерительному диапазону от 20 Гц до 1 МГц, отвечает не собственно образцу, а контакту.

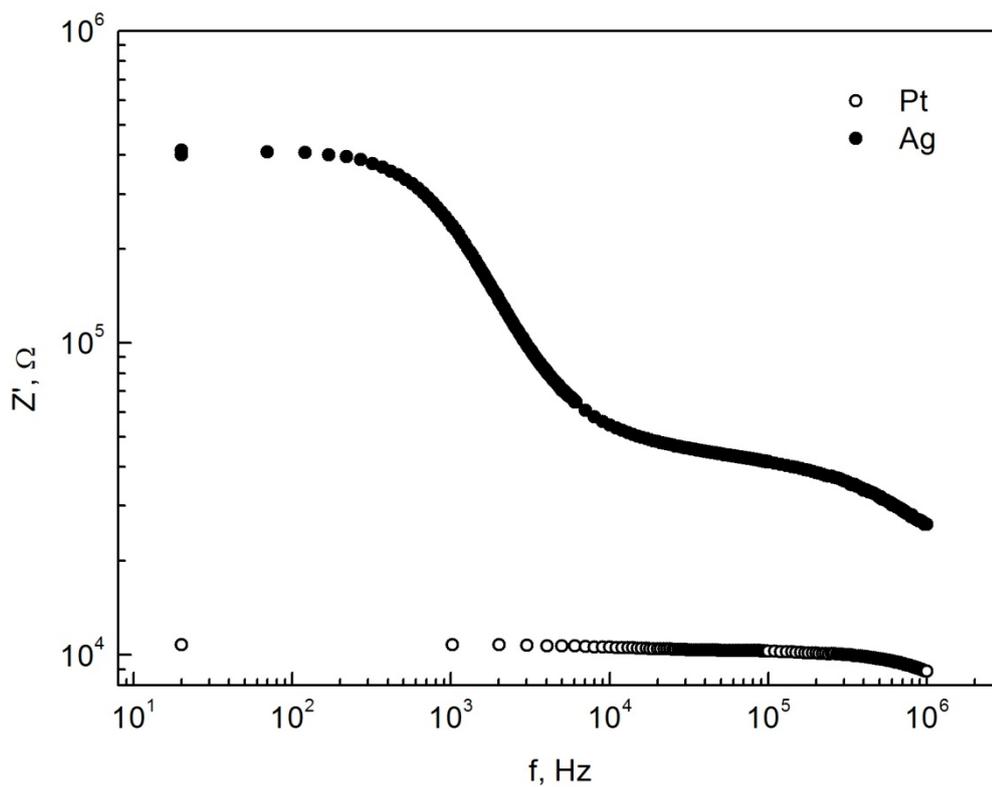


Рис. 10. Частотная зависимость действительной части импеданса при $T = 77\text{ K}$ для образца состава $x = 0,2$ с контактами на основе серебряной (\bullet) и платиновой (\circ) пасты.

Частотные зависимости Z' и Z'' для образцов с платиновыми контактами показаны на рис. 10, 11 светлыми символами. Значения компонент импеданса оказались меньше на несколько порядков по сравнению с данными, соответствующими контактам на основе серебра. Кроме того, они согласуются с результатами, полученными в статических электрических полях. На рис. 13 сопоставлены температурные зависимости удельного сопротивления, определенные из различных экспериментальных данных: из температурных зависимостей R_{dc} и Z' при фиксированных частотах 20 Гц и 5 кГц. Наличие утечки по емкости при измерениях в переменных полях приводит к тому, что рассчитанное из Z' удельное сопротивление меньше измеренного на постоянном токе.

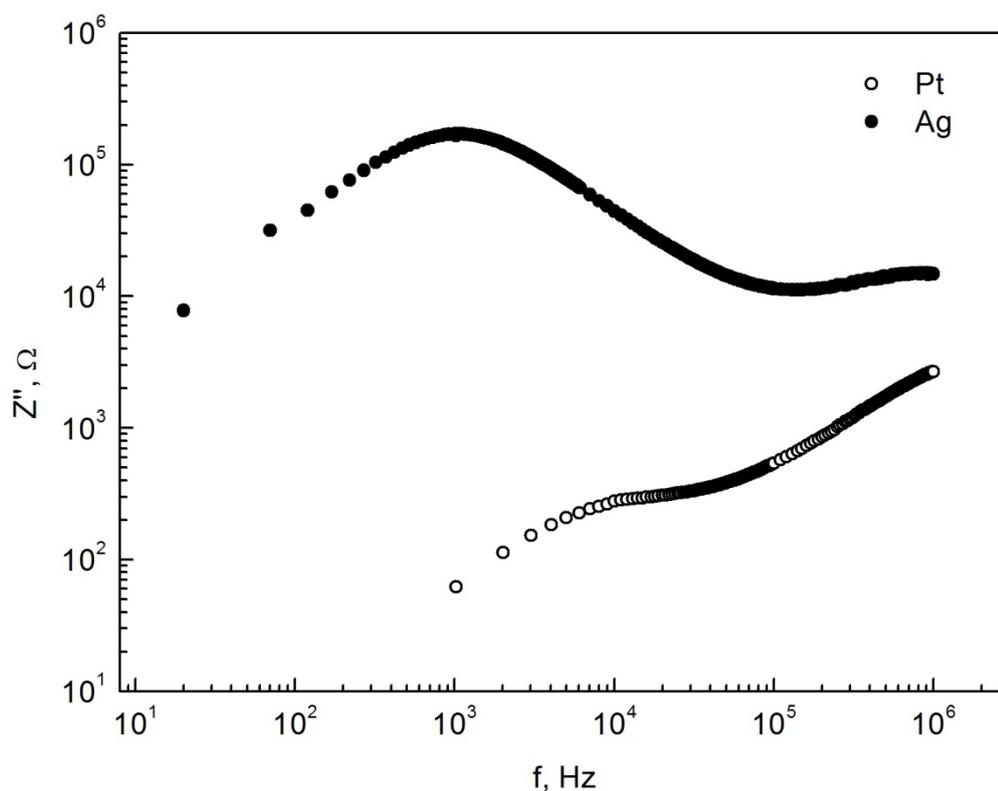


Рис. 11. Частотная зависимость мнимой части импеданса при $T = 77$ К для образца состава $x = 0,2$ с контактами на основе серебряной (●) и платиновой (○) пасты.

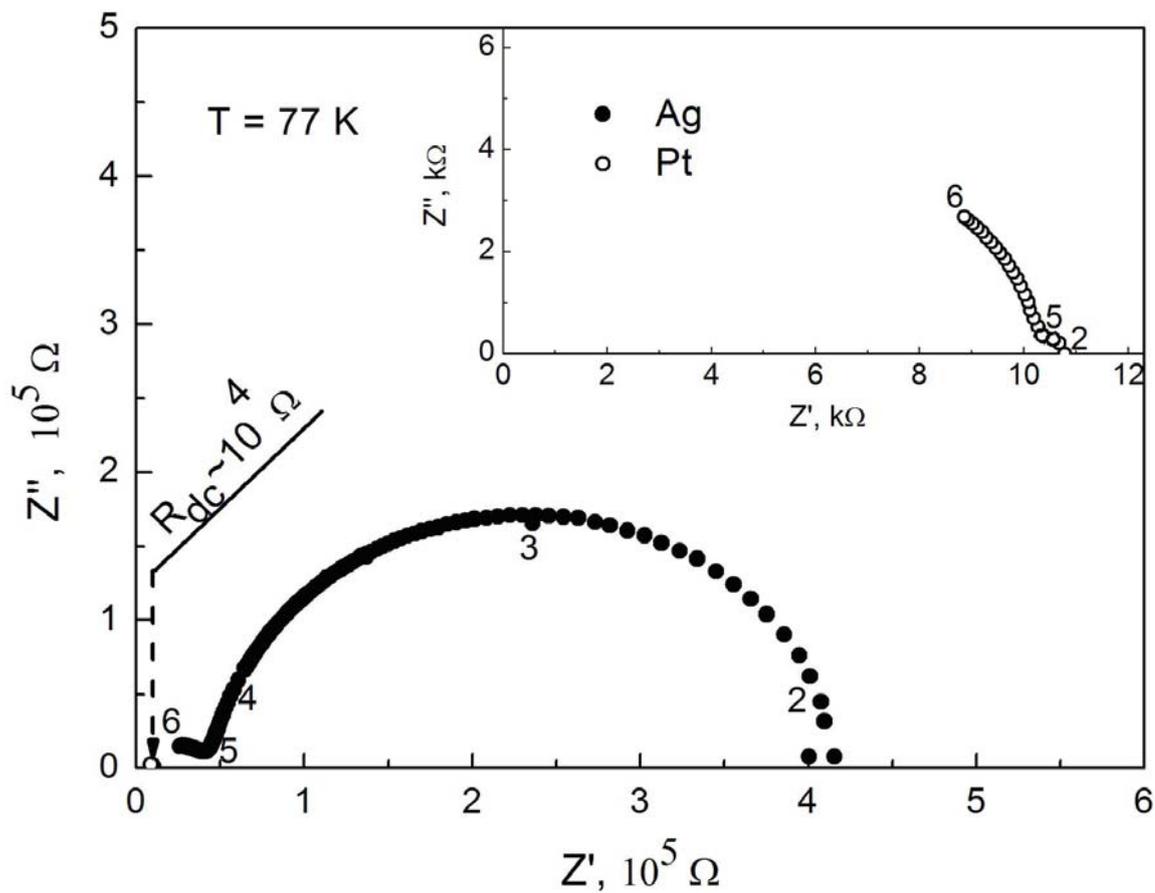


Рис. 12. Спектр импеданса образца состава $x = 0,2$ с контактами на основе серебряной (\bullet), и платиновой (\circ) пасты, а также значение сопротивления образца, соответствующее результатам измерений в статических полях R_{dc} (\circ). На вставке: спектр импеданса образца того же состава с контактами на основе платиновой пасты. Цифрами на графике указаны показатели десятичной степени частоты переменного сигнала.

Помимо существенной разницы в численных значениях Z' и Z'' для образцов с разными контактами, важно, что вместо огромного низкочастотного отклика, наблюдаемого в случае серебряных контактов при $f < 10$ кГц (рис. 11), для образцов с контактами на основе платины прослеживается, хотя и явно выраженная, но меньшая по амплитуде, особенность на зависимости $Z''(f)$, которая не нарушает ее монотонности. На годографе импеданса, показанном на вставке к графику на рис. 12, это отражается наличием малого контура в области низких частот. Числовое соответствие между значением R_{dc} и низкочастотным пределом для Z' дает основания полагать, что протяженный фрагмент годографа, зарегистрированный в диапазоне от 100 кГц до 1 МГц, соответствует резистивно-емкостному характеру проводимости, которой эквивалентен транспорт носителей заряда в исследуемых оксидных материалах.

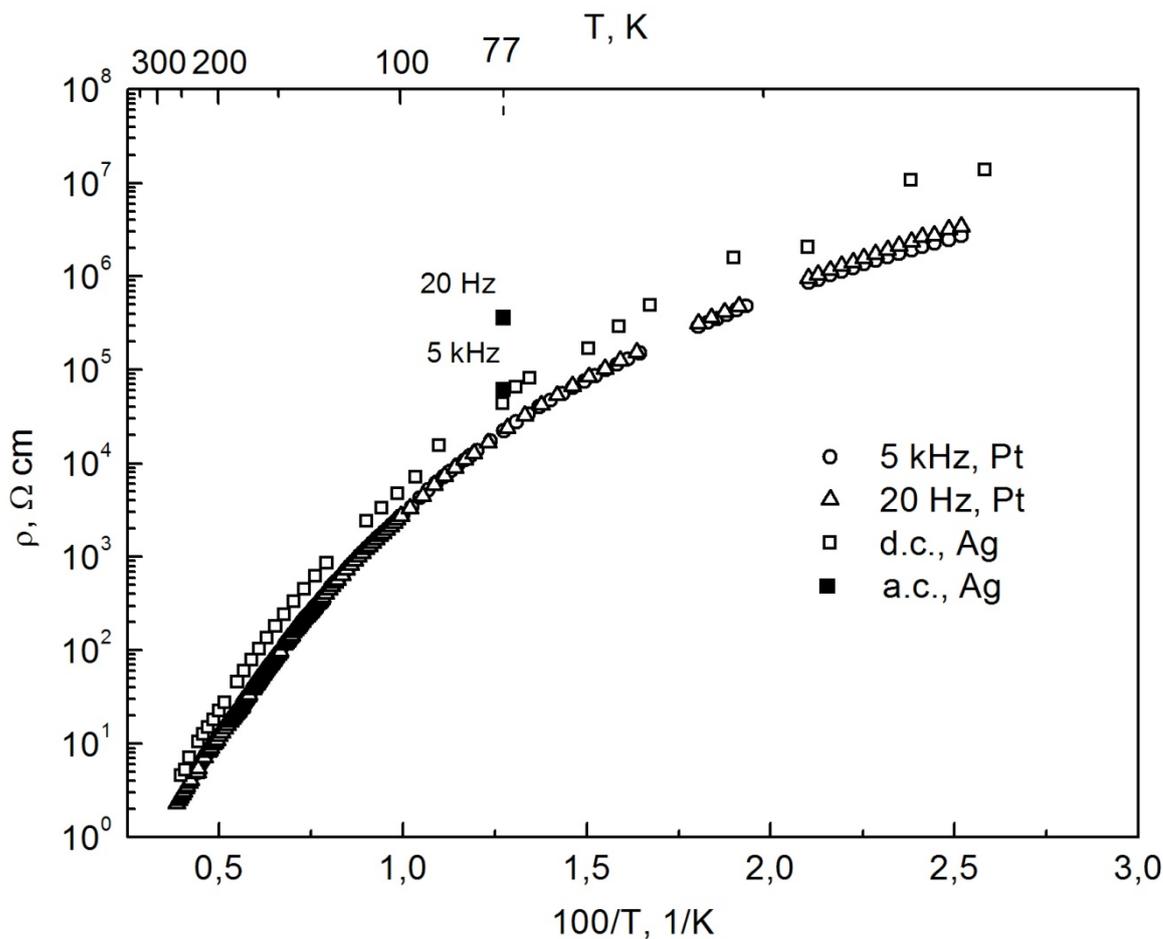


Рис. 13. Зависимость удельного сопротивления для состава $x = 0,2$ от обратной температуры, полученная в статических полях четырехконтактным методом (\square); в переменных полях при частотах 20 Гц (Δ) и 5 кГц (\circ) двухконтактным методом с использованием контактов на основе платиновой пасты; значения удельного сопротивления, рассчитанные из величины Z' при частотах 20 Гц и 5 кГц при $T = 77$ К для образца с контактами на основе серебряной пасты (измерения проведены по двухконтактной схеме) (\blacksquare).

Глава 3. Особенности и механизмы транспорта в полупроводниковых структурах в переменных электрических полях

В настоящей работе были исследованы методом импедансной спектроскопии различные полупроводниковые структуры: керамика $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$, керамика на основе сложных оксидов $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$ с варьируемым содержанием стронция и кальция: $0 \leq x \leq 0.6$, структуры электрод – твердый электролит YSZ/ $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, керамические образцы полупроводникового клатрата $Sn_{24}P_{19.3}I_xBr_{8-x}$ переменного состава $0 \leq x \leq 8$, а также монокристаллы $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te(Ga)$ в температурной интервале 4,2 К – 1273 К и частотном диапазоне 10 мГц – 3 МГц. Разнообразие выбранных объектов позволяет продемонстрировать эффективность импеданс-спектроскопии как при исследовании образцов, в которых микроструктура может влиять на транспорт носителей, так и при изучении структурно однородных полупроводников, в которых, однако, может оказаться существенной роль примесной подсистемы. Ряд из перечисленных соединений являются новыми перспективными функциональными материалами (клатраты, сложные оксиды), другие изучались в той или иной степени ранее (теллурид свинца-германия, оксид циркония-иттрия). Во введении к каждому из соответствующих пунктов главы 3 приведен литературный обзор по исследованным материалам. Большая часть работы посвящена изучению новых сложных оксидов, поэтому литературный обзор по сложным оксидам, результаты их исследования и обсуждение основных результатов приведены в четвертой главе.

3.1. Проводимость по объему зерна и межкристаллитной границе в керамике на основе $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$

Исследованные образцы $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ и методика эксперимента

Диоксид циркония, обладающий при высоких температурах кубической структурой флюорита, является хорошо изученным диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 5 эВ и применяется, в частности, для создания мембран газовых сенсоров [39, 40]. Особый интерес в 1970-х гг. к этому соединению был вызван обнаруженной в нем высокотемпературной суперионной проводимостью [41]. Однако кубическая фаза является стабильной лишь при температуре выше 2570 К. При температуре ниже 1400 К стабильной для диоксида циркония является моноклинная фаза, при температурах от 1400 К до 2570 К – тетрагональная фаза. Стабилизировать кубическую фазу, при более низкой температуре можно путем допирования диоксида циркония, например, оксидом иттрия. При этом происходит повышение кислород-ионной проводимости за счет увеличения числа анионных вакансий. Как показали многочисленные работы, оптимальному уровню допирования соответствует содержание оксида иттрия 8 – 10 мольных процента. Благодаря высокой ионной и низкой электронной проводимости, термической и химической стабильности, оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia, YSZ) используется для изготовления твердых электролитических мембран. Несмотря на то, что свойства как нестабилизированного, так и стабилизированного оксидами диоксида циркония хорошо изучены, характеристика синтезированных образцов для конкретных прикладных задач и оптимизация их параметров является актуальной проблемой. В данной работе представлены результаты исследований методом импеданс-спектроскопии керамических образцов твердого элетролита $ZrO_2 + 8\text{mol}\%Y_2O_3$ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$) как элементов для

изготовления структур с несущим слоем на основе YSZ для потенциального применения в твердо-оксидных топливных элементах [42, 43]. В связи с тем, что область рабочих температур этих устройств лежит в пределах 700°C – 1000°C, образцы YSZ были исследованы при температурах от комнатной до 1000°C.

Образцы YSZ были синтезированы в результате прессования порошка $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (Tosoh) и последующего его отжига при температуре 1500°C в течение 12 часов. Полученные образцы имели форму дисков диаметром приблизительно 2 см и толщиной 0,5 мм, 1 мм и 1,5 мм. На торцевые поверхности образцов наносились электроды на основе платиновой пасты методом трафаретной печати. Изготовление и характеристика структуры образцов, а также нанесение контактов было проведено на химическом факультете МГУ [44].

Съемка спектров импеданса проводилась в частотном диапазоне от 1 Гц до 1 МГц при температурах от 50°C до 950°C с температурным шагом 50°C. Амплитуда переменного напряжения не превышала 0,5В.

Основные результаты и их обсуждение

Частотные зависимости действительной и мнимой компонент полного импеданса образца толщиной 0,5 мм при температуре 573 К представлены на рис. 14 и рис. 15 соответственно. Наблюдается чередование промежутков возрастания и убывания на зависимости $Z''(f)$, коррелирующее с изменением знака второй производной $\frac{d^2 Z'}{df^2}$.

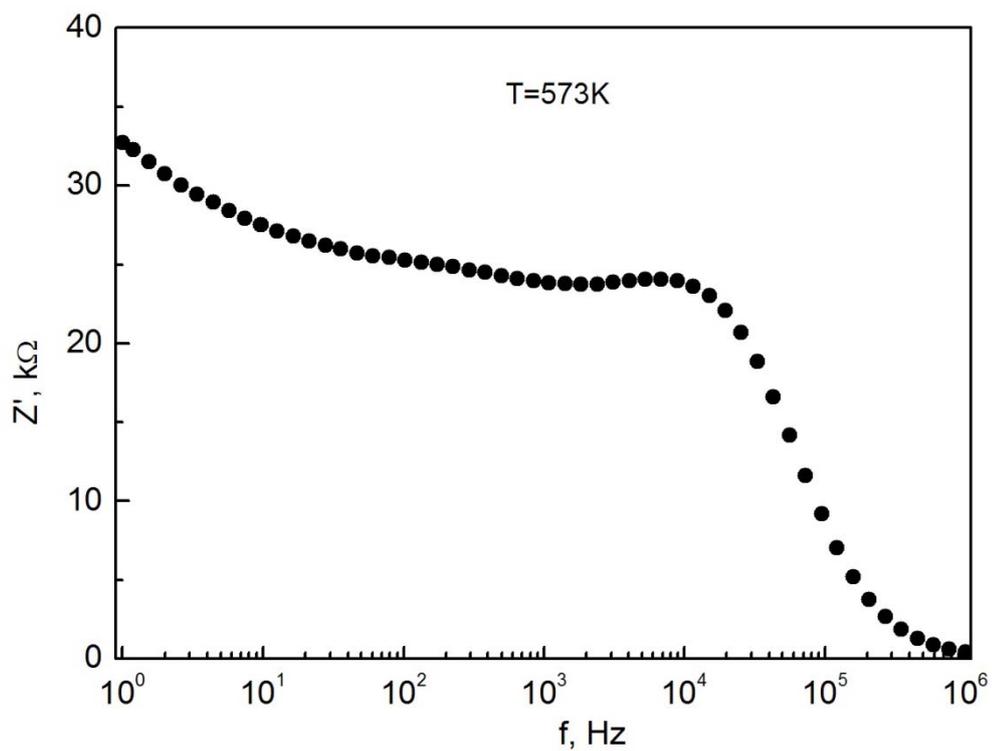


Рис.14. Частотная зависимость действительной части импеданса при $T = 573\text{ K}$.

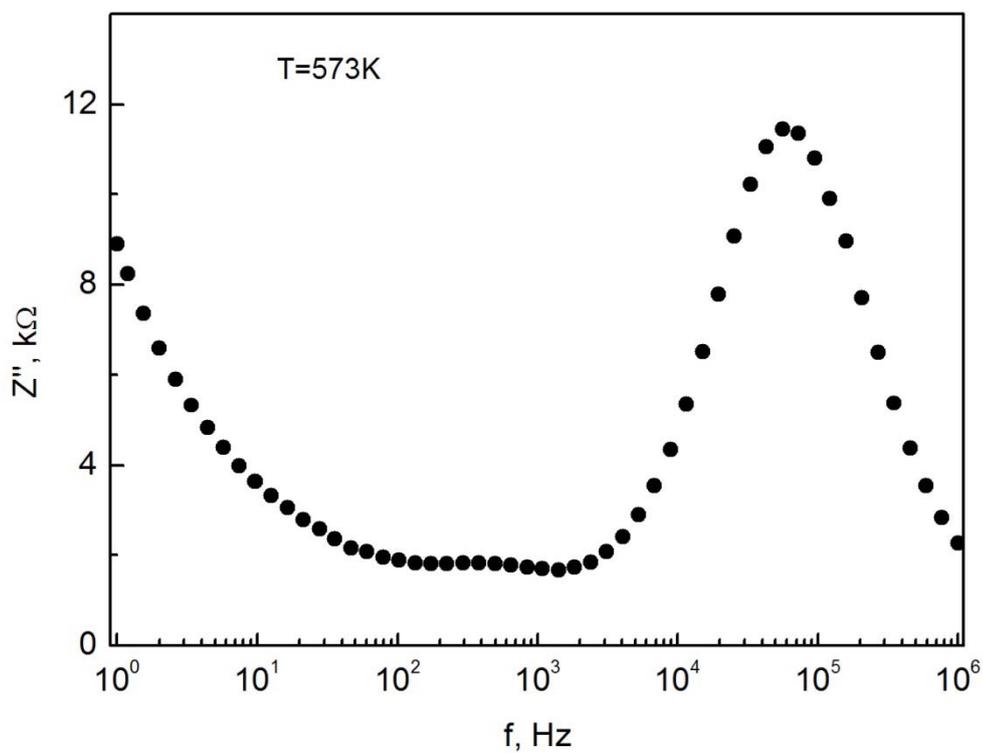


Рис.15. Частотная зависимость мнимой части импеданса при $T = 573\text{ K}$.

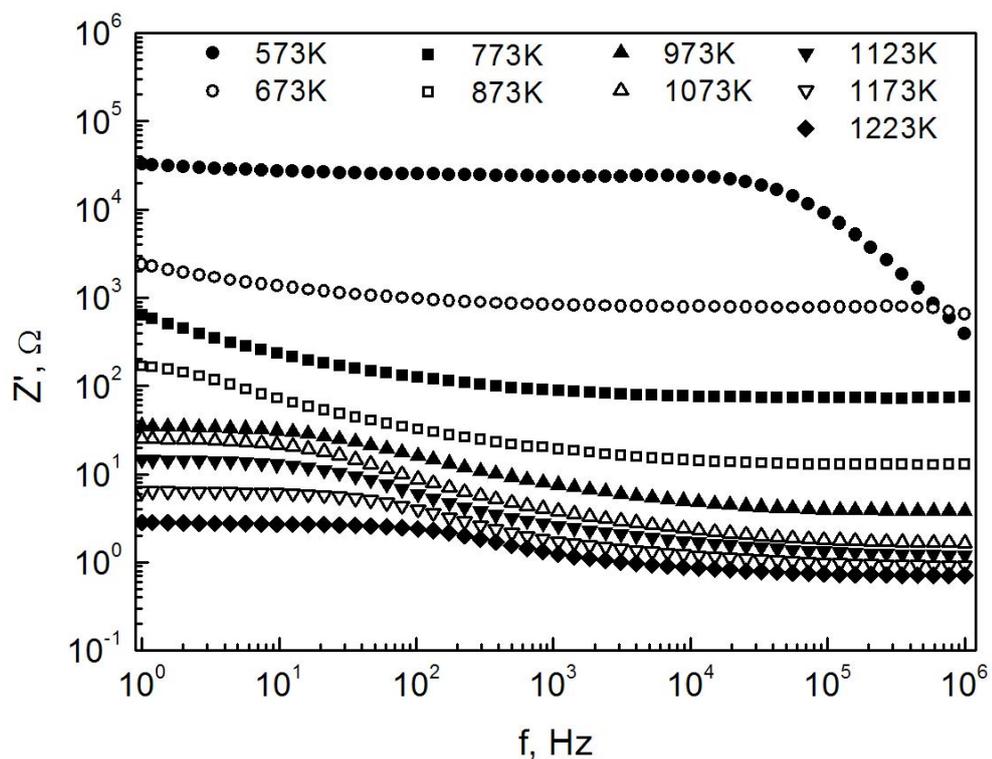


Рис. 16. Частотные зависимости действительной части импеданса образца YSZ в диапазоне температур от 573К до 1223К.

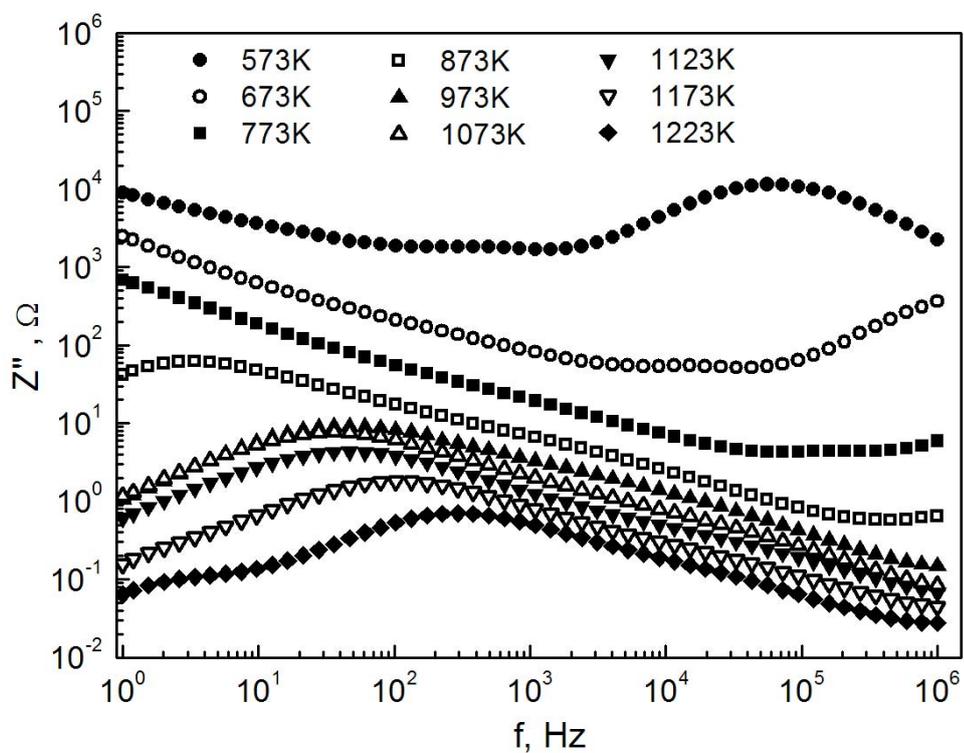


Рис. 17. Частотные зависимости мнимой части импеданса образца YSZ в диапазоне температур от 573 К до 1223 К.

С повышением температуры значения Z' и Z'' уменьшается по модулю, видоизменяются и их частотные зависимости (рис. 16, 17). Максимумы на кривой $Z''(f)$ постепенно смещаются в сторону более высоких частот, и при $T > 873$ К оба высокочастотных максимума переходят в область, лежащую за пределами измерительного диапазона.

Спектры импеданса при температурах 573 К – 873 К показаны на рис. 18. При $T = 573$ К на годографе импеданса отчетливо видны две дуги в области частот выше 100 Гц, и луч, соответствующий частотам менее 100 Гц. По мере роста температуры протяженность дугообразных фрагментов спектра сокращается, и вблизи 750 К годограф может быть аппроксимирован лучом. При дальнейшем увеличении температуры низкочастотный фрагмент годографа модифицируется.

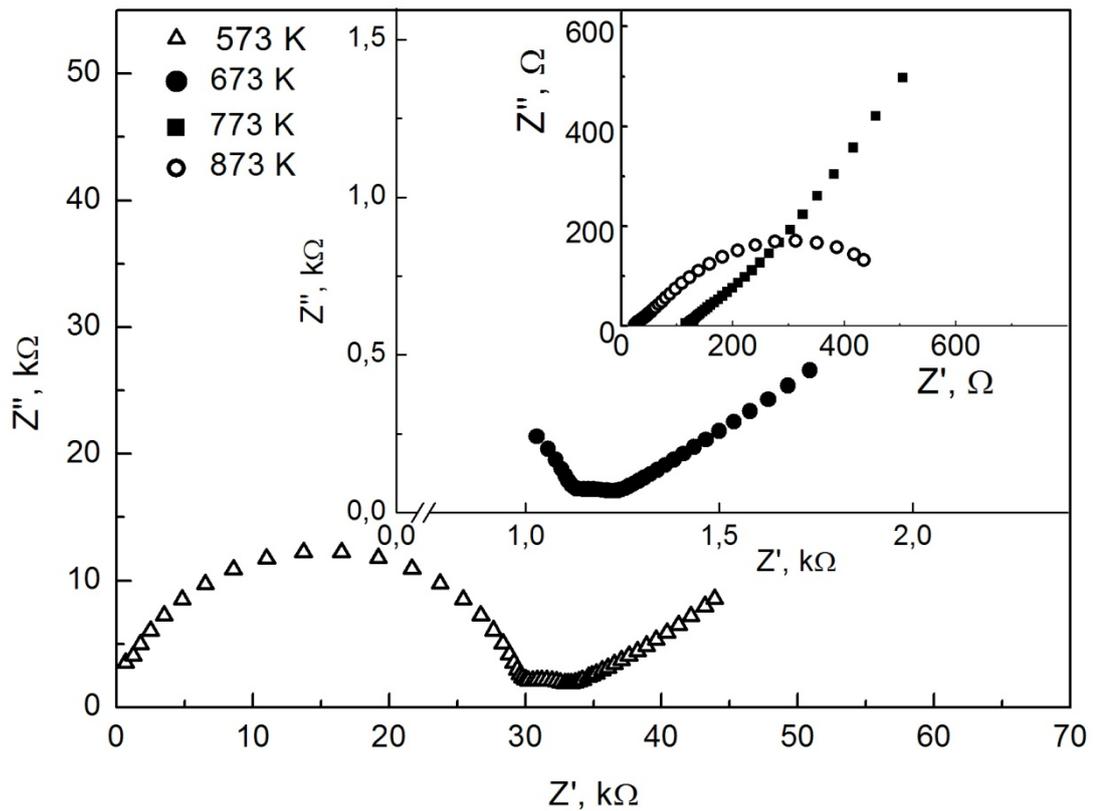


Рис. 18. Годографы импеданса образца YSZ при $T = 573\text{K}, 673\text{K}, 773\text{K}, 873\text{K}$.

Вид полученных частотных зависимостей компонент импеданса и импеданс-спектров при $T = 573\text{ K}$ позволяет предположить существование, по крайней мере, трех релаксационных процессов, соответствующих характерным частотам $f \sim 50\text{ кГц}$, $f \sim 350\text{ Гц}$ и $f < 1\text{ Гц}$. При анализе экспериментальных данных было учтено, что импеданс поликристаллического образца обусловлен вкладами от объема зерна Z_b и межзеренной границы Z_{gb} , каждый из которых в рамках приближения эквивалентных схем может быть описан эквивалентной RC -цепочкой. Определенные в рамках предположения такой эквивалентной схемы с помощью программного пакета ZView параметры R_b , C_b , R_{gb} и C_{gb} при $T = 573\text{ K}$ приведены в таблице на рис. 19. Сравнение годографов, полученных при

$T = 573 \text{ K}$ и при $T = 673 \text{ K}$ показывает, что соотношение вкладов сопротивлений R_b и R_{gb} при увеличении температуры, по всей видимости, не изменяется.

Наблюдаемый в области самых низких частот фрагмент спектра импеданса – луч, образующий с осью Z' угол, приблизительно равный 45° , – описывается элементом Варбурга и интерпретируется как вклад диффузионного процесса. В соответствии с моделями, обсуждаемыми в литературе [1], диффузия в подобных структурах, по-видимому, обусловлена движением ионов кислорода в градиенте концентрации вблизи границы твердый электролит – электрод.

Таким образом, при $T < 700 \text{ K}$ спектры импеданса отражают вклады в проводимость, обусловленные микроструктурой твердого электролита, а также вклад, связанный с сравнительно медленными диффузионными процессами, обусловленными градиентом концентрации носителей на границе твердого электролита с электродом (рис.19). Контактное омическое сопротивление, которое отразилось бы графически сдвигом годографа вправо, оказывается мало.

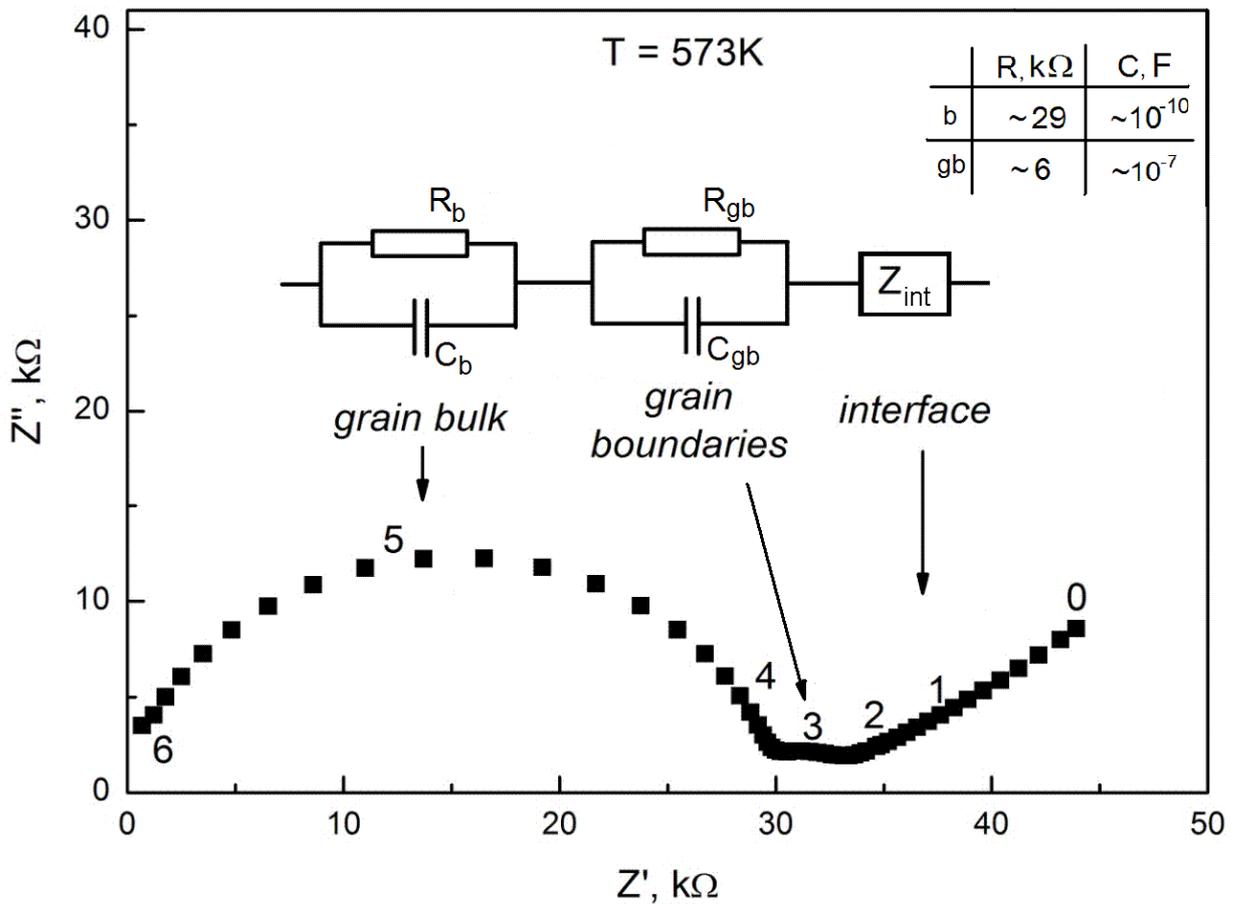


Рис. 19 . Спектр импеданса образца YSZ (толщина 1 мм) с платиновыми контактами при $T = 573 \text{ K}$ и соответствующая эквивалентная схема. Цифрами на графике указаны показатели десятичной степени частоты переменного электрического поля.

Увеличение скорости диффузионных процессов при повышении температуры приводит к тому, что при $T > \sim 750 \text{ K}$ экспериментально регистрируемый годограф может быть полностью ассоциирован с процессами на границе твердый электролит-контакт. На рис. 20 представлен годограф импеданса образца YSZ при $T = 1123 \text{ K}$. Сопоставление годографа с представленными в литературе [1], а также с нашими результатами, полученными при более низких температурах, позволяет считать, что отрезок, отсекаемый годографом на оси Z' в области высоких частот, соответствует сопротивлению твердого

электролита R_{YSZ} , а отрезок, заключенный между высокочастотной и низкочастотной отсечками на оси Z' , определяет сопротивление интерфейса R_p . Определенные значения удельного сопротивления ρ твердого электролита YSZ в соответствии с формулой

$$\rho = \frac{R_{YSZ} \cdot S}{l}, \quad (2)$$

где S – площадь нанесенных контактов, l – толщина образца, согласуются с литературными данными [11, 12]. Заниженное значение удельного сопротивления, рассчитанное для наиболее толстого образца толщиной 1,5 мм, отчасти может быть связано с эффектом растекания, вследствие которого эффективная площадь контактов становится больше площади платиновых электродов. При снижении температуры наблюдается активационный рост величины ρ . Определенное с использованием соотношения

$$\rho \sim \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

значение энергии активации E_a составляет 0,75 эВ (рис. 21), что близко к литературным значениям [11]. Температурная зависимость величины R_p также имеет активационный характер (рис. 22). Для трех образцов различной толщины определенные графоаналитически значения R_p оказались близки, что может указывать на хорошую воспроизводимость электропроводящих свойств интерфейса.

Таким образом, исследование керамических образцов двойного оксида YSZ методом импеданс-спектроскопии показало, что проводимость образцов при $T < 700$ К существенно зависит как от вкладов от объема зерна и межкристаллитной границы YSZ, так и от диффузионного транспорта носителей через границу YSZ/Pt, который становится лимитирующим процессом при увеличении температуры выше 700 К.

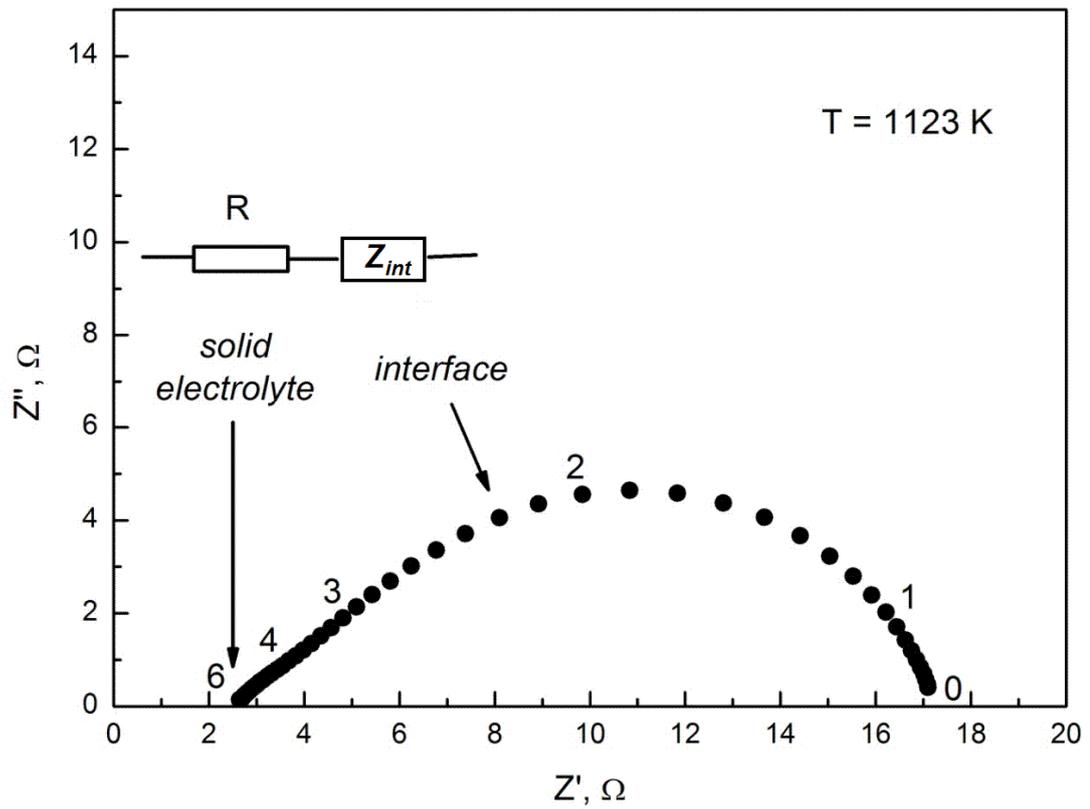


Рис. 20. Спектр импеданса образца YSZ2 (толщина 1 мм) с платиновыми контактами при $T = 1123 \text{ K}$ и соответствующая эквивалентная схема. Цифрами на графике указаны показатели десятичной степени частоты переменного электрического поля.

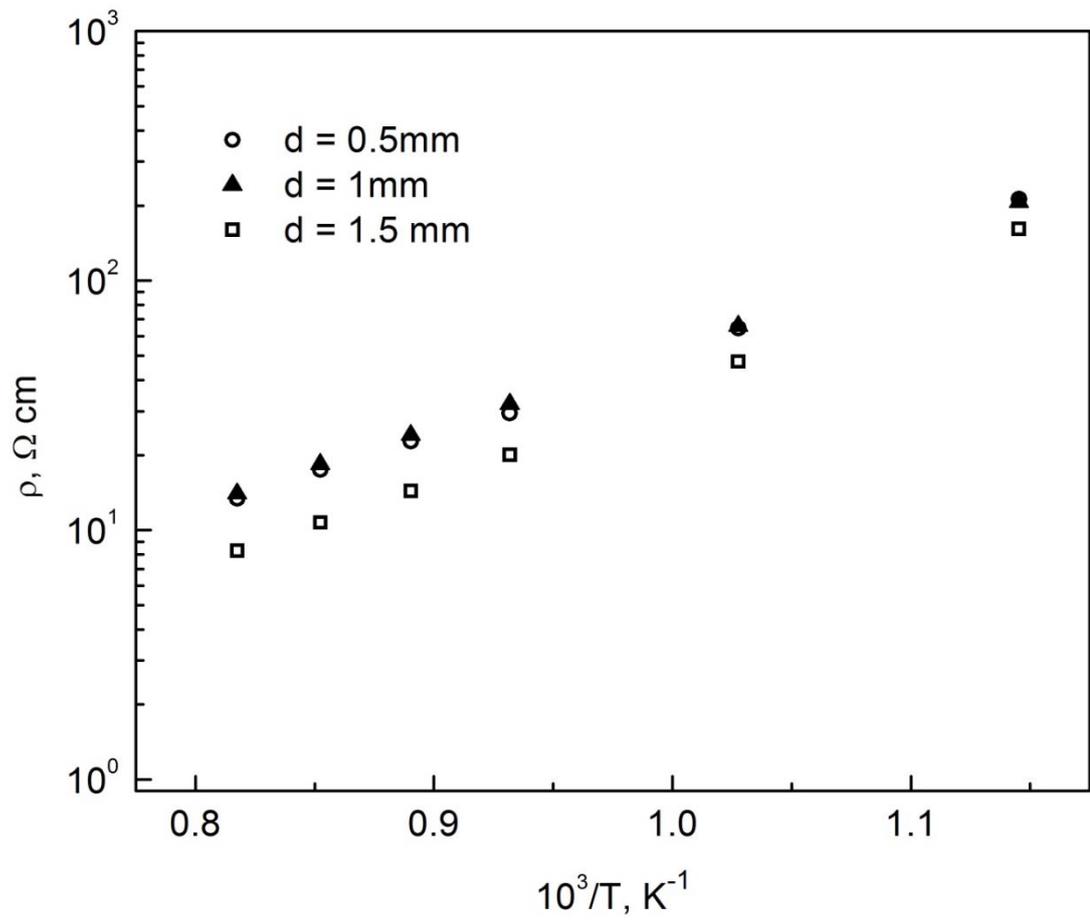


Рис. 21. Зависимость сопротивления твердого электролита, рассчитанного из годографов импеданса, от обратной температуры. $E_a \sim 750 \text{ мЭВ}$.

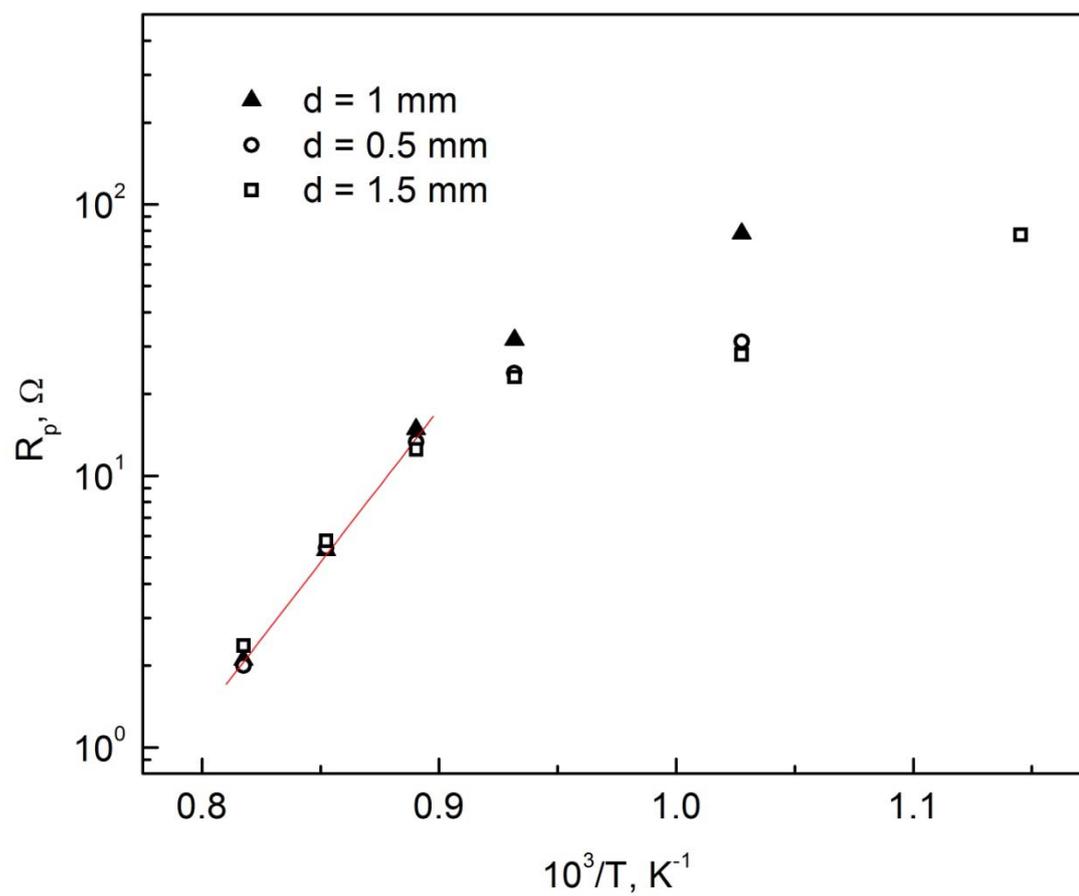


Рис. 22. Сопротивление границы твердый электролит – платина, рассчитанное из годографов импеданса. $E_a = 2$ эВ.

3.2. Проводимость поликристаллических полупроводниковых клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$, $0 \leq x \leq 8$ в переменных электрических полях

Исследованные образцы и методика эксперимента

Образцы нового полупроводникового клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ переменного состава $0 \leq x \leq 8$ были впервые синтезированы на химическом факультете МГУ на кафедре неорганической химии [45]. Благодаря особенностям кристаллической структуры, допускающей независимую оптимизацию теплопроводящих и электропроводящих свойств, данное соединение рассматривается в рамках так называемой концепции «фононное стекло – электронный кристалл» как перспективный термоэлектрический материал [46 – 48]. Расчеты зонной структуры клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ методами квантовой химии предсказывают наличие щели в его спектре и классифицируют соединение как узкощелевой полупроводник [49]. Однако, синтез монокристаллического клатрата соответствующего состава – сложная задача, которую до настоящего момента выполнить не удалось. Исследованные в данной работе образцы являются спеченной керамикой, вследствие чего возникает вопрос о влиянии микроструктуры на электрофизические свойства образцов.

Кристаллическая структура клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ представляет собой систему гость-хозяин. Атомы олова и фосфора формируют трехмерный каркас-хозяин, составленный из пентагональных додекаэдров и четырнадцатигранных тетракайдекаэдров (рис. 23). Тетракайдекаэдры, соединенные друг с другом общими гексагональными гранями, образуют трехмерную систему взаимно перпендикулярных непересекающихся каналов. Додекаэдры заключены внутри этой системы каналов и изолированы друг от

друга (рис. 24). При этом часть позиций атомов фосфора занимают вакансии. В полостях каркаса расположены гостевые атомы йода и брома (рис. 25), которые стабилизируют структуру. Так как атомы йода имеют больший атомный радиус по сравнению с атомами брома, то предполагается, что статистически более вероятно заполнение больших пустот, тетракайдекаэдров, атомами йода, а меньших, додекаэдров, – атомами брома. Гостевые атомы могут относительно свободно колебаться, обеспечивая эффективное рассеяние фононов и, как следствие, аномально низкую теплопроводность материала.

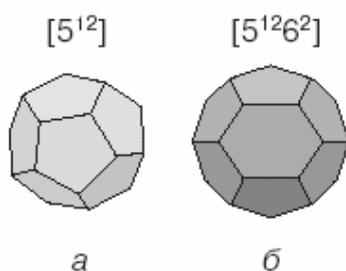


Рис. 23. Многогранники, форму которых имеют полости в клатрате $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$:
 а) пентагональный додекаэдр (имеет двенадцать пятиугольных граней), б) тетракайдекаэдр (имеет двенадцать пятиугольных и две шестиугольные грани)

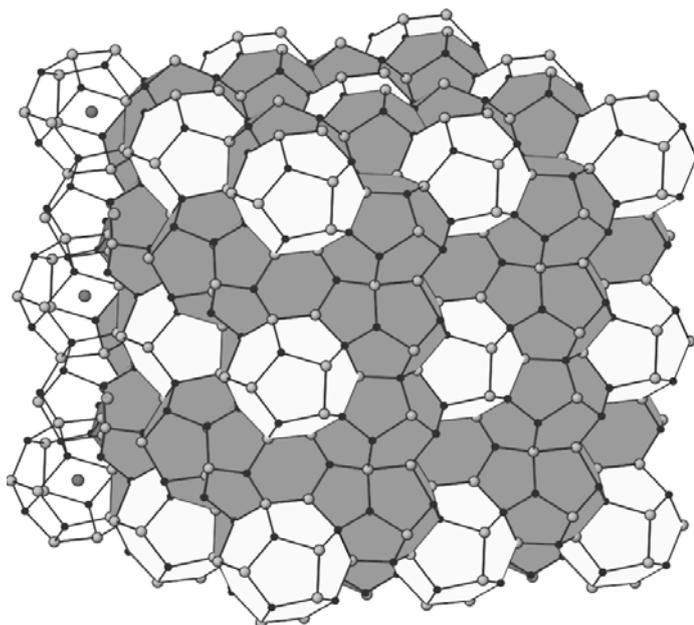


Рис. 24. Кристаллическая структура в клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$.

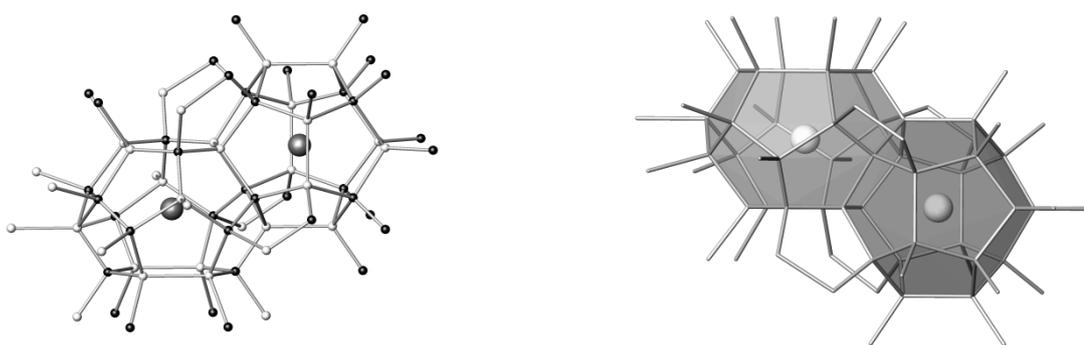


Рис. 25. Вид полостей с гостевыми атомами в каркасе клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$.

Квантово-химические расчеты позволяют классифицировать соединение $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ как узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны от 20 мэВ⁴⁹, причем наличие вакансий в позиции атомов фосфора необходимо для реализации полупроводникового состояния [50]. Основной вклад в состояния непосредственно вблизи уровня Ферми вносят орбитали трехкоординированных атомов олова с неподеленными электронными парами, образующих протяженную зону вблизи уровня Ферми. Так как структура энергетического спектра определяется составом и свойствами каркаса, то, регулируя концентрацию вакансий и проводя различные замещения в подсистеме хозяина, можно варьировать электронные свойства клатратов. Внедренные гостевые атомы модифицируют каркас, деформируя полости, и тем самым, как можно ожидать, могут опосредованно влиять на характеристики энергетического спектра. Причем поскольку йод и бром, как предполагается, заполняют преимущественно разные типы полостей, то изменение соотношения содержания галогенов может вызвать согласованные изменения в зонном спектре. Существенно, однако, то, что синтезированные образцы являются спеченной керамикой, вследствие чего возникает вопрос о влиянии межкристаллитной границы на электрофизические свойства образцов.

Синтез образцов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ ($x = 0, 2, 3, 5, 7, 8$) был проведен двухстадийным отжигом стехиометрической смеси Sn (белое олово) + P (красный фосфор) + SnBr_2 + SnI_4 с последующим ее прессованием. Для получения компактных керамических образцов использовался метод импульсного плазменного спекания (Spark Plasma Sintering). Первоначально однофазные образцы помещали в пресс-форму из карбида вольфрама и спрессовывали при температуре 575 К и давлении 500 МПа в течение 90 минут с выходом на температуру и охлаждением в течение 15 минут.

Состав и структура образцов были определены с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа [51]. Температурные зависимости сопротивления в статических электрических полях получены в диапазоне температур от 4.2 К до 300 К. Измерения

импеданса проведены в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц и в интервале температур от 4,2 К до 200 К. Амплитуда опорного сигнала составляла, как правило, 50 мВ. Измерения в переменных полях были проведены по двухконтактной схеме, поэтому, дополнительно было оценено контактное сопротивление на основе анализа статических ВАХ и спектров импеданса, измеренных с разных пар контактов, а также из сравнения данных по измерениям сопротивления в статических полях с токовых и потенциальных контактов. Во всем диапазоне температур и электрических полей до 1 В ВАХ были линейны. В области температур $T < 200$ К контактное сопротивление мало по сравнению с сопротивлением образца.

Основные результаты и их обсуждение

Полученные в статическом режиме температурные зависимости удельного сопротивления ρ исследованных образцов показаны на рис. 26. В области температур выше 25 К проводимость образцов носит активационный характер. Значения энергии активации E_a рассчитывались с использованием соотношения

$$\rho \sim \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4)$$

По мере увеличения содержания брома значения энергий активации монотонно возрастают от 18 мэВ до 77 мэВ. Наличие корреляции между значениями энергии активации и составом клатрата может быть связано с тем, что атомы галогенов имеют разные ионные радиусы и замещение атомов влияет на степень деформации каркаса.

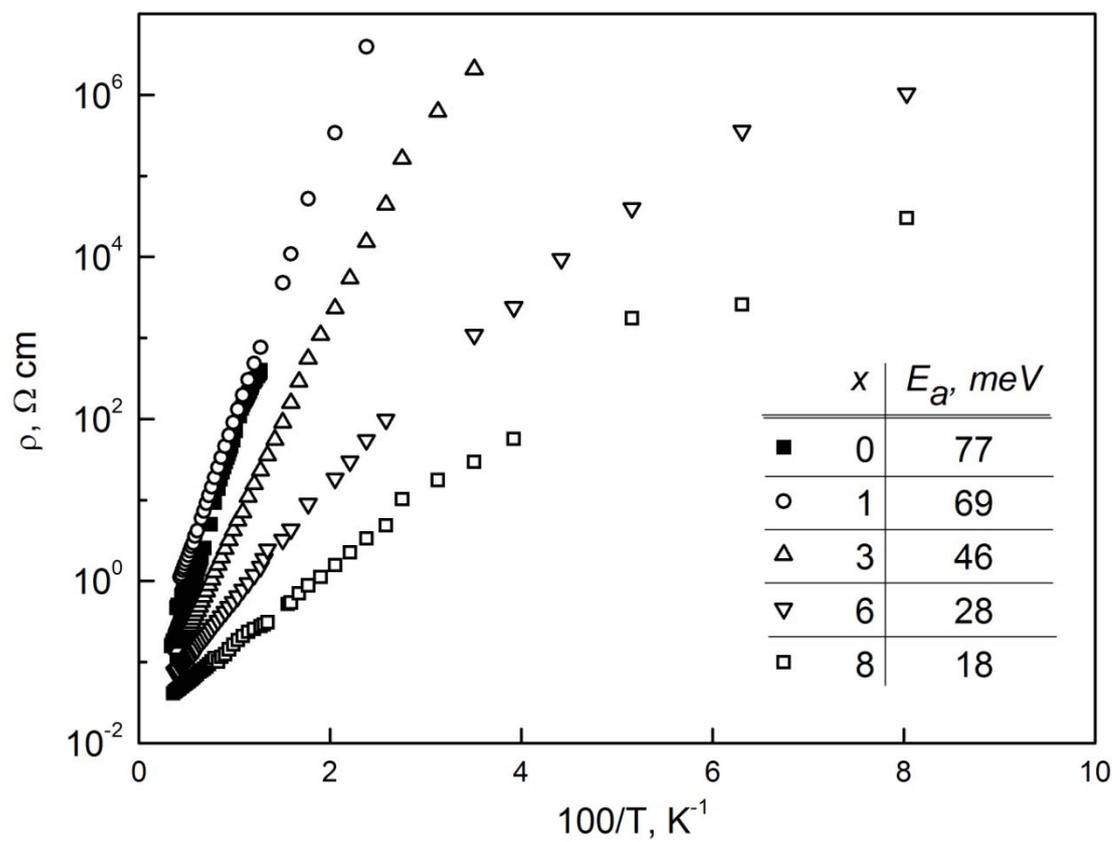


Рис. 26. Температурные зависимости удельного сопротивления $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$

На рис. 27, 28 показан характерный вид частотных зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' частей импеданса для клатратов составов $x=0$ и $x=1$ при температуре 77 К. В наиболее высокоомных образцах с $x=0; 1$ наблюдается выраженная зависимость Z' и Z'' от частоты в области свыше 10^4 Гц. Указанный частотный диапазон не может отвечать ни одному из возможных типов решеточной поляризации [52, 53]. Наиболее вероятной причиной наблюдения столь низкочастотных диэлектрических аномалий могут быть эффекты, связанные с наличием межзеренных границ в керамической структуре образца. С целью получить больше информации о механизмах, ответственных за низкочастотную поляризацию, был проведен анализ импеданс-спектров (рис. 29).

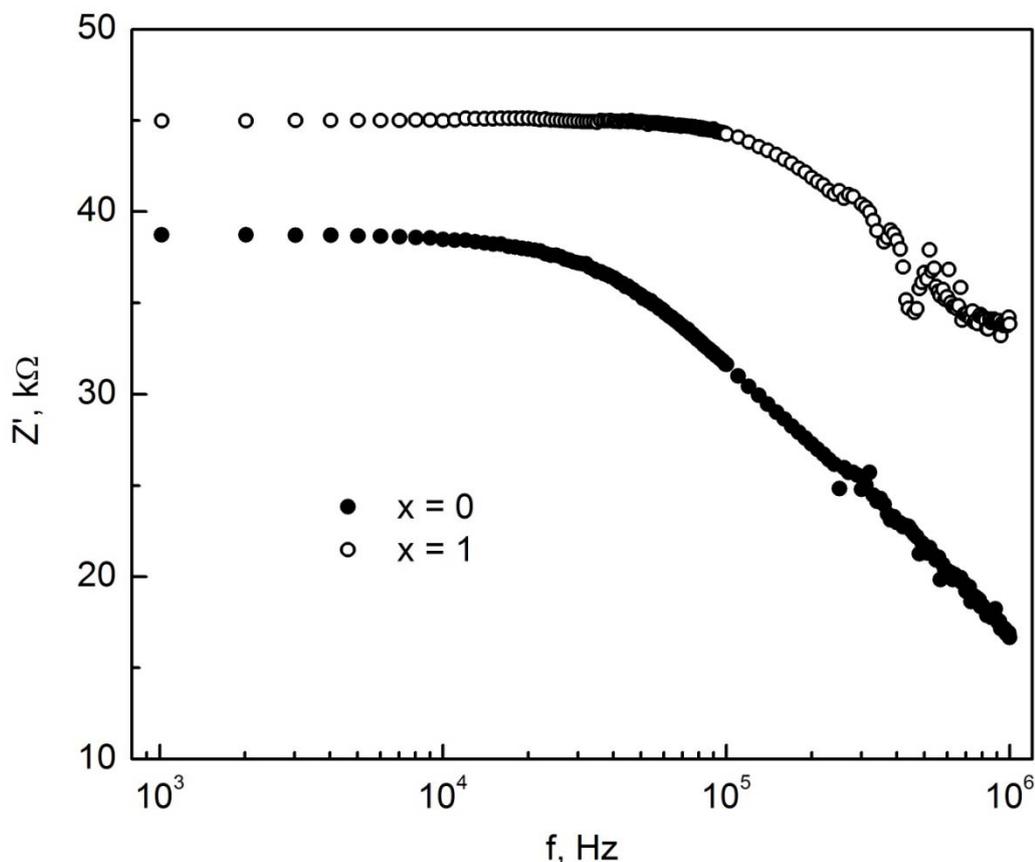


Рис. 27. Частотные зависимости действительной Z' части импеданса для образцов клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($x=0, 1$) при $T=77\text{K}$.

В области низких частот импеданс-спектр образца состава $x = 1$ представляет собой дугу окружности, центр которой сдвинут по оси Z' . Эквивалентной схемой при таком спектре является параллельный RC -контур, включенный последовательно с некоторым дополнительным контуром, которым, в простейшем случае, может быть одиночный резистор. То, что при изменении расстояния между контактами наблюдалось пропорциональное изменение величины Z' при $f = 0$, указывает на отсутствие заметного влияния контактного сопротивления на полученные данные. Для образца с $x = 0$ импеданс-спектр существенно отличается от полуокружности в области частот $f > 150$ кГц. Анализ экспериментальных данных в рамках приближения эквивалентных схем с постоянными параметрами аппроксимации (фиксированными значениями сопротивлений и емкостей), какой был проведен для состава $x = 1$, оказывается затруднителен. Поскольку экспериментальной информации о наличии дополнительных контуров в рассматриваемом частотном диапазоне нет, то анализ полученных данных был проведен в рамках предположения о частотной зависимости параметров параллельного RC -контра. В частности, для расчета емкости была использована формула

$$C = \frac{Z''}{2\pi f Z' R}. \quad (5)$$

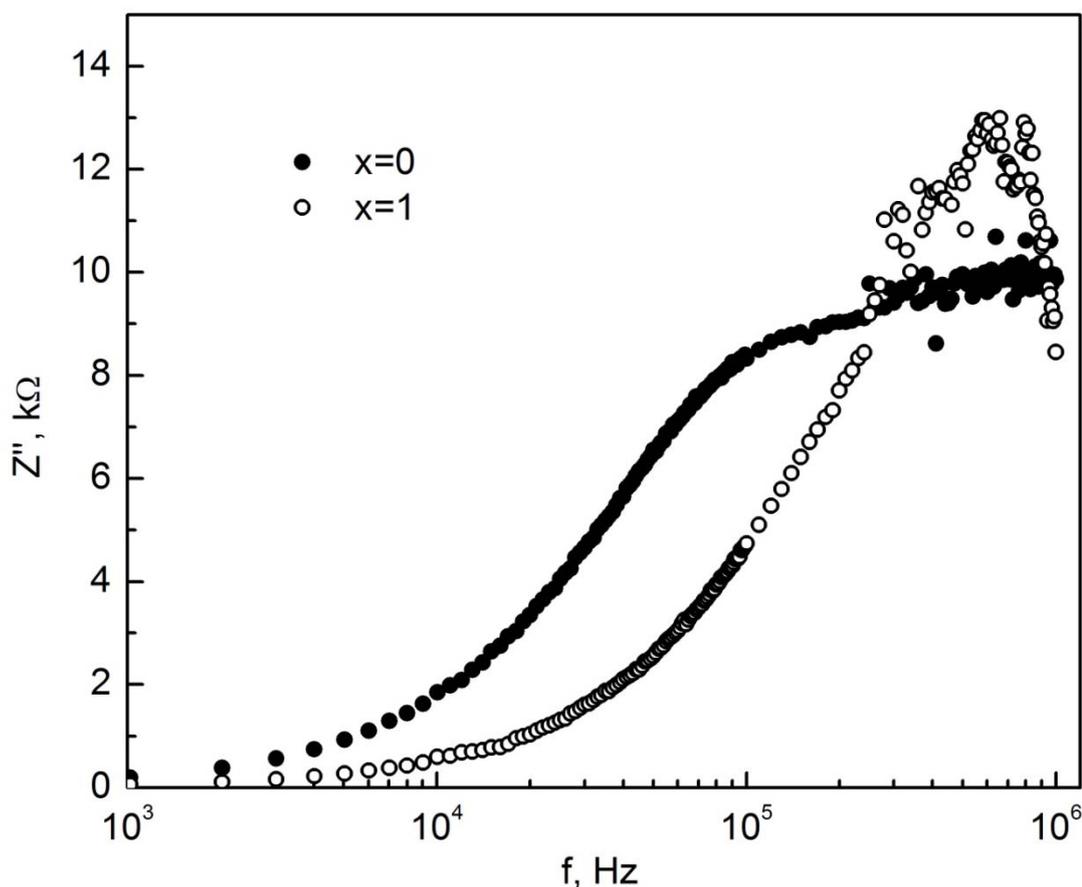


Рис. 28. Частотные зависимости мнимой части импеданса для образцов клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($x = 0, 1$) при $T=77\text{K}$.

Частотные зависимости рассчитанной приведенной емкости C/C_0 , где $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ – геометрическая емкость образца с площадью контактных площадок S и расстоянием между ними d (ε_0 – электрическая постоянная), для образцов состава $x=0$ и $x=1$ показаны на вставке к рис. 29. Следует отметить постоянное и достаточно высокое значение C/C_0 в области низких частот. При $f > 10^5$ Гц емкость стремительно уменьшается.

По-видимому, сравнительно медленные процессы перезарядки электронной подсистемы в межкристаллитной области, происходящие в переменном электрическом

поле, обуславливают значительный дополнительный вклад в емкость образца на низких частотах. При повышении частоты внешнего поля этот вклад постепенно исчезает, и высокочастотный предел приведенной емкости приближается к диэлектрической проницаемости материала. Таким образом, появление дополнительного вклада в емкостную проводимость, вероятно, связано с эффектами типа Максвелла-Вагнера в неоднородных средах и низкочастотной поляризацией, возникающих вследствие ориентационных процессов в диполях, локализованных на межзеренных границах.

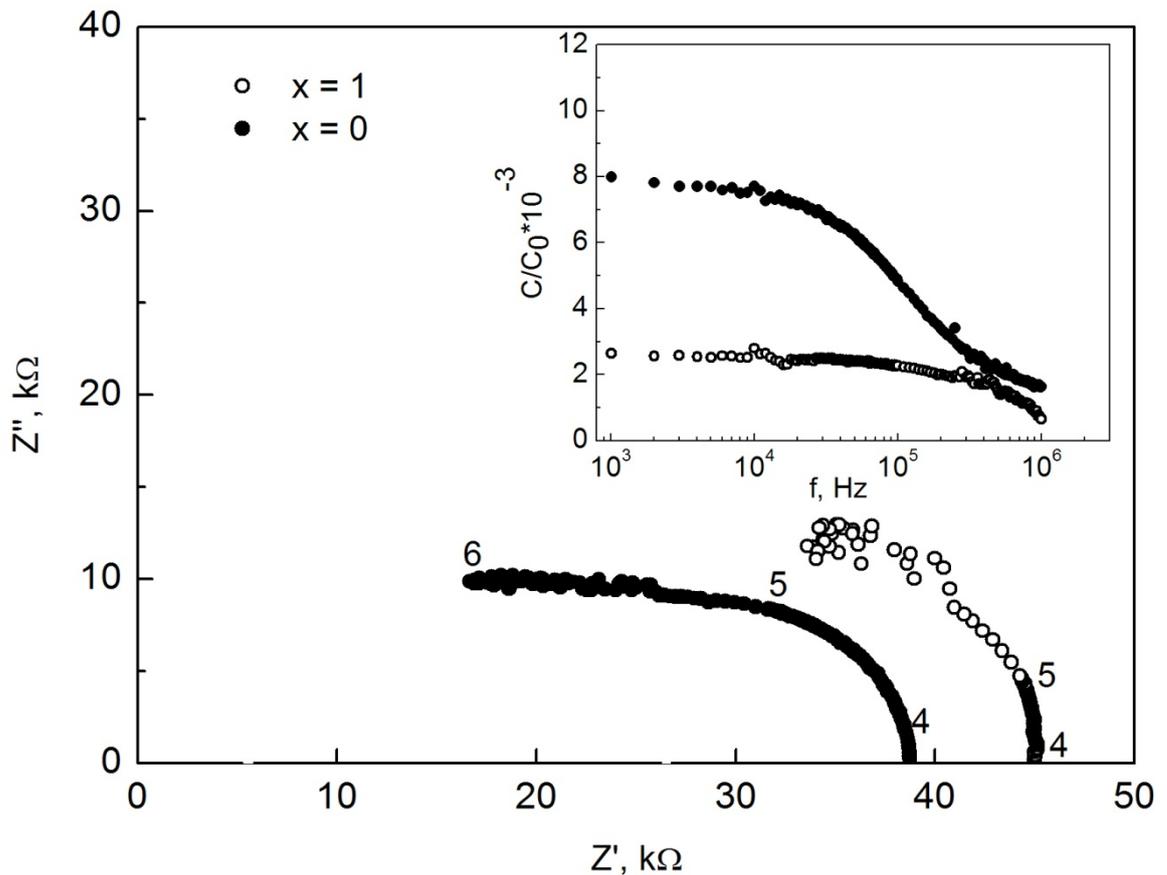


Рис. 29. Спектры импеданса и частотные зависимости приведенной емкости образцов клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ ($x = 0, 1$) при $T = 77$ К.

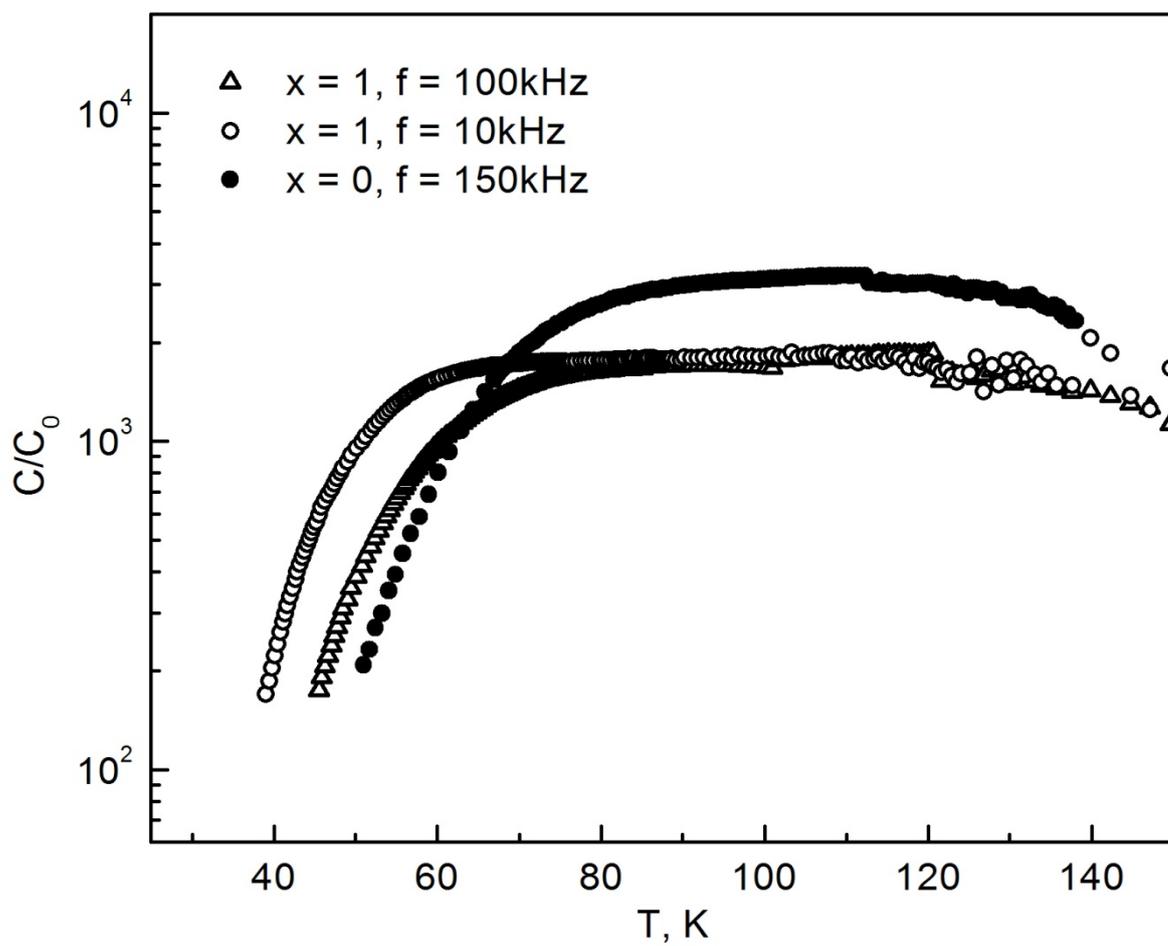


Рис. 30. Температурные зависимости приведенной емкости образцов состава $x = 0, 1$.

Расчет емкости во всем температурном диапазоне использовали в предположении аппроксимации той же эквивалентной схемой – параллельным RC -контуром. На рис. 30 показаны температурные зависимости приведенной емкости для образцов с $x = 0$ и $x = 1$ при частотах 10 кГц, 100 кГц и 150 кГц. При понижении температуры наблюдается та же тенденция к быстрому уменьшению емкости, что и при повышении частоты. Уменьшение емкости при понижении температуры указывает, что образец становится более гомогенным, и значение C/C_0 в области низких температур приближается к диэлектрической проницаемости кристаллической решетки.

3.3. Вклад примесной подсистемы в комплексную проводимость монокристаллов $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te(Ga)$

Исследованные образцы и методика эксперимента

Узкощелевые полупроводники на основе теллурида свинца являются одними из базовых материалов инфракрасной оптоэлектроники [54]. Теллурид свинца кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl. В твердых растворах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($0 < x < 0.1$) при понижении температуры наблюдается ферроэлектрический переход, который сопровождается перестройкой кубической структуры в ромбоэдрическую, причем температура фазового перехода возрастает с увеличением содержания германия и, в частности, для состава $x = 0,08$ составляет приблизительно 170 К [55].

Легирование теллурида свинца галлием, который проявляет переменную валентность, приводит к формированию системы примесных уровней, стабилизирующих уровень Ферми в запрещенной зоне приблизительно на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости [56]. Эффект стабилизации уровня Ферми наблюдается также и в $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, Однако в отличие от примеси индия в твердом растворе теллурида свинца-олова примесь галлия в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ обеспечивает стабилизацию уровня Ферми лишь в очень узком диапазоне концентрации, соответствующей содержанию галлия около 0,5 атомных процента.

Как показало изучение проводимости твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, $0 < x < 0.095$, активационный характер температурной зависимости удельного сопротивления ρ при высоких температурах, связанный с переходом носителей с примесного уровня галлия в зону проводимости, приблизительно при 100 К сменяется резким, почти на три порядка величины, уменьшением величины ρ с дальнейшим понижением температуры [57]. Сообщалось, что температура, при которой наблюдается максимум на зависимости $\rho(T)$, коррелирует с составом твердого раствора x [58, 59]. Однако высказанное на основании этого предположение о том, что наблюдаемый максимум связан с ферроэлектрическим переходом, не нашло подтверждения в последующих работах. Было установлено, что легирование галлием не приводит к столь значительному понижению температуры перехода по сравнению с нелегированным теллуридом свинца-германия, и для состава $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te(Ga)$ переход наблюдается при $T \sim 165$ К [57]. Это существенно превышает температуру, при которой зависимость $\rho(T)$ достигает максимума ($T \sim 100$ К), а также температуру, соответствующую появлению эффекта задержанной фотопроводимости ($T \sim 80$ К) [60].

Как предполагается в ряде работ, например, в [61], возрастание проводимости при уменьшении температуры в области $T < 100$ К может быть обусловлено увеличением концентрации донорных центров Ga^{3+} . Проблема возможного влияния корреляционных

процессов в системе кристаллическая решетка – примесные центры на низкотемпературные электрофизические свойства, обсуждалась, в том числе, в рамках анализа температурных зависимостей емкости, измеренных при фиксированных частотах внешнего электрического поля. Принимая во внимание результаты работы [50], представлялось интересным исследовать поведение электрофизических свойств в условиях непрерывной развертки по частоте внешнего электрического поля в температурной области, где наблюдались низкочастотные диэлектрические аномалии.

Исследованные в данной работе образцы монокристаллов $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ были получены методом Бриджмена в Черновицком отделении института проблем полупроводникового материаловедения. Содержание галлия составляло $\sim 0,5$ атомных процента. Образцы имели призматическую форму с размерами 1 мм x 4 мм x 4 мм. На квадратные грани были нанесены контакты из сплава 95% In + 4% Ag + 1% Au. Измерения импеданса проводили в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц и температур 4,2 К – 300 К на установке на базе прибора QuadTech 1920.

Основные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость удельного сопротивления ρ (рис. 31) имеет немонотонный характер и согласуется с ранее полученными результатами исследования проводимости твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$, $0 < x < 0.095$ ^{64,54}. Экспоненциальный рост сопротивления по мере понижения температуры сменяется резким убыванием величины ρ .

Для получения дополнительной информации о роли примеси в настоящей работе были проведены исследования частотных зависимостей компонент импеданса. К сожалению, в силу экспериментальных ограничений, связанных с низкой точностью измерения импеданса низкоомных образцов с помощью используемого прибора, исследование частотных зависимостей импеданса оказалось возможным только в

ограниченном температурном интервале в окрестности максимума зависимости $\rho(T)$. По этой причине не удалось провести измерения импеданс-спектров вблизи температуры фазового перехода.

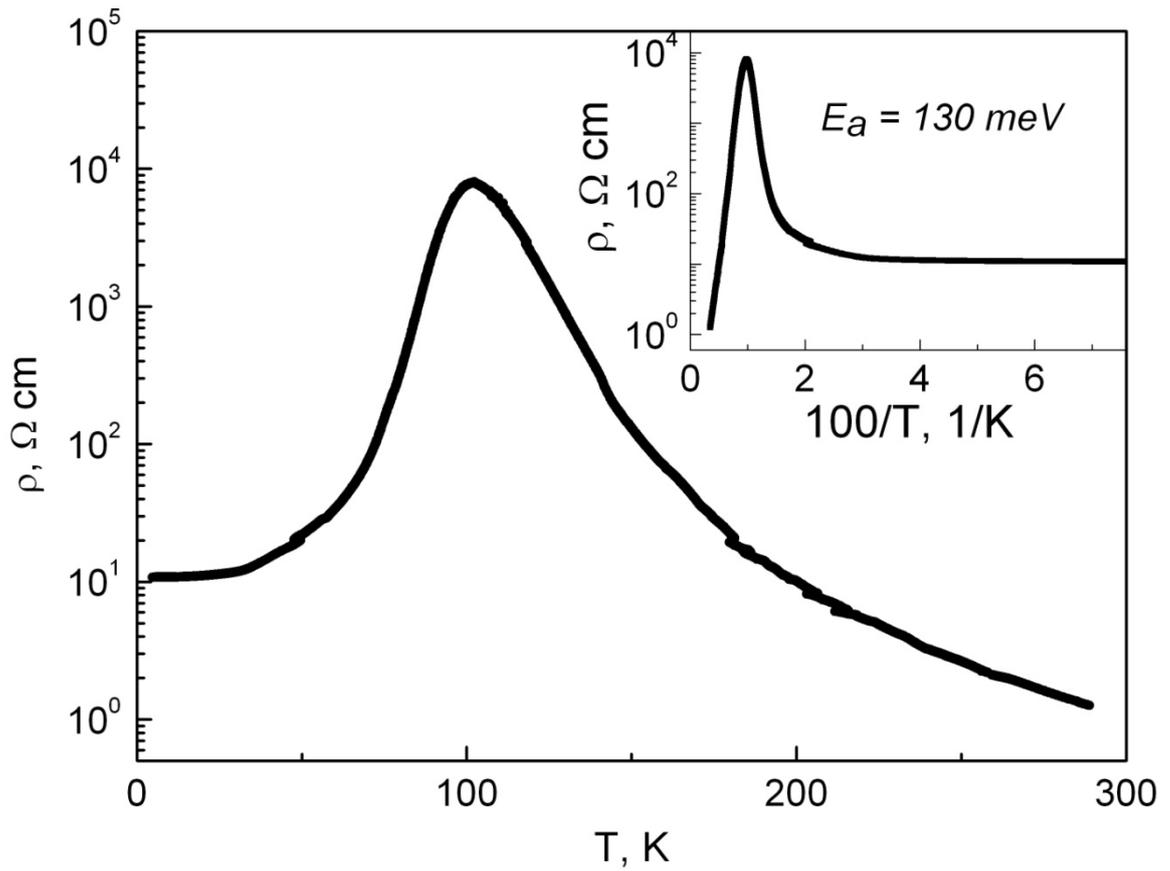


Рис. 31. Температурная зависимость удельного сопротивления образца $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$.

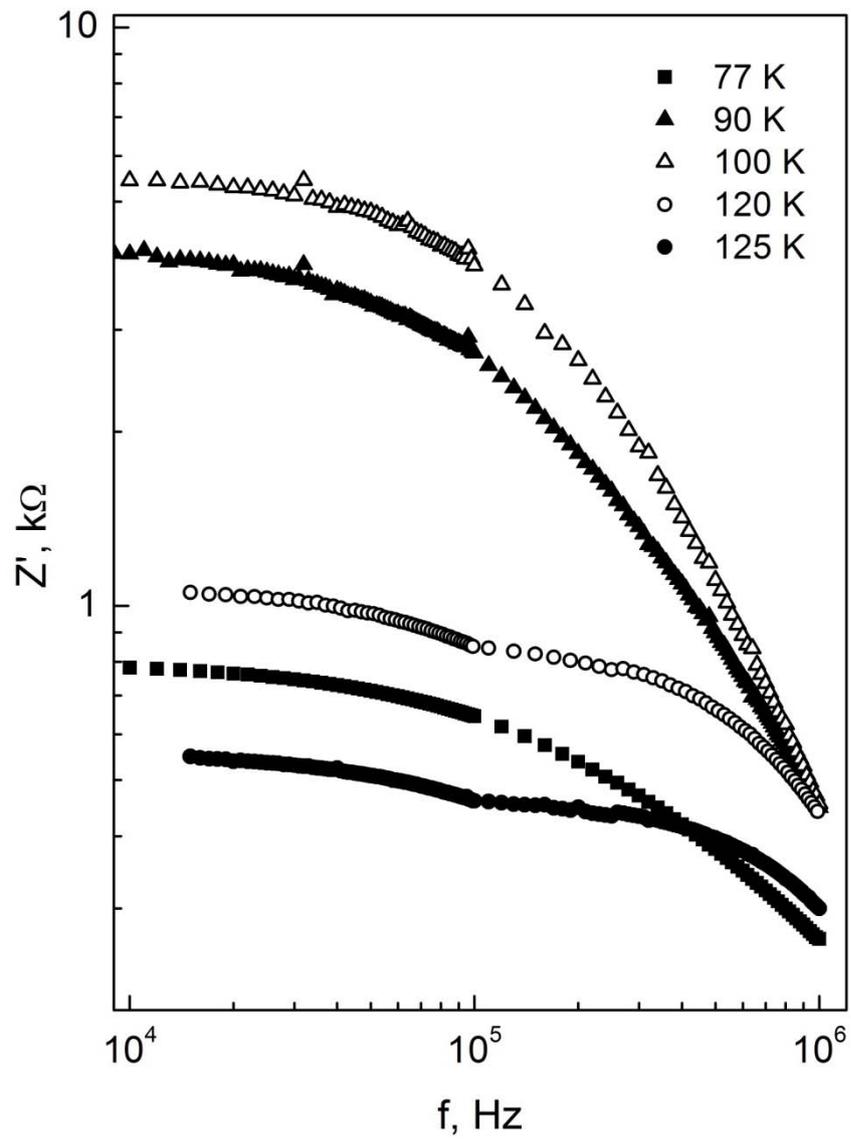


Рис. 32. Частотная зависимость действительной части импеданса при температурах $T = 77$ K (■); $T = 90$ K (▲); $T = 100$ K (△); $T = 120$ K (○); $T = 125$ K (●).

Частотные зависимости действительной и мнимой части импеданса, измеренные при температурах от 77 К до 125 К, показаны на рис. 32 и рис. 33 соответственно. Обращает на себя внимание качественное отличие экспериментальных кривых $Z'(f)$ в области температур $T > 100$ К и $T < 100$ К. При наиболее низких измерительных температурах 77 К – 100 К на частотных зависимостях действительной части импеданса особенностей не наблюдается, величина Z' постепенно уменьшается с увеличением частоты. На кривых, измеренных при температурах выше 100 К, прослеживаются два фрагмента, отвечающие диапазонам $f < 100$ кГц и $f > 100$ кГц. Низкочастотная ветвь полностью подобна аналогичным зависимостям, полученным при $T < 100$ К. Для высокочастотного фрагмента характерно более плавное уменьшение величины Z' с частотой.

Годографы, полученные при $T = 120$ К и $T = 125$ К, характеризуются наличием двух протяженных ветвей, соответствующих частотным диапазонам 20 Гц – 100 кГц и 100 кГц – 1 МГц (рис. 34). При дальнейшем понижении температуры вид спектров импеданса упрощается, и при $T = 77$ К годограф представляет собой единичную дугу полуокружности, проходящей через начало координат.

Для того чтобы попытаться связать наблюдаемые особенности в спектрах импеданса с низкотемпературным поведением емкости, был проведен анализ частотных зависимостей действительной и мнимой части проводимости. При переходе от координат (Z', Z'') к компонентам комплексной проводимости были использованы стандартные формулы:

$$Y = \frac{1}{Z'(f) + iZ''(f)} = \frac{Z'}{Z^2} - i \frac{Z''}{Z^2} = Y'(f) + iY''(f). \quad (6)$$

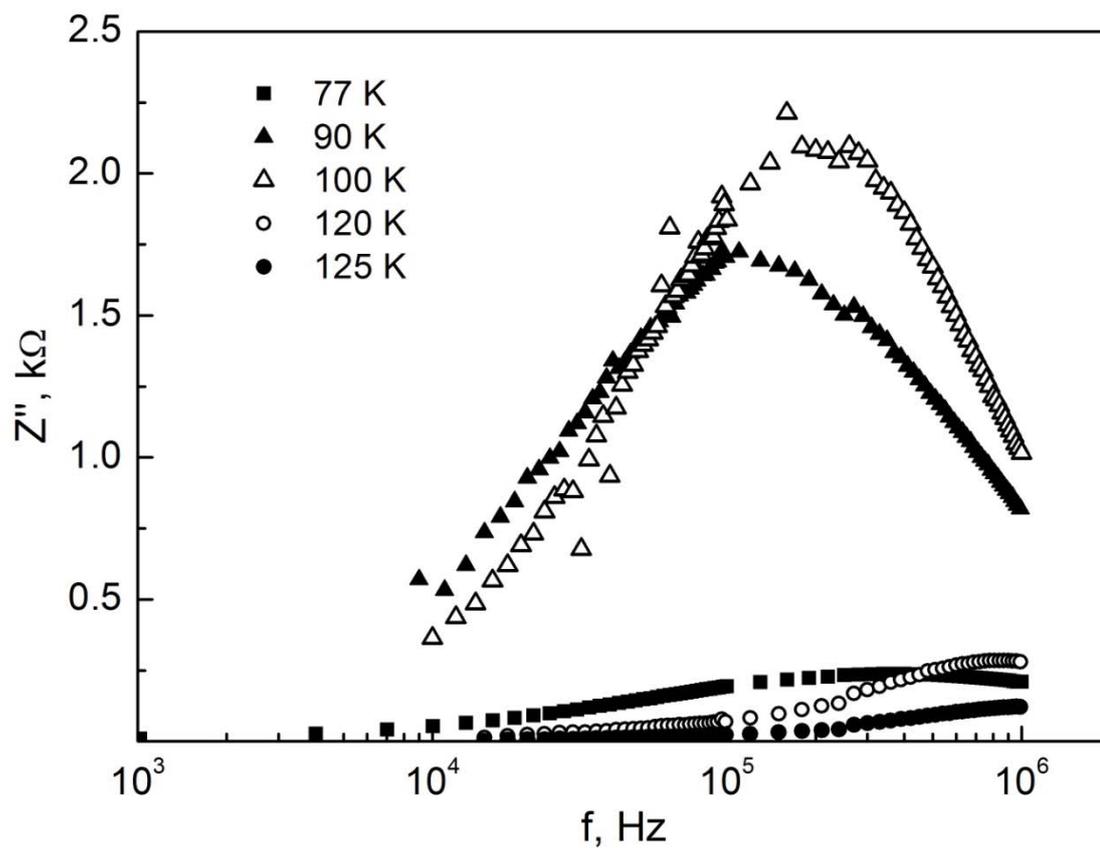


Рис. 33. Частотная зависимость мнимой части импеданса при температурах $T = 77$ К (■);
 $T = 90$ К (▲); $T = 100$ К (Δ); $T = 120$ К (○); $T = 125$ К (●).

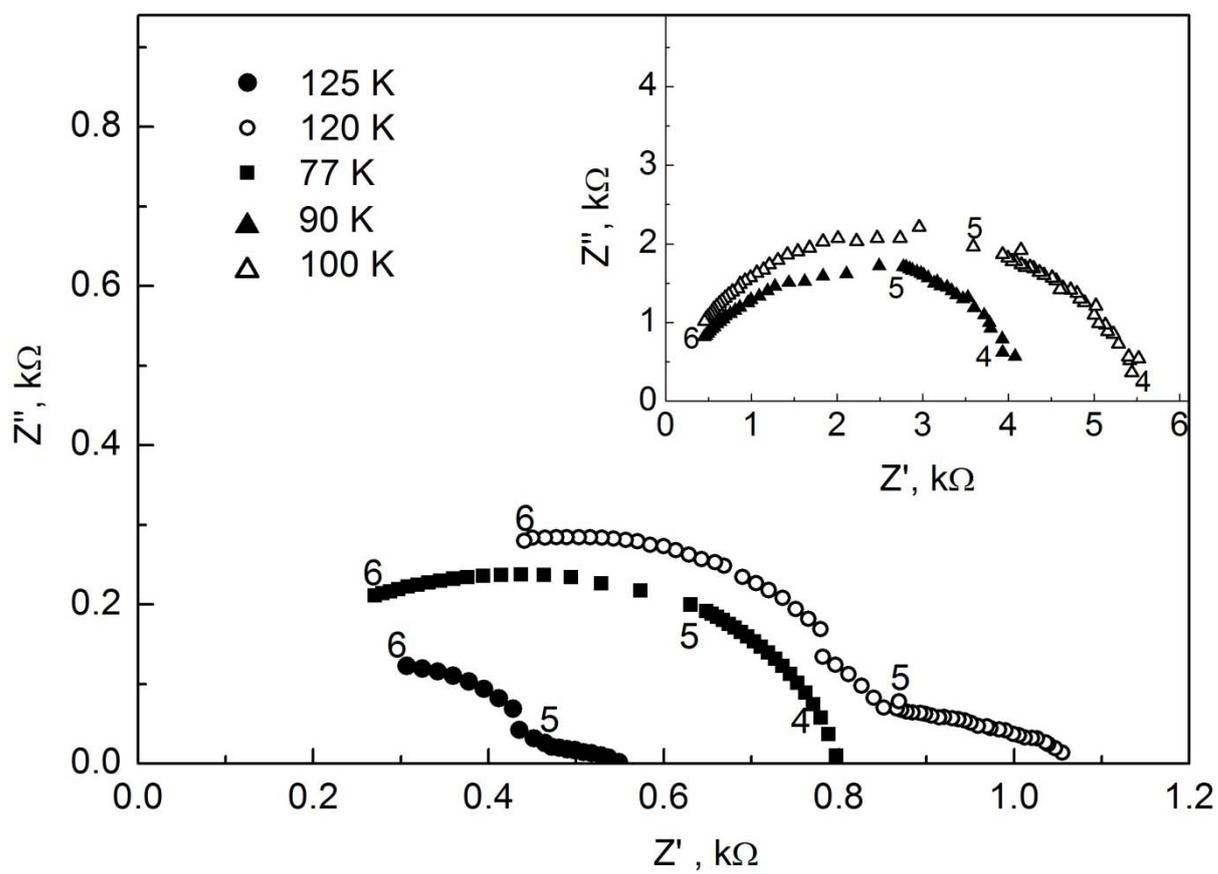


Рис. 34. Годографы импеданса образца $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ при различных температурах:
 $T = 77 \text{ K}$ (■); $T = 90 \text{ K}$ (▲); $T = 100 \text{ K}$ (Δ); $T = 120 \text{ K}$ (○); $T = 125 \text{ K}$ (●).

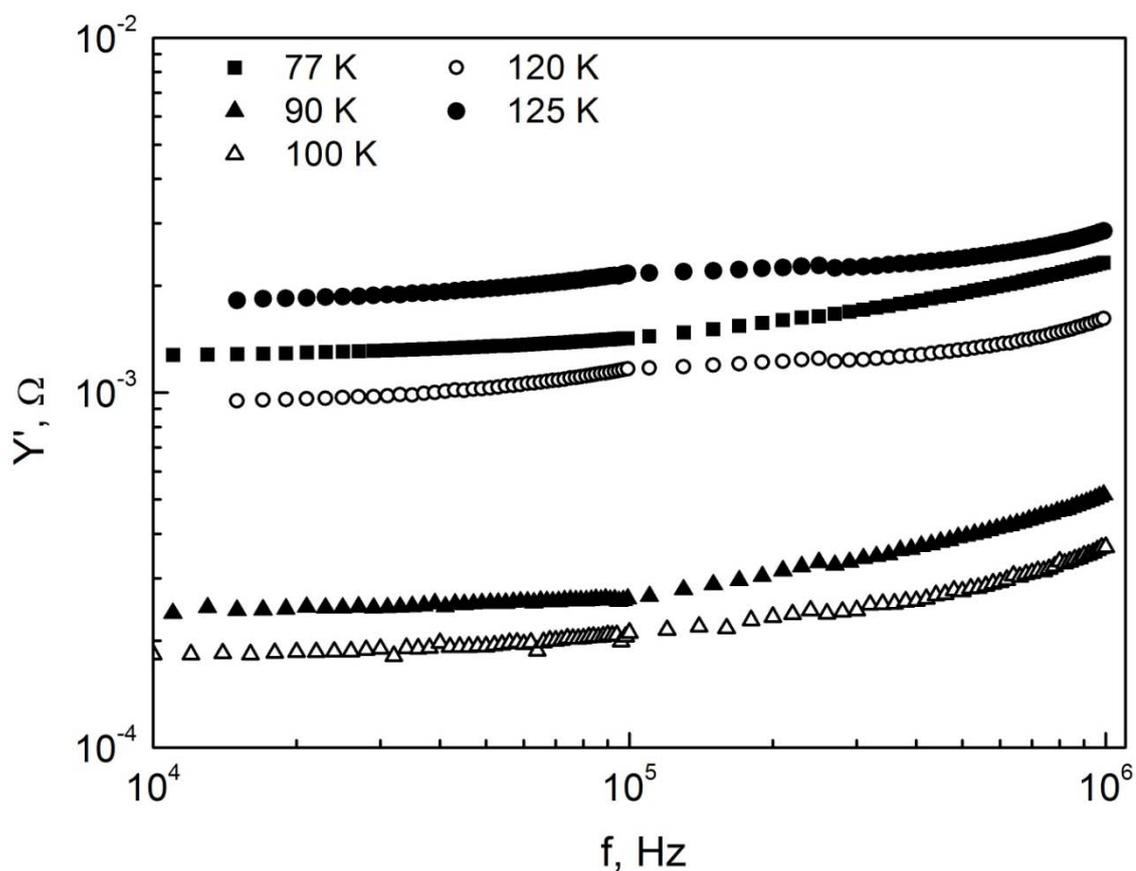


Рис.35. Частотная зависимость действительной части проводимости при температурах
 $T = 77 \text{ K}$ (■); $T = 90 \text{ K}$ (▲); $T = 100 \text{ K}$ (Δ); $T = 120 \text{ K}$ (○); $T = 125 \text{ K}$ (●).

Действительная часть проводимости очень слабо зависит от частоты во всей исследованной области температур (рис. 35). Величина Y'' обнаруживает степенную зависимость от частоты (рис. 36), причем при температурах ниже 100 К показатель степени приближенно равен 0,7, в то время как при $T > 100 \text{ K}$ показатель равен 1, то есть функция $Y''(f)$ в последнем случае линейна. Это соответствует тому, что рассчитанная с использованием соотношения

$$Y'' = \omega C_{eff} \quad (7)$$

эффективная емкость C_{eff} не зависит от частоты при $T > 100$ К и характеризуется дисперсией при $T < 100$ К.

С целью более наглядного представления этого результата на рис. 37 показаны частотные зависимости приведенной емкости – отношения параметра C_{eff} к геометрической емкости образца $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ с площадью контактных площадок S и расстоянием между ними d (ε_0 – электрическая постоянная). Светлыми символами обозначены значения, соответствующие температурам более 100 К. В этом температурном интервале величина C_{eff}/C_0 практически не изменяется с частотой и составляет приблизительно 1000 – 1500. Важно, что полученные численные значения с хорошей точностью соответствуют величине диэлектрической проницаемости ε теллурида свинца-германия [56]. Действительно, в случае однородной системы параметр C_{eff} можно считать равным значению емкости C , которое, пренебрегая краевыми эффектами, с использованием приближения плоского конденсатора можно пересчитать в значение ε . Стоит однако заметить, что в области низких частот $f < 10^5$ Гц наблюдается относительно большой разброс экспериментальных значений приведенной емкости, который исчезает при частотах 10^5 Гц – 10^6 Гц.

При температурах ниже 100 К аппроксимировать график $Y''(f)$ линейной функцией не удастся. Параметр C_{eff}/C_0 , рассчитанный в данном температурном интервале с использованием того же соотношения (7) достаточно велик, существенно зависит от частоты (рис. 37) и не может быть интерпретирован как диэлектрическая проницаемость материала. Существенно, что приведенная емкость стремительно падает с повышением частоты, приближаясь к значению ε на фоне практически неизменной величины Y' . Столь высокие низкочастотные значения емкости нельзя объяснить поляризационными процессами в кристаллической решетке. Характерные частоты, соответствующие подобным эффектам, значительно выше измерительных частот.

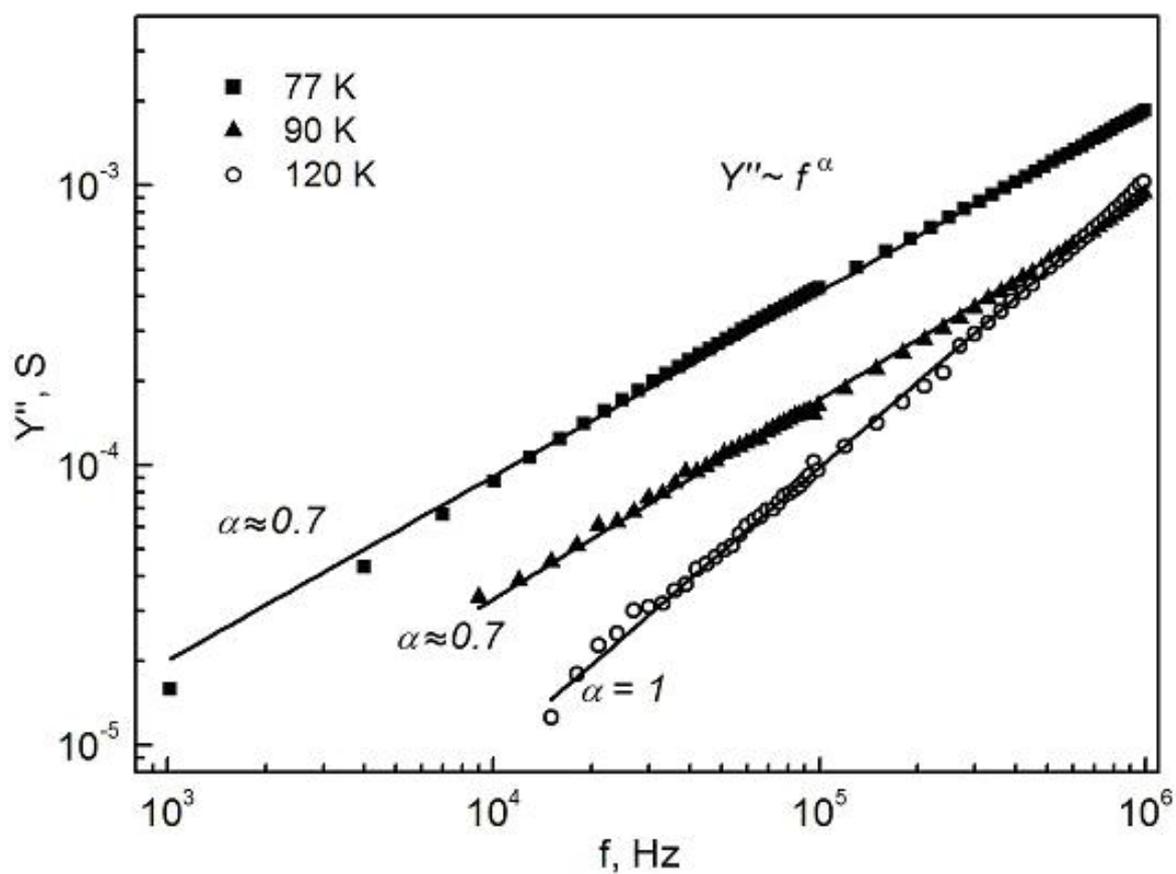


Рис.36. Частотная зависимость мнимой части проводимости при температурах $T = 77$ К

(■); $T = 90$ К (▲); $T = 100$ К (Δ); $T = 120$ К (○); $T = 125$ К (●).

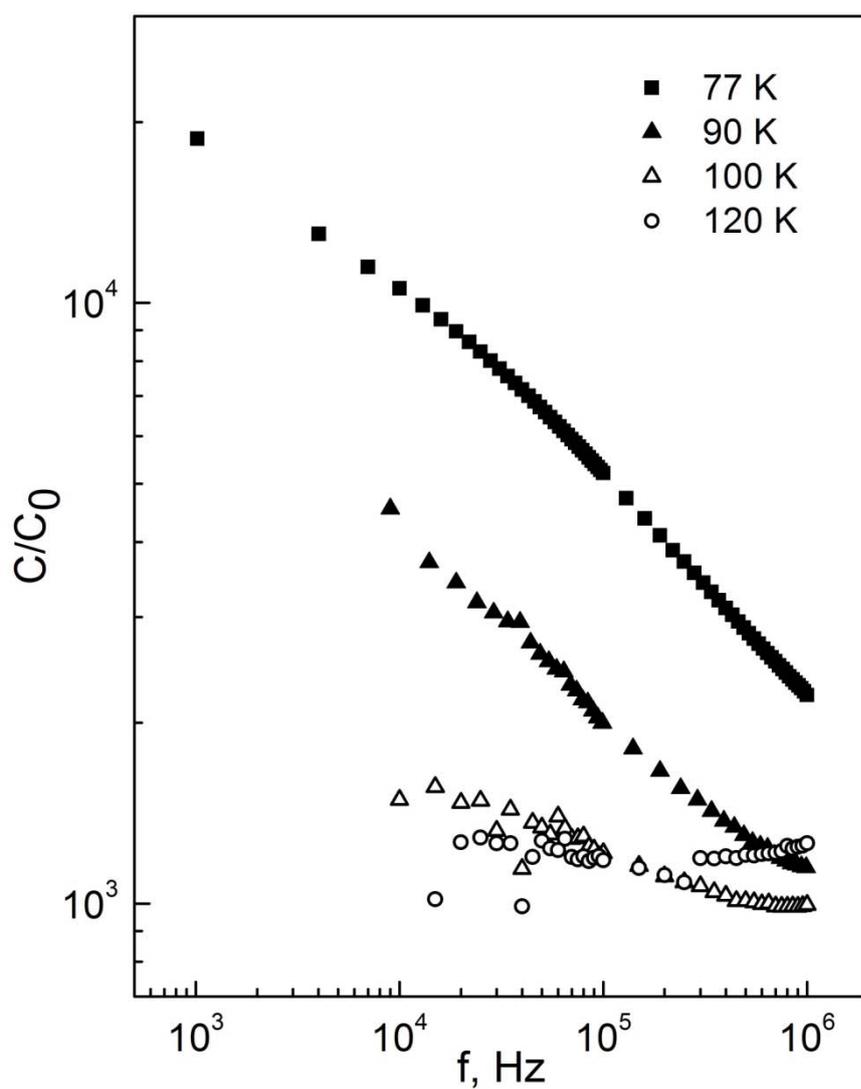


Рис. 37. Частотная зависимость приведенной емкости при температурах $T = 77$ К (■);
 $T = 90$ К (▲); $T = 100$ К (△); $T = 120$ К (○).

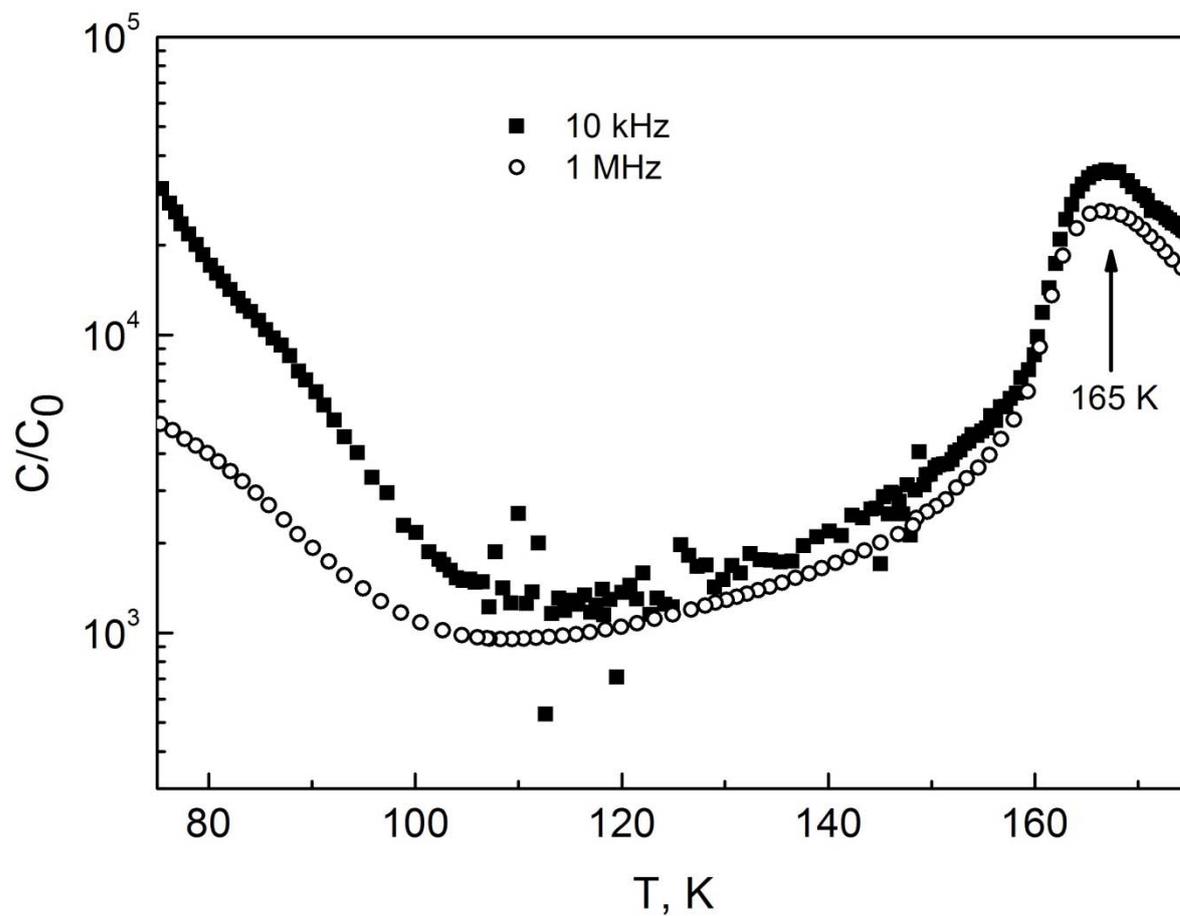


Рис. 38. Температурная зависимость приведенной емкости, измеренная при частотах 10 кГц (■); 1 МГц (○).

Температурные зависимости величины C_{eff}/C_0 , полученные для разных измерительных частот, изображены на рис. 38. Резкое увеличение диэлектрической проницаемости (почти на два порядка) при температуре 165 К обусловлено фазовым переходом, сопровождаемым перестройкой кристаллической решетки. Данная особенность на кривой $C_{eff}/C_0(T)$ стабильна по температуре: варьирование измерительной частоты в широких пределах не приводит к сдвигу пика. В области температур $T < 100$ К величина C_{eff}/C_0 с уменьшением температуры возрастает. В целом характер наблюдаемой температурной зависимости приведенной емкости вполне согласуется с литературными данными [62].

Принимая во внимание, что при температурах 100 К – 125 К приведенная емкость численно соответствует справочным значениям ε для теллурида свинца-германия, а также учитывая разброс экспериментальных значений C_{eff}/C_0 при $f < 10^5$ Гц, можно считать, что высокочастотный фрагмент спектра импеданса при $T = 120$ К и $T = 125$ К (рис. 34) отвечает диэлектрическим свойствам решетки. Вместе с тем, уже, по крайней мере, при температуре 125 К имеет место дополнительный вклад в проводимость, описываемый достаточно протяженным низкочастотным контуром в импеданс-спектре. Однако рассчитать соответствующие параметры низкочастотного фрагмента в рамках приближения эквивалентных схем в связи с его незавершенностью и значительной искаженностью затруднительно, поэтому мы ограничимся качественным рассмотрением полученных результатов.

При дальнейшем понижении температуры, низкочастотный вклад начинает доминировать, и при $T < 100$ К высокочастотная ветвь годографа вовсе перестает регистрироваться. Представляется вероятным, что при низких температурах в теллуриде свинца-германия, легированном галлием, существенен вклад примесных состояний в комплексную проводимость. Наблюдаемое при $T < 100$ К уменьшение сопротивления при понижении температуры может быть связано с возрастанием концентрации носителей

вследствие увеличения числа неустойчивых донорных состояний Ga^{3+} . Не исключено, что предполагаемая перестройка примесных центров приводит к исчезновению эффекта стабилизации уровня Ферми и росту концентрации электронов. С процессами перезарядки в примесной подсистеме, вероятно, связаны и аномально высокие значения приведенной емкости.

Таким образом, использование метода импеданс-спектроскопии позволило дополнительно охарактеризовать электрофизические свойства ряда полупроводниковых структур.

Для керамических образцов двойного оксида $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ были разделены и определены вклады, соответствующие проводимости объема кристаллита и межзеренной границы. Было показано, что при $T > 750 \text{ K}$ мнимая составляющая импеданса определяется процессами на межфазной границе Pt/YSZ. Как сопротивление твердого электролита YSZ, так и сопротивление интерфейса обнаруживают активационную температурную зависимость.

Исследование керамических образцов полупроводниковых клатратов в постоянных и переменных электрических полях показало, что увеличение содержания йода в гостевой подсистеме приводит к согласованному уменьшению энергии активации проводимости. Наблюдаемые низкочастотные аномалии емкости могут быть обусловлены эффектами типа Максвелла-Вагнера в неоднородных структурах.

Подтверждено, что легирование твердого раствора теллурида свинца-германия галлием не приводит к существенному снижению температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Установлено, что резкое возрастание емкости при понижении

температуры в области $T < 100$ К обусловлено дополнительным вкладом процессов перезарядки примесных центров. Стремительный рост проводимости с уменьшением температуры при $T < 100$ К связан с повышением концентрации донорных состояний Ga^{3+} . Не исключено, что процессы пространственного перераспределения примесных состояний вызывают разрушение эффекта стабилизации уровня Ферми и росту электронов.

Глава 4. Электрофизические свойства сложных оксидов



В части 2.2 было рассмотрено возможное влияние контактов на результат измерения проводимости сложных оксидов в статических и переменных полях. В этой главе представлены и обсуждаются основные экспериментальные результаты, полученные для данных объектов в широком температурном диапазоне от 4,2 до 1170 К.

Сложные оксиды переходных металлов относятся к классу соединений, обладающих набором разнообразных свойств, чрезвычайно важных с точки зрения практических приложений и интересных в плане фундаментальных исследований. Например, в них наблюдаются такие эффекты как колоссальное магнетосопротивление [63, 64], переход металл-диэлектрик [65], сверхпроводимость. Сложные оксиды кобальта характеризуются высокими каталитическими характеристиками, сочетающимися с хорошими проводящими свойствами, что позволяет применять их для изготовления электродов электрохимических устройств [66]. В частности, сложные кислороддефицитные оксиды кобальта со структурой искаженного перовскита рассматриваются в качестве перспективных катодных материалов для высокотемпературных твердооксидных топливных элементов [67, 68]. Помимо высоких электронной и ионной проводимости еще одним из требований, которые предъявляются к базовым материалам таких устройств, является совместимость их коэффициентов термического расширения (КТР). Различие КТР материалов функциональных слоев может привести к разрушению устройства. Высокий КТР кобальтитов $\text{A}\text{CoO}_{3-\delta}$, где А – редкоземельный металл или иттрий, по сравнению с величиной КТР материалов

используемых для создания твердых электролитических мембран (в частности, диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, о котором говорилось в п.3.1) – существенный недостаток оксида как перспективного катодного материала. Было показано, что понижение симметрии структуры сопровождается уменьшением величины КТР [69 – 71]. В связи с этим одним из способов целенаправленного изменения термомеханических свойств кобальтитов может быть гетеровалентное замещение в подсистеме катионов А, которое приводит к искажению кристаллической структуры [69]. При этом важно, что электронные орбитали редкоземельного металла не вносят вклад в состояния вблизи уровня Ферми, и модификация катионной подсистемы А не должна драматически сказаться на электропроводящих свойствах оксида. Тем не менее, важно отметить, что замещение трехвалентного редкоземельного катиона двухвалентным элементом увеличивает количество ионов кобальта с формальной степенью окисления +4, и может повлиять на транспорт носителей заряда.

Среди кобальтитов встречаются как соединения, которые можно отнести к полупроводникам (диэлектрикам), так и к металлам. Особенность кобальтитов является существенная спиновая степень свободы: кобальт может входить в решетку в трех спиновых состояниях: $S = 0$, $S = 1$, $S = 2$, которые лежат достаточно близко по энергии. Внешние факторы (например, температура) может индуцировать спиновые переходы, которые отражаются, в том числе, и на температурных зависимостях сопротивления, магнитной проницаемости, диэлектрических характеристик. Изучению спин-поляризованных состояний и переходов между ними посвящено значительное количество экспериментальных и теоретических работ [72 – 77].

Существует несколько моделей, описывающих транспорт носителей заряда в кобальтитах и манганитах: зонная, активационный перенос поляронами малого радиуса, моттовская [78 – 80]. Сильное электрон-фононное взаимодействие в сложных оксидах d-металлов с перовскитоподобной структурой может приводить к возникновению

связанных состояний электрона с локальной деформацией кристаллической решетки. Формирование поляронов убедительно демонстрируется, например, в [81, 82] и сопровождается возникновением d-ионов в зарядовых состояниях 2+ и 4+, образующихся в результате реакции диспропорционирования [83, 84]. В области низких температур в кобальтитах нередко наблюдалась прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [85 – 88].

Наиболее изученными являются соединения на основе оксида лантана-кобальта с кубической структурой перовскита [89, 90]. Исследованию и оптимизации условий синтеза и химического состава сложных оксидов кобальта в рамках создания нового катодного материала для твердооксидного топливного элемента посвящено достаточное количество работ [91 – 93]. В частности, в ряде работ обсуждаются структура и свойства кислороддефицитных $Sr_3YCo_4O_{12-\delta}$ [94 – 96]. Стоит, однако, отметить, что детальному изучению транспортных свойств синтезированных оксидов, как правило, не уделялось должного внимания. Отсутствует также и четкое понимание взаимосвязи между их химическим составом, структурными и транспортными свойствами. Как правило, обсуждаемые оксидные материалы являются спеченными керамиками, однако не всегда обсуждается влияние их микроструктуры на электрофизические свойства.

В данной работе были исследованы керамические образцы нового сложного оксида $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$ варьируемого состава $0 \leq x \leq 0.6$. Важно, что изменение x , по-видимому, не сказывается на концентрации переходных ионов в определенном зарядовом состоянии. Соотношение двухвалентных (Sr, Ca) и трехвалентного (Y) элементов в позиции А не изменяется и, как можно ожидать, соответствует преобладанию состояний Co^{3+} и Mn^{4+} . Варьирование соотношения ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} проводилось с целью возможного снижения КТР структуры.

4.1. Исследованные образцы и методика эксперимента

Синтез новых сложных оксидов был проведен на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ. Образцы были синтезированы твердофазным методом. Смесь исходных компонент SrCO_3 , CaCO_3 , Y_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 отжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 24 часов, после чего полученный порошок прессовали и проводили повторный отжиг при температуре 1573 К в течение 48 часов.

Однофазность всех полученных образцов подтверждена результатами рентгенофазового анализа (РФА). Анализ кристаллической структуры был осложнен тем, что в образцах присутствуют микрокристаллиты с разной пространственной ориентацией. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа и электронной дифракции, образцы при комнатной температуре имеют орторомбическую перовскитоподобную структуру (структурный тип искажения GdFeO_3), изображенную на рис.41. В центре октаэдров CoO_6 и MnO_6 находятся ионы кобальта и марганца, в вершинах – ионы кислорода. Как показал термогравиметрический анализ, содержание кислорода соответствует величине параметра $\delta \sim 0,2$ и практически не изменяется с температурой. Ионы Sr^{2+} , Y^{3+} и Ca^{2+} расположены в пустотах между октаэдрами. Векторы **a**, **b**, **c** соответствуют базисным векторам сверхструктурной ячейки искаженного перовскита.

В таблице 1 приведены параметры сверхструктурной ячейки *a*, *b*, *c* для исследованных структур. Сравнение факторов толерантности $f = \frac{a-c}{a+c}$ для различных составов показало, что при увеличении содержания кальция степень искажения структуры увеличивается. На возрастание искажения с увеличением *x* указывают также данные рентгенографии (рис. 42). Интенсивность сверхструктурного рефлекса (112)((031)) заметно увеличивается при увеличении *x* от 0 до 0,6.

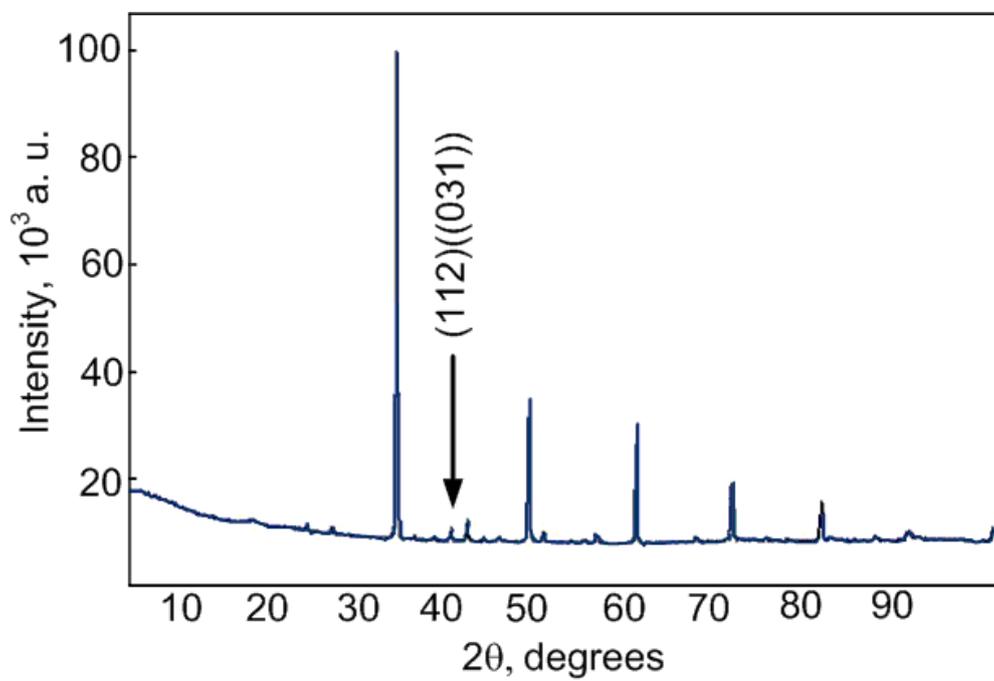


Рис. 39. Рентгенограмма образца состава $x = 0,6$ при $T=300$ К.

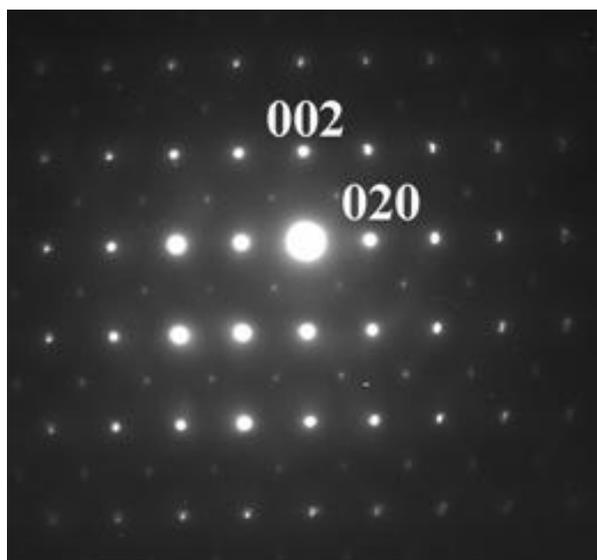


Рис. 40. Изображение электронной дифракции вдоль направления $\langle 100 \rangle$ для образца $x = 0$.

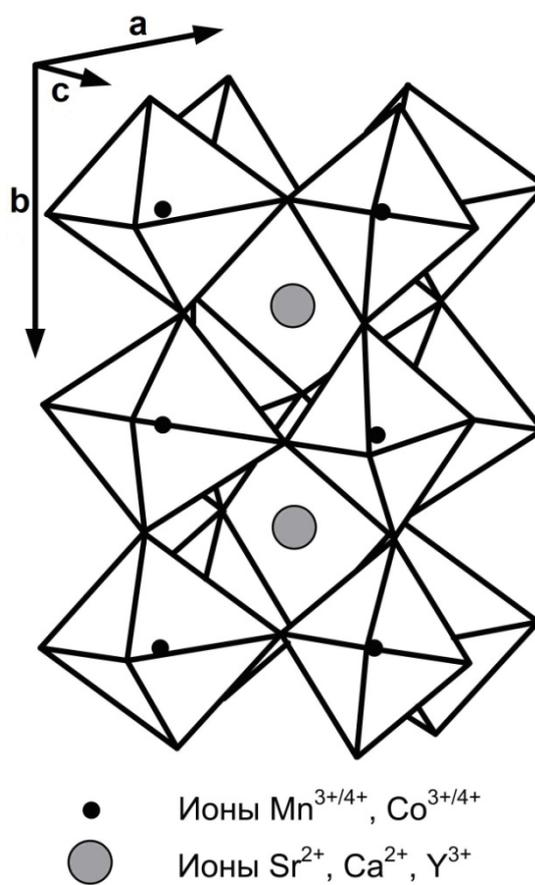


Рис. 41. Структурный тип $GdFeO_3$ (a , b , c – базисные векторы сверхструктурной ячейки)

Таблица 1. Параметры сверхструктурной ячейки исследованных структур при $T = 300\text{K}$.

Состав x	Параметры ячейки, Å		
	a	b	c
0	5,390	7,627	5,384
0,1	5,370	7,607	5,375
0,2	5,362	7,586	5,368
0,3	5,355	7,570	5,350
0,4	5,344	7,557	5,338
0,5	5,333	7,538	5,323
0,6	5,325	7,516	5,305

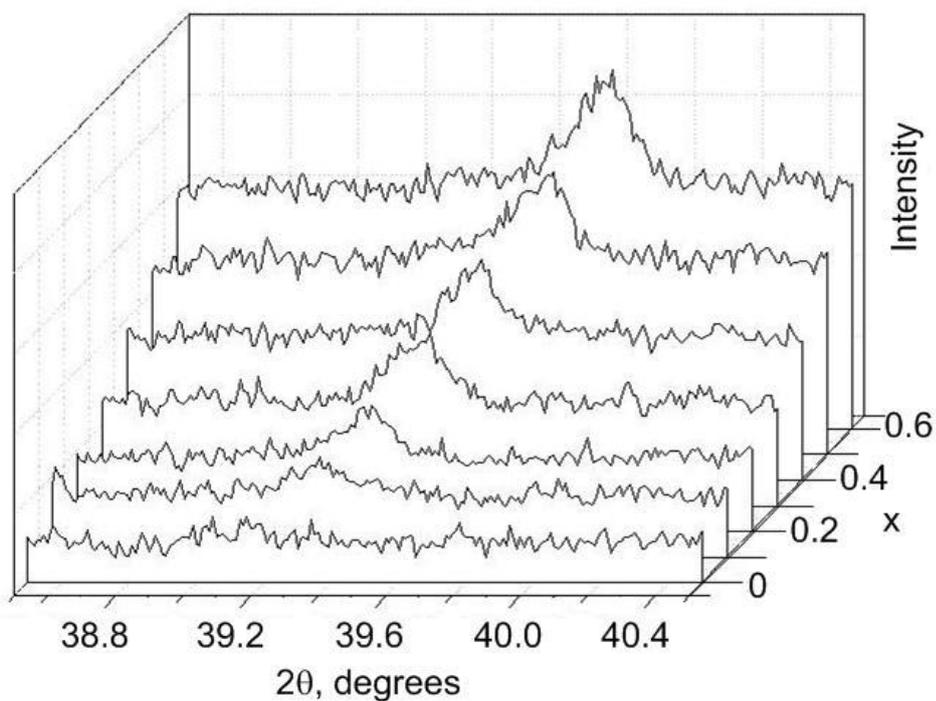


Рис. 42. Зависимость интенсивности сверхструктурного рефлекса от состава x .

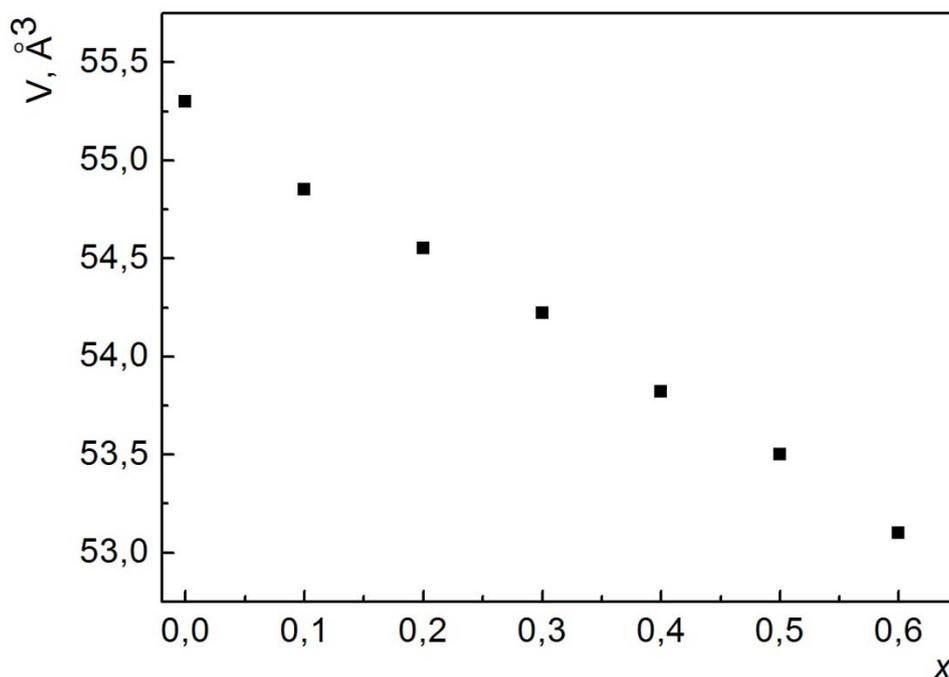


Рис. 43. Зависимость объема элементарной ячейки от состава.

На рис. 43 показана зависимость объема элементарной ячейки от состава. Уменьшение объема элементарной ячейки при увеличении x происходит вследствие замещения иона стронция меньшим по размеру ионом кальция.

С увеличением температуры искажение структуры уменьшается для всех образцов. При этом данные РСА и электронной дифракции для образца, не содержащего кальций, указывают на наличие структурного фазового перехода из ромбической фазы в кубическую при температуре $T = 670\text{K}$ (рис. 44). Для остальных составов структурный переход не обнаружен.

Было показано, что на фоне понижения искажения с увеличением x наблюдается тенденция к уменьшению КТР структур. В образце состава $x = 0$ при температуре структурного перехода $T = 670\text{K}$ из ромбической фазы в кубическую КТР претерпевает

скачкообразное изменение от $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $16,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 44). Эти результаты в целом подтверждают концепцию, согласно которой менее симметричная фаза, характеризуется более низким значением КТР.

При комнатной температуре образцы охарактеризуются n-типом проводимости. Это согласуется с литературными данными для кобальтитов и манганитов $(A_y\text{Re}_{1-y})(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ (A – щелочноземельный металл, Re – редкоземельный металл или иттрий) с высоким уровнем допирования y [97, 98].

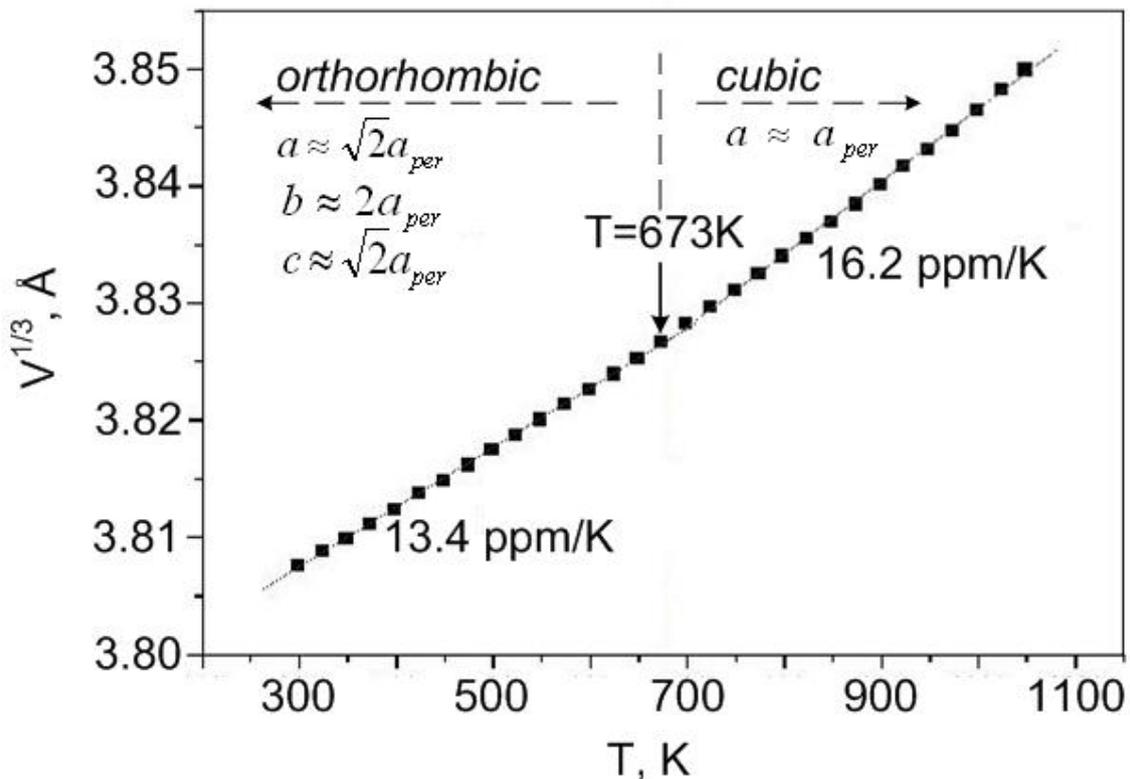


Рис. 44. Зависимость размера элементарной ячейки от температуры для образца состава $x = 0$

4.2. Электрофизические свойства сложных оксидов



4.2.1. Проводимость в постоянных электрических полях

Электрофизические свойства сложных оксидов были исследованы в широком температурном интервале от гелиевых температур до 1000°С в статических и переменных электрических полях в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц.

Для всех исследованных образцов наблюдается монотонный рост удельного сопротивления ρ при понижении температуры. Типичные зависимости величины ρ от обратной температуры в диапазоне температур от 30 К до 1173 К показаны на рис. 45. Анализ данных проведен с учетом того, что в столь широком температурном интервале механизмы проводимости изменяются.

Температурная зависимость проводимости в высокотемпературной области хорошо описывается соотношением для поляронного транспорта:

$$\sigma T \sim \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (8)$$

где σ – проводимость, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана.

Из данных, приведенных на рис. 46 в координатах $\sigma T(10^3/T)$ в логарифмическом масштабе, видно, что при $T > 670\text{К}$ температурные зависимости удельного сопротивления для всех образцов практически совпадают. При понижении температуры начинает проявляться зависимость сопротивления от содержания кальция x . В интервале температур $300\text{К} < T < 670\text{К}$ энергия активации, определенная с помощью соотношения (8), изменяется от 210 мэВ до 170 мэВ при уменьшении содержания кальция от $x = 0,6$ до $x = 0$. Величина энергии связи полярона E_p , рассчитанная в предположении, что $E_a \approx E_p/2$ [99], увеличивается от 340 мэВ до 420 мэВ при увеличении x от 0 до 0,6.

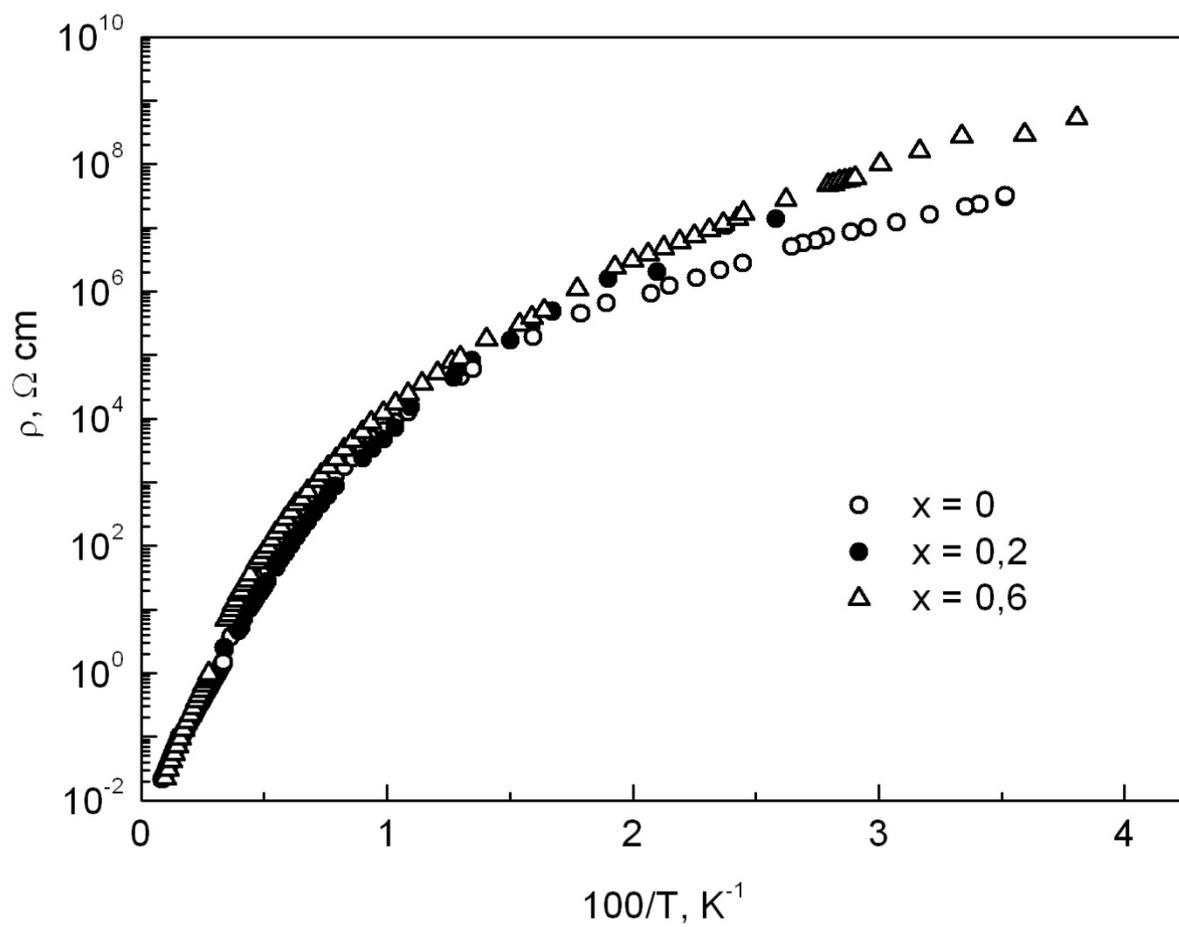


Рис.45. Зависимость удельного сопротивления образцов трех составов от обратной температуры: $x = 0; 0,2; 0,6$.

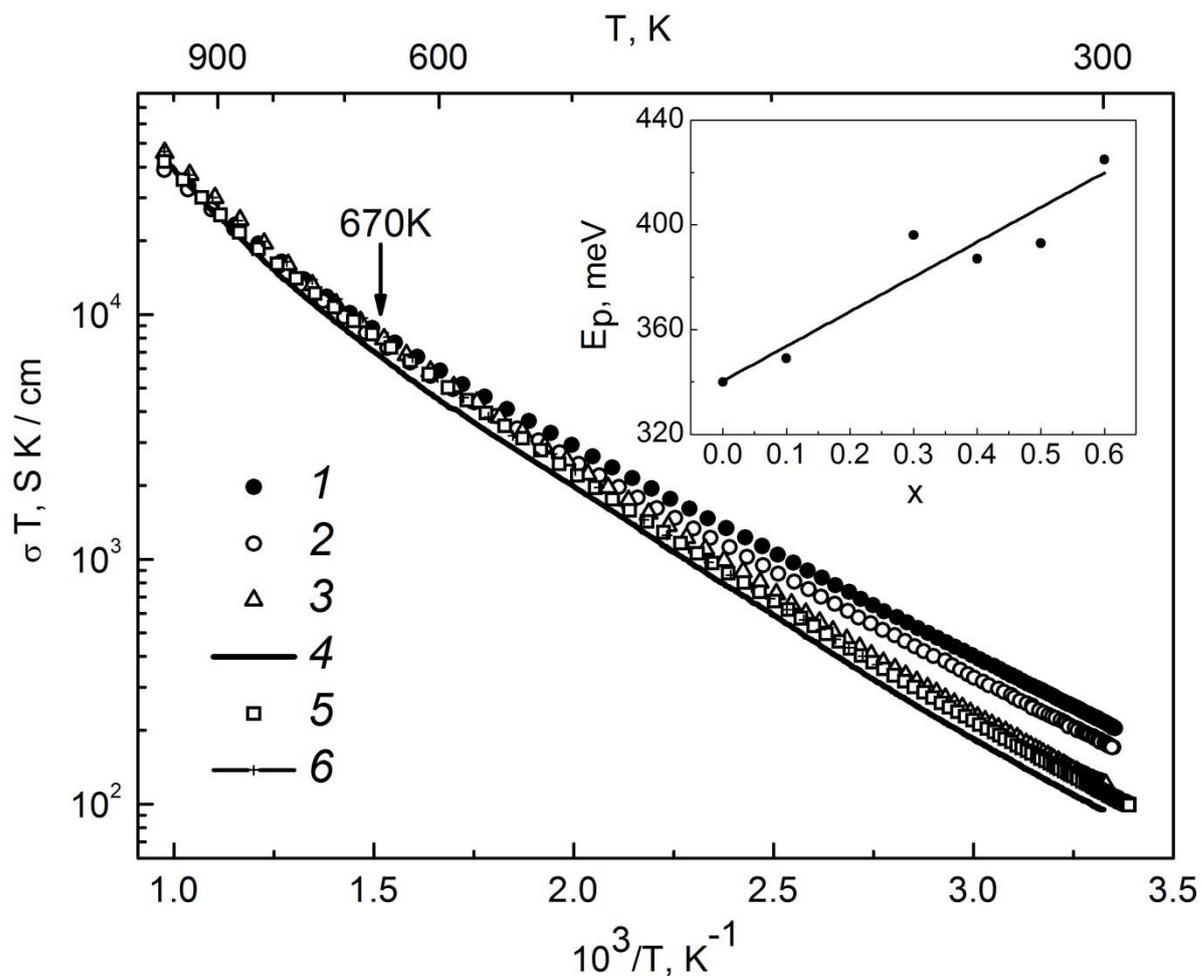


Рис.46. Зависимость величины (σT) от обратной температуры для образцов различного состава: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,4 (4); 0,5 (5); 0,6 (6). На вставке показан график зависимости энергии связи полярона от состава образцов.

В образцах с высоким содержанием кальция $x > 0,1$ температурные зависимости сопротивления хорошо описываются соотношением (8) с постоянным значением E_a и в области более высоких температур $T > 670\text{K}$. Для образцов состава $x = 0$, $x = 0,1$ на температурных зависимостях сопротивления при $T > 670\text{K}$ наблюдается отклонение от соотношения (8) с постоянным значением E_a . Выше было отмечено, что для состава $x = 0$ именно при $T = 670\text{K}$ наблюдается структурный фазовый переход из ромбической в кубическую фазу.

Полученные результаты коррелируют с характером изменения степени искажения структуры при изменении состава. Сопоставление данных по структуре с электрофизическими характеристиками позволяет предположить, что увеличение энергии активации при повышении температуры для образцов с низкой степенью допирования кальцием связано с уменьшением искажения структуры. В частности, для состава $x = 0$ температура, соответствующая изменению значения энергии активации E_a , совпадает с температурой структурного перехода из ромбической в кубическую фазу.

При $T < 250\text{K}$ температурная зависимость проводимости может быть аппроксимирована законом Мотта (рис. 47):

$$\rho \sim \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \quad (9)$$

где T_0 – параметр, зависящий от плотности состояний на уровне Ферми и радиуса локализации носителей [100]. Прыжковая поляронная проводимость с переменной длиной прыжка наблюдалась в подобных материалах при низких температурах и ранее [85 – 88].

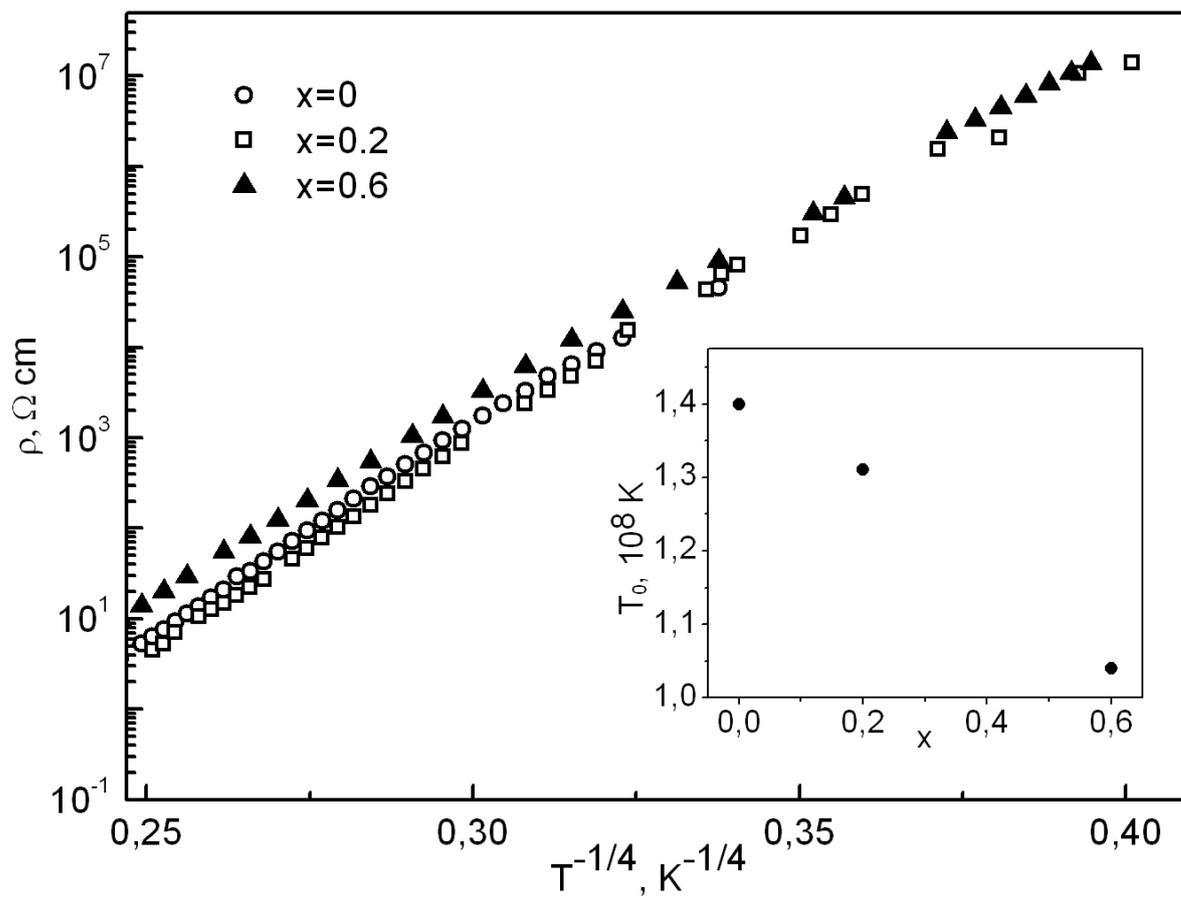


Рис.47. Зависимость $\rho(T^{-1/4})$ для трех составов: $x=0$; 0,2; 0,6. На вставке показаны значения T_0 .

4.2.2. Проводимость в переменных электрических полях

Для получения дополнительной информации о транспорте носителей были проведены измерения частотных и температурных зависимостей компонент полного импеданса. В области высоких температур исследовать проводимость в переменных электрических полях не удалось ввиду низкого сопротивления образцов. Экспериментальные результаты, полученные в области температур ниже 80 К оказались наиболее информативны. На рис. 48, 49 показаны частотные зависимости действительной части импеданса образцов состава $x = 0; 0,2; 0,6$, измеренные при температуре 40 К. На рис. 50, 51 представлены частотные зависимости компонент импеданса при $T = 50$ К. Частотные зависимости Z' и Z'' для состава $x = 0,2$ при температурах 30 К – 50 К показаны на рис. 52, 53.

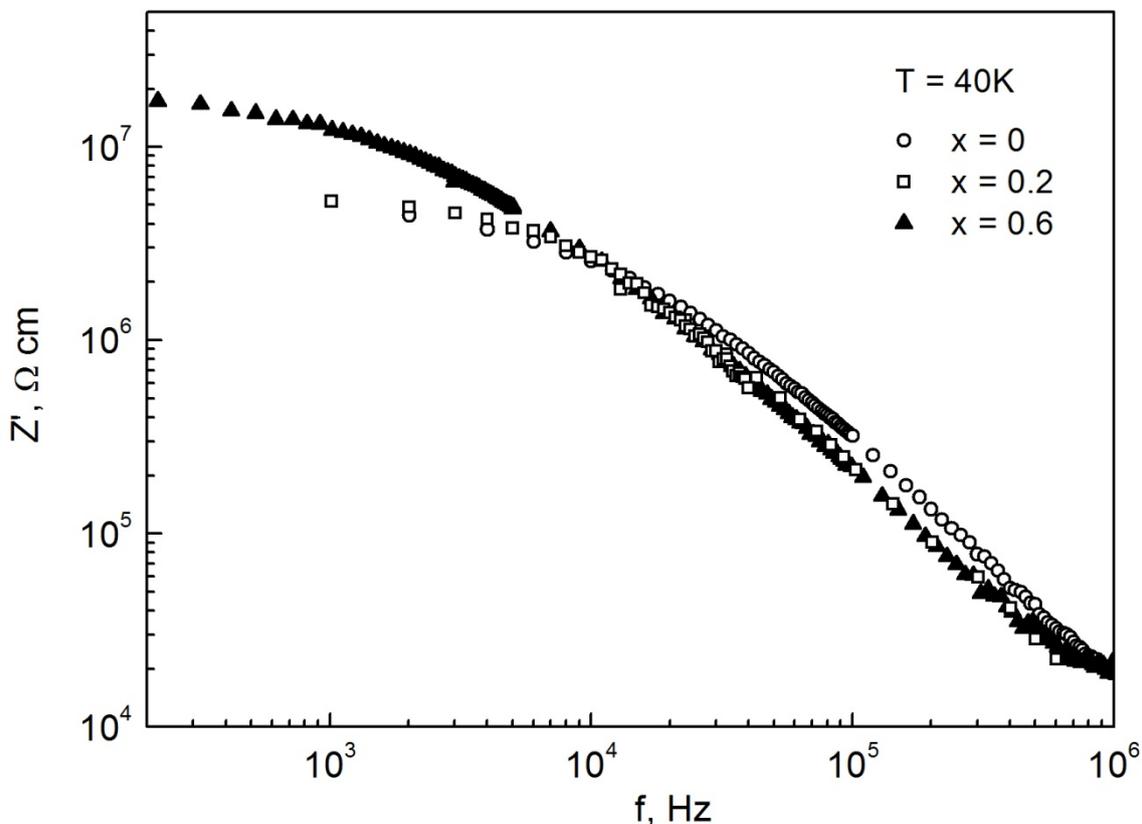


Рис. 48. Частотные зависимости действительной части импеданса, измеренные для образцов состава $x = 0; 0,2; 0,6$ при температуре 40 К.

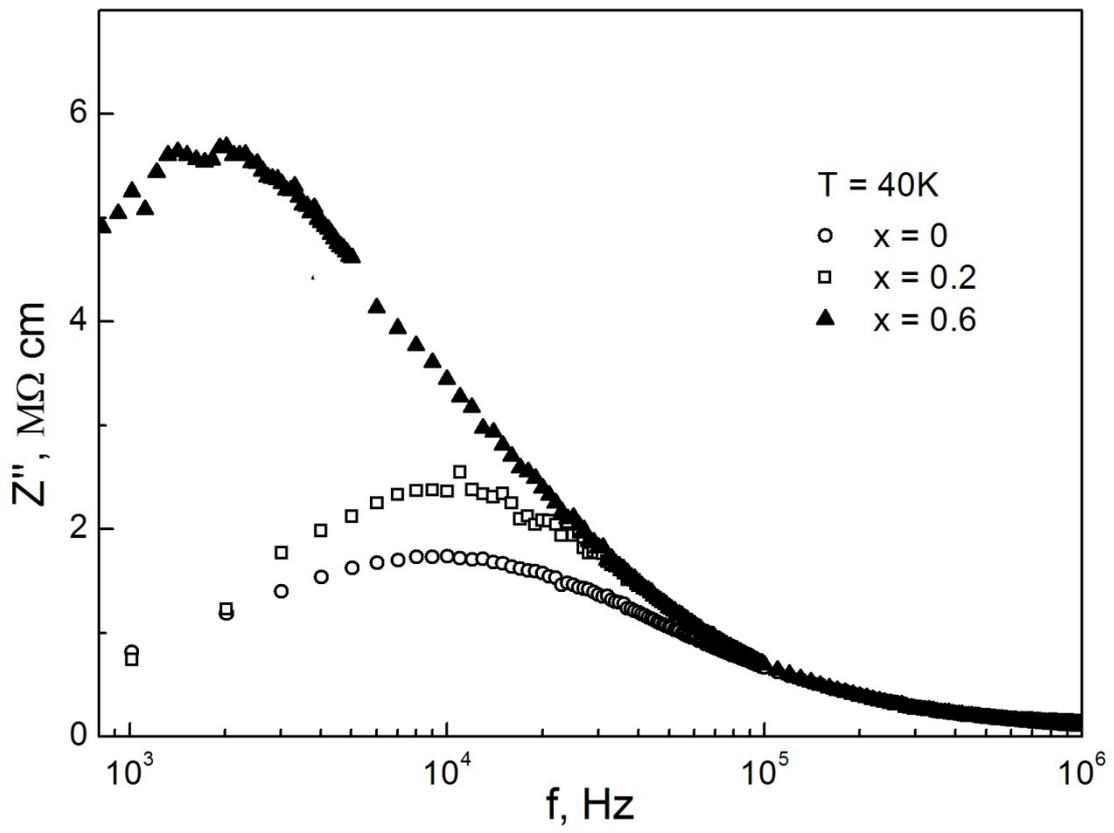


Рис. 49. Зависимость мнимой части импеданса от частоты

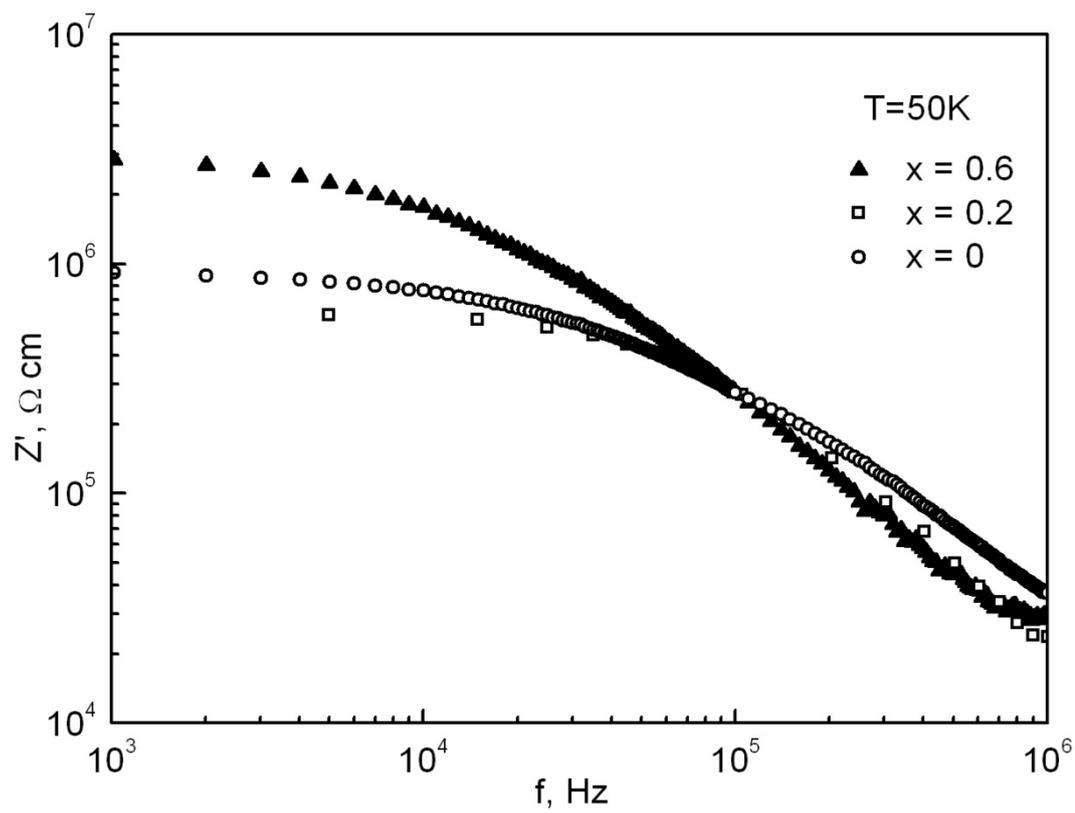


Рис. 50. Частотная зависимость действительной части импеданса при $T = 50 \text{ K}$ для составов $x = 0; 0,2; 0,6$.

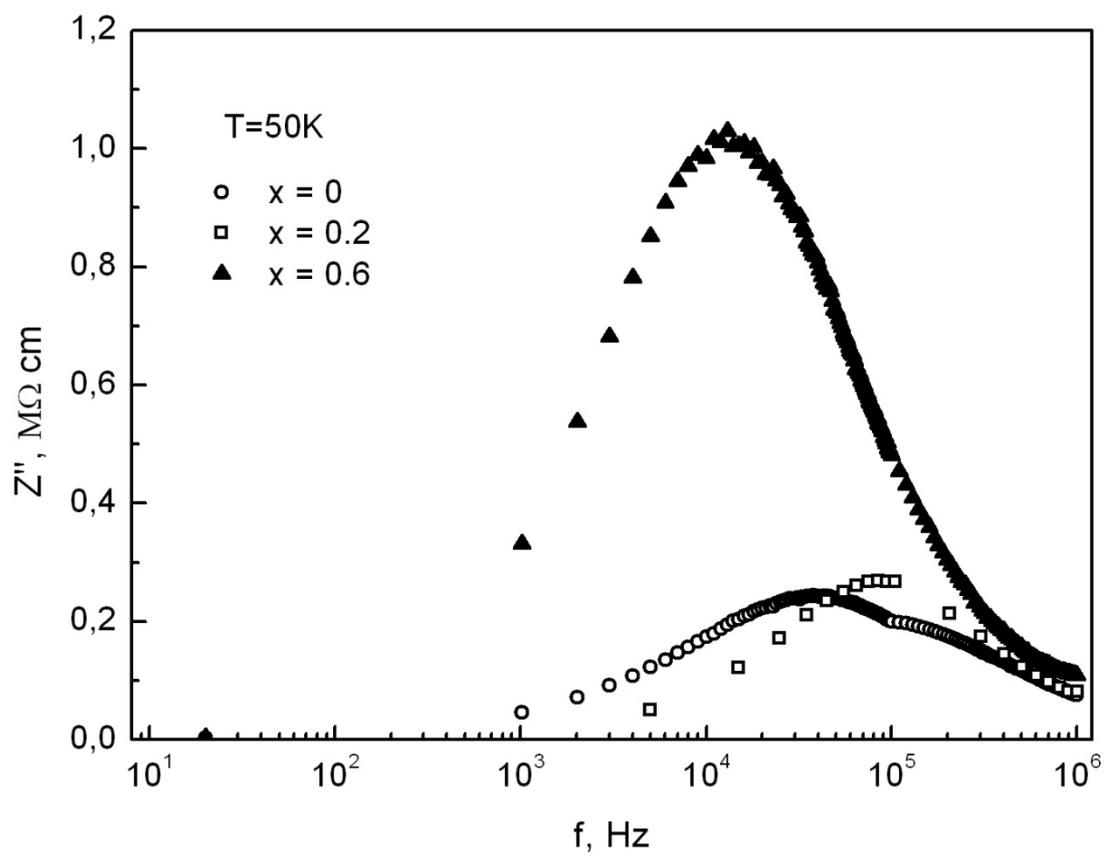


Рис. 51. Частотная зависимость мнимой части импеданса при $T = 50\text{ K}$ для составов $x = 0; 0,2; 0,6$.

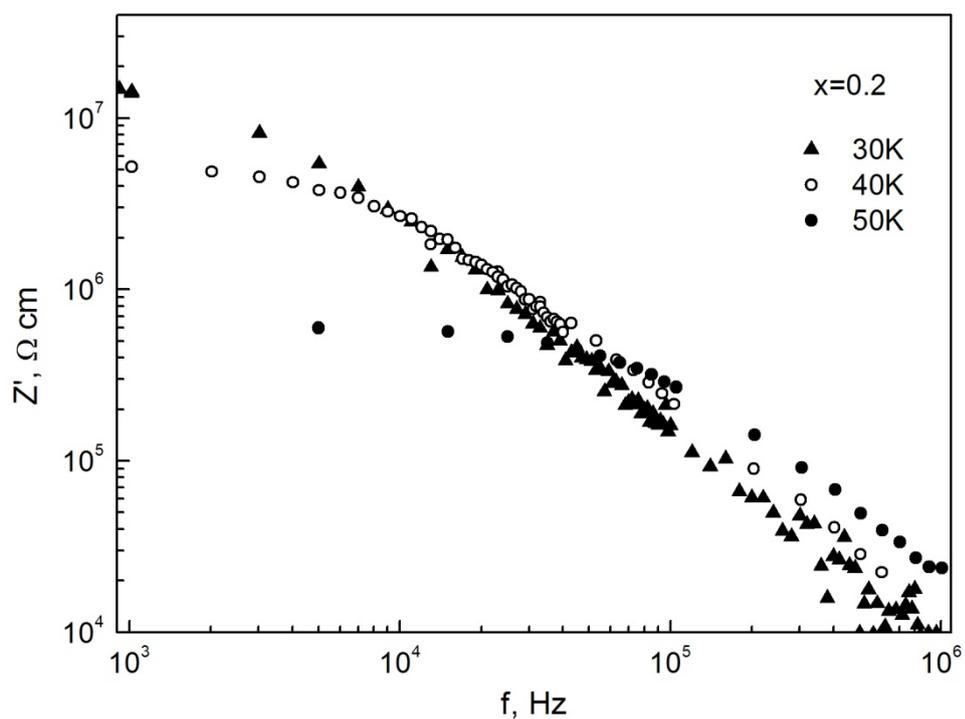


Рис. 52. Частотная зависимость действительной части импеданса образца состава $x = 0,2$ при температурах 30 К, 40 К, 50 К.

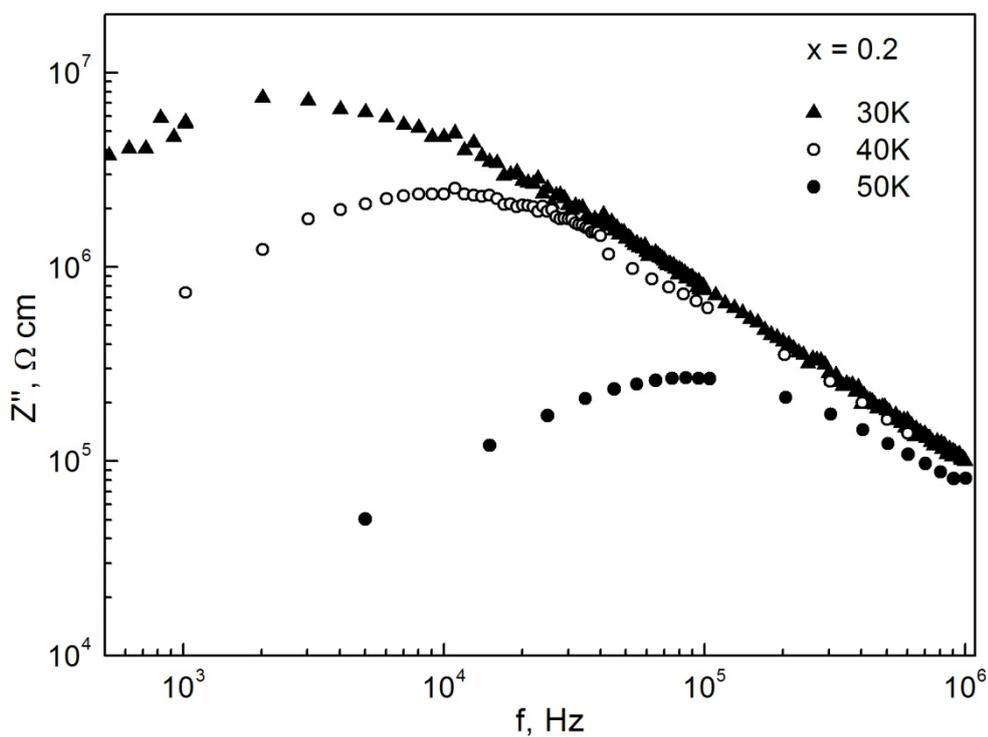


Рис. 53. Частотная зависимость мнимой части импеданса образца состава $x = 0,2$ при температурах 30 К, 40 К, 50 К.

Компоненты полного импеданса пересчитывались в действительную и мнимую части комплексной проводимости (адмиттанса) Y' и Y'' с использованием соотношений:

$$Y' = \frac{Z'}{Z^2}, \quad Y'' = -i \frac{Z''}{Z^2} \quad (9)$$

На рис.54 показаны частотные зависимости величины Y' образцов состава $x = 0$ и $x = 0,2$, полученные при температурах 30 К – 50 К. При понижении температуры начинает проявляться зависимость действительной части проводимости от частоты переменного электрического поля f , причем возрастание Y' с увеличением f может быть аппроксимировано степенным законом вида:

$$Y' \sim f^s. \quad (10)$$

Как известно, степенная частотная зависимость действительной части проводимости (10), где показатель степени $s \sim 0.7$, обычно наблюдается в аморфных и других неупорядоченных средах, для которых характерен прыжковый механизм проводимости [101]. Анализ экспериментальных данных показывает, что для исследованных образцов параметр s составляет приблизительно 0.4 – 0.5. Тенденция к проявлению зависимости типа (10) может указывать на существенный вклад прыжкового механизма проводимости.

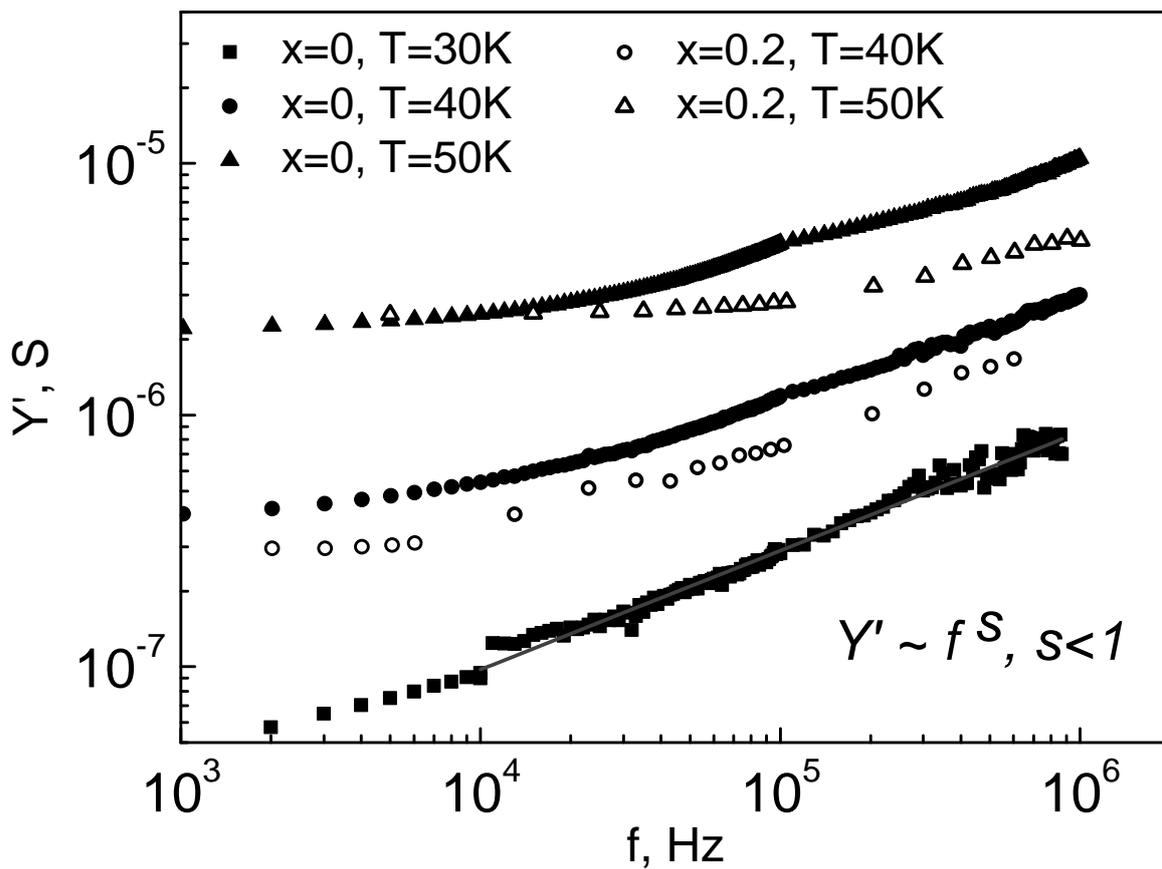


Рис. 54. Частотные зависимости действительной части проводимости для образцов состава $x = 0$ и $x = 0,2$ при температурах 30К – 50К.

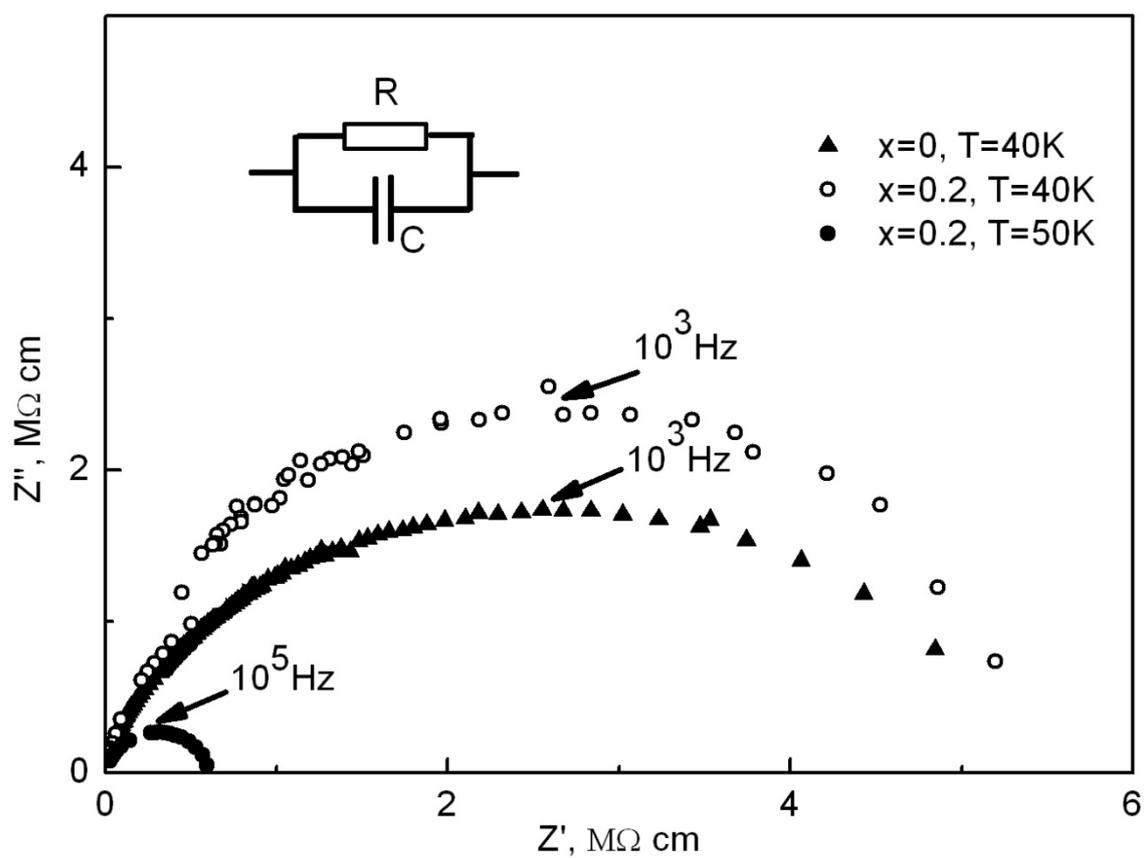


Рис. 55. Годографы импеданса образцов состава $x = 0$ и $x = 0,2$ при температурах 40 К и 50 К.

Типичные спектры импеданса, измеренные при температурах 40 К и 50 К для составов $x = 0$ и $x = 0,2$, показаны на рис. 55. Годографы представляют собой несколько видоизмененные единичные полуокружности, причем в пределе бесконечно большой частоты компоненты импеданса стремятся к нулю, а в пределе бесконечно малой частоты действительная компонента совпадает с сопротивлением образца, определенным из статических измерений с использованием потенциальных контактов. Это свидетельствует о том, что в данных образцах не обнаруживается дополнительных вкладов в проводимость, связанных, например, с транспортом носителей по межкристаллитной границе, который часто наблюдается в керамике.

Так как вид спектров импеданса, измеренных при температурах ниже 60К, близок к полуокружности, то в рамках приближения эквивалентных электрических схем в качестве эквивалентной схемы был выбран параллельный RC -контур, адмиттанс которого определяется формулой:

$$Y^* = Y' + iY'' = \frac{1}{R} + 2\pi ifC . \quad (11)$$

Элемент R эквивалентной схемы определяет действительную часть проводимости $Y' = 1/R$. На основании частотных зависимостей мнимой части проводимости были рассчитаны значения приведенной емкости C/C_0 , где C – емкость, определяемая из формулы (11), а $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ – геометрическая емкость образца в приближении плоского конденсатора с площадью обкладок S и расстоянием между обкладками d . Частотная зависимость приведенной емкости изображена на рис. 56. Важно, что при повышении частоты емкость падает и при $f = 1$ МГц C/C_0 достигает значения < 20 , что является вполне разумной оценкой сверху для величины диэлектрической проницаемости материала ε .

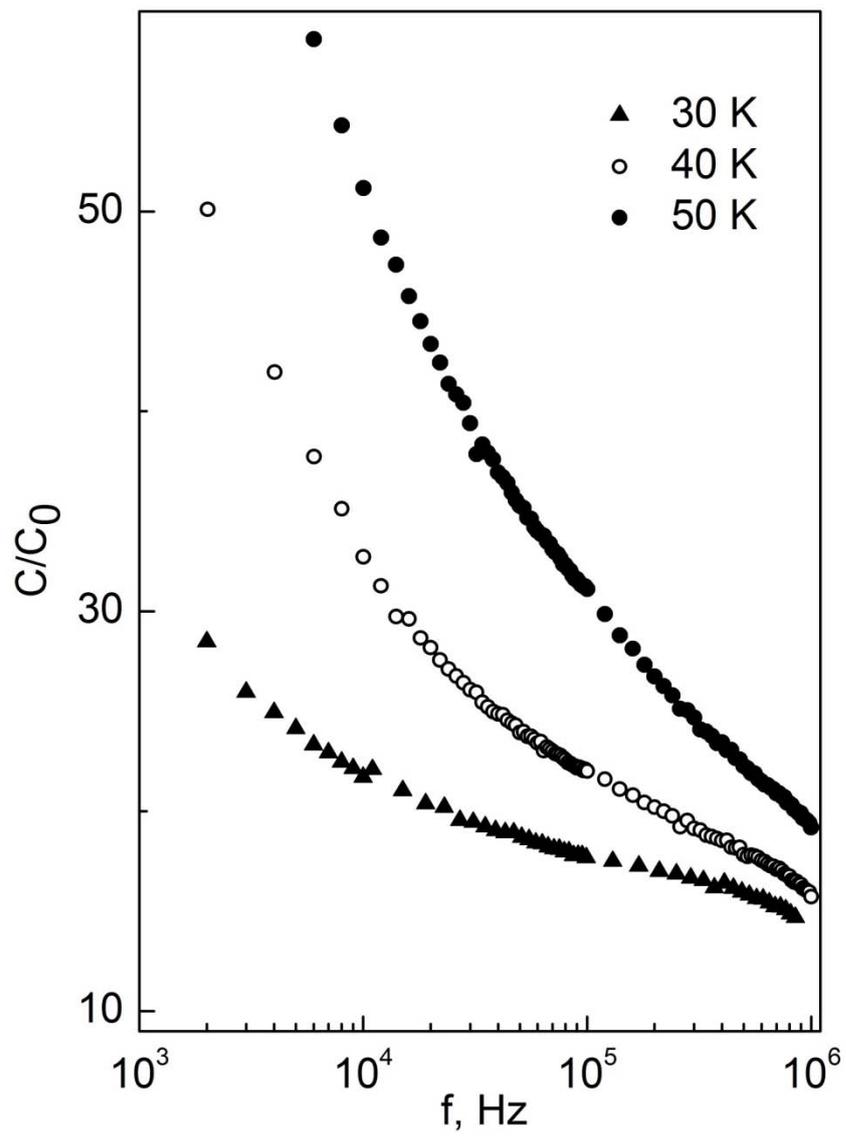


Рис. 56. Частотные зависимости приведенной емкости для состава $x = 0$ при температурах 30 К – 50 К.

Используя выше приведенную оценку для статической диэлектрической проницаемости ϵ и значения энергии активации $E_a \sim 400$ мэВ, можно грубо оценить эффективный радиус r_p поляронов. Исходя из литературных данных [102], будем считать, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_\infty \approx 5$. Применяя модель для поляронов в кристаллической решетке [103], с использованием приближенного соотношения

$$E_p \approx \frac{e^2}{\epsilon_p r_p}, \quad (12)$$

где $\frac{1}{\epsilon_p} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon}$ получим значение $r_p \sim 1$ нм, что сравнимо с параметром кристаллической решетки и согласуется с литературными данными [81, 103].

Таким образом, было показано, что в исследованных образцах с искаженной структурой перовскита при низких температурах ($T < \sim 250$ К) проводимость определяется законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При повышении температуры помимо прыжкового механизма, по-видимому, существенное значение приобретает движение поляронов в соответствии с соотношением (8), которое обуславливают транспорт носителей при $T > 300$ К. Значения энергии активации поляронов, рассчитанной для интервала температур 300К – 670К, уменьшаются от 210 мэВ до 170 мэВ при уменьшении содержания кальция от $x = 0,6$ до $x = 0$, что коррелирует с понижением степени искажения структуры.

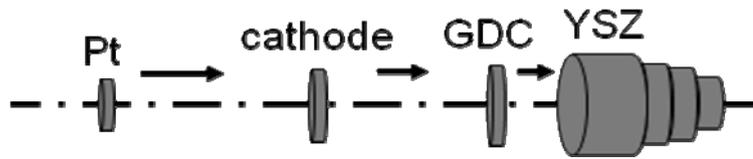
4.2.3. Высокотемпературная импеданс-спектроскопия структур на основе сложных оксидов и YSZ

Поскольку интерес к исследованию обсуждаемых сложных оксидов вызван в первую очередь перспективой их прикладного применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов [104], то в рамках работы были дополнительно проведены измерения высокотемпературных спектров импеданса так называемых модельных полуэлементов катод/электролит/катод (рис. 57, а). На торцевые стороны дисковых мембран $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (YSZ) толщиной ~0,5 мм методом трафаретной печати с обеих сторон наносились последовательно защитный слой $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC, ~20 мкм), пористый катодный слой оксида (~50 мкм), а также пористый платиновый контакт. Нанесение защитного слоя позволяет предотвратить химическое взаимодействие между катодным материалом и $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ [93]. После нанесения каждого слоя проводили отжиг образцов при температуре ~ 1200°C.

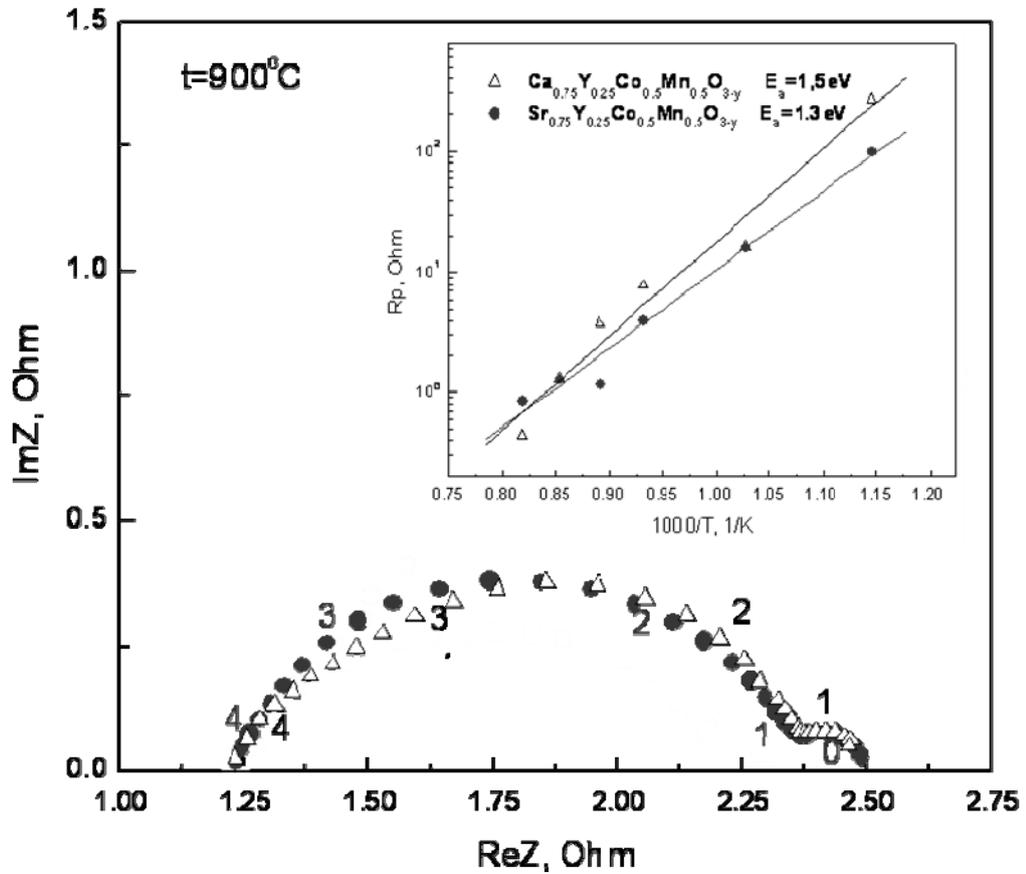
Измерения спектров импеданса проведено на воздухе при температурах 600°C – 1000°C в диапазоне частот 0,1 Гц – 1 МГц. В данной работе не проводилось детального изучения высокотемпературных транспортных свойств обсуждаемых структур при варьировании внешних условий (температуры, состава атмосферы, давления кислорода), поэтому мы ограничимся качественным рассмотрением полученных экспериментальных результатов.

На рис. 57 показаны импеданс-спектры структур с оксидами $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ и $Ca_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, измеренные при температуре 900°C. Как уже говорилось в главе 2, величина смещения годографа по оси Z' относительно начала координат соответствует сопротивлению твердого электролита и характеризуется активационной температурной зависимостью. Спектр импеданса отвечает явлениям переноса на границе с твердым электролитом и в приэлектродной области [105]. Существенно, что в отличие от

годографов, полученных для образцов Pt/YSZ/Pt (см. главу 2, рис. 20), спектры импеданса симметричных полуэлементов Pt/катод/GDC/YSZ/GDC/катод/Pt (рис. 57) имеют более сложный вид и характеризуются наличием двух ветвей. Частоты, соответствующие максимумам $Z''(Z')$ наблюдаемых фрагментов спектра отличаются на три порядка и составляют ~ 1 Гц для низкочастотной дуги и ~ 10 кГц для высокочастотной дуги. В целом вид полученных годографов соответствует представленным в литературе [106]. В соответствии с моделью Адлера [107] низкочастотный контур может быть обусловлен электрохимическим процессом $2e^- + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O^{2-}$ в катоде. Высокочастотная ветвь, по-видимому, отвечает переносу ионов кислорода на границе с твердым электролитом. Общее сопротивление интерфейса R_p было определено графоаналитически как длина отрезка, заключенного между высокочастотным и низкочастотным пересечениями импеданс-спектра с осью Z' . На вставке на рис. 57 показана зависимость параметра R_p от обратной температуры. Как и в случае структуры Pt/YSZ/Pt, параметр R_p характеризуется активационной температурной зависимостью в интервале температур от 600°C до 1000°C.



a)



б)

Рис. 57. а – схема симметричных структур на основе Pt/сложный оксид/YSZ/сложный оксид/Pt; б - годографы импеданса исследованных структур при 900°C . На вставке показана зависимость параметра R_p от обратной температуры.

Основные результаты и выводы

1. Электрофизические свойства полупроводниковых структур исследованы в постоянных и переменных электрических полях в диапазоне частот 0,1 Гц – 3 МГц и интервале температур 4,2 К – 1273 К. Определены вклады в проводимость от различных элементов микроструктуры исследованных образцов.
2. Установлено, что в новых сложных оксидах $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,6$ в области высоких температур ($T > 300$ К) наблюдается поляронный механизм транспорта. Монотонный рост энергии связи полярона с увеличением содержания кальция x обусловлен повышением степени искажения кристаллической решетки.
3. Показано, что с понижением температуры в $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ происходит качественное изменение механизма переноса носителей. При $T < 250$ К преобладает прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, причем параметр T_0 уменьшается с увеличением x .
4. Обнаружено, что структурный переход из орторомбической в кубическую фазу, наблюдаемый для состава $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ при $T = 673$ К, сопровождается увеличением энергии активации проводимости.
5. Показано, что в симметричных структурах Pt – сложный оксид – YSZ при $T > 750$ К мнимая составляющая проводимости обусловлена процессами на межфазных границах. Как сопротивление твердого электролита, так и сопротивление, определяемое вкладом интерфейса, обнаруживают активационную температурную зависимость.
6. Обнаружено, что в керамике на основе полупроводникового клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Vr}_{8-x}$ увеличение содержания йода x от 0 до 8 приводит к монотонному уменьшению энергии активации проводимости. Аномально высокие значения емкости, наблюдаемые в области низких частот, могут быть объяснены в рамках модели Максвелла-Вагнера для неоднородных структур.

7. Установлено, что проявление низкотемпературных диэлектрических аномалий в твердом растворе теллурида свинца-германия, легированного галлием, связано с дополнительным вкладом примесной подсистемы в измеряемую емкость. Резкое возрастание проводимости при понижении температуры в области $T < 100$ К может быть обусловлено повышением концентрации донорных центров галлия в зарядовом состоянии +3 и ростом концентрации электронов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. А.В. Якимчук, Ю.В. Заикина, Л.Н. Решетова, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, А.В. Шевельков. Импеданс полупроводниковых клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) // Физика низких температур, 2007, т. 33, вып. 2-3, стр.369
2. А.В. Галеева, Ф.С. Напольский, С.Я. Истомин, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Транспортные свойства сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,6$ // Научно-технические ведомости СПбГПУ: физико-математические науки, 2010, вып.1, стр. 12
3. A. Galeeva, Ph. Napolsky, S. Istomin, A. Gippius, D. Khokhlov. Structure and Transport Properties of Complex Oxides $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.6$. // Materials Research Society Symposium Proceedings, 2010, Vol. 1256E, N06-31
4. А.В. Якимчук, Ю.В. Заикина, Л.И. Рябова, А.В. Шевельков. Импеданс полупроводниковых клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) // Седьмая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 5 – 9 декабря 2005, стр.18.
5. Л.И. Рябова, А.В. Шевельков, А.В. Якимчук, Ю.В. Заикина. Исследование импеданса керамики на основе полупроводниковых клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) в низкочастотных электрических полях // XVI Уральская международная зимняя школа

- по физике полупроводников, Екатеринбург – Кыштым, 27 февраля – 4 марта 2006, стр.170
6. А.В. Якимчук, Ю.В. Заикина, Л.И. Рябова, А.В. Шевельков. Явления переноса в керамике на основе клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Vr}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) // 34-ое совещание по физике низких температур, Ростов-на-Дону, 26 – 30 сентября 2006, т.2, стр.109
 7. А.В. Галеева, С.Я. Истомин, Д.Р. Хохлов. Транспортные свойства сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) // XI всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 5 – 9 декабря 2009, стр.7
 8. А.В. Галеева, Ф.С. Напольский, С.Я. Истомин, Д.Р. Хохлов. Структура и транспортные свойства сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) // XVIII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 15 – 20 февраля 2010, стр.235
 9. A. Galeeva, Ph. Napolsky, S. Istomin, A. Gippius, D. Khokhlov. Structure and Transport Properties of $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) // MRS Spring Meeting, San Francisco, California, April 5 – 9 2010
 10. А.В. Галеева. Явления переноса в сложных оксидах переходных металлов // Ломоносов 2010, Москва, 12 – 15 апреля 2010
 11. Galeeva, Ph. Napolsky, S. Istomin, D. Khokhlov. Hopping Conductivity in Manganese-Cobalt-based Complex Oxides // Inorganic Materials Conference 2010, Biarritz, September 12 – 14 2010

В заключение выражаю благодарность:

Моим научным руководителям, доктору физико-математических наук Людмиле Ивановне Рябовой и доктору физико-математических наук, профессору Дмитрию Ремовичу Хохлову за представление интересной темы, внимание к работе и помощь в ней;

Кандидату химических наук Сергею Яковлевичу Истомину за предоставленные образцы сложных оксидов, а также за предоставленные данные по характеристике их структуры и обсуждение экспериментальных результатов.

Доктору химических наук, профессору Андрею Владимировичу Шевелькову за предоставленные образцы полупроводниковых клатратов и обсуждение результатов работы.

Доктору физико-математических наук, профессору Андрею Андреевичу Гиппиусу за предоставленную возможность проведения высокотемпературных измерений проводимости и оказанную помощь при проведении эксперимента.

Список литературы

1. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. // John Wiley & Sons, Inc., 2005
2. М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. // ФТП, 1976, т. 10, вып. 2, с. 209 – 232
3. Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. // ФТП, 1986, т. 20, вып. 1, с. 59 – 72
4. J.J. Roberts, J.A. Tyburczy. Impedance Spectroscopy of Single and Polycrystalline Olivine: Evidence for Grain Boundary Transport. // Phys. Chem. Minerals, 1993, vol. 20, iss. 1, pp. 19 – 26
5. J. Liu, C.-G. Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. // Phys. Rev. B, 2004, vol. 70, pp. 144106-1 – 144106-7
- 6 B.D. Chin, Y.S. Lee, H.J. Lee, S.M. Yang, O.O. Park. Electrorheological Behaviors and Interfacial Polarization of Semi-conductive Polymer-based Suspensions. The Korean Journal of Rheology, 1998, vol. 10, pp. 195 -201
- ⁷ Т.Л. Челидзе, А.И. Деревянко, О.Д. Куриленко. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. // Наукова думка, 1977
8. Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Проблема примесных состояний в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца. // Письма в ЖЭТФ, 2004, т. 80, вып. 2, с. 143 – 149
9. Б.М. Графов, Е.А. Укше. Электрохимические цепи переменного тока. // Изд-во «Наука», 1973
10. Е.А. Укше, Н.Г. Букун. Твердые электролиты. // Изд-во «Наука», 1977
11. В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. // Изд-во Химия, 1978

-
12. А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. // Изд-во СПбГУ, т.1, 2000
13. D.L. Sidebottom, Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling. // *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 81, pp. 999 – 1014
14. J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. // *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, pp. 1473–1479
15. Y. Huang, H. Shih, F. Mansfeld. Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data. // *Materials and Corrosion*, 2010, vol. 61, pp. 302 – 305
16. J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. // *Electrochimica Acta*, 1990, vol. 35, pp. 1483 – 1492
17. A. Doi. Comment on Warburg impedance and related phenomena. // *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40-41, pp. 262-265
18. V.V. Nikonenko, A.E. Kozmai. Electrical equivalent circuit of an ion-exchange membrane system. // *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 1262 - 1269
19. V. Bobnar, P. Lunkenheimer, M. Paraskevopoulos, A. Loidl. Separation of grain boundary effects and intrinsic properties in perovskite-like $Gd_{0.6}Y_{0.4}BaCo_2O_{5.5}$ using high-frequency dielectric spectroscopy. // *Phys.Rev. B*, 2002, vol. 65, pp. 184403-1 – 184403-5
20. Р.Б. Васильев, С.Г. Дорофеев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А.М. Гаськов. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO_2 с варьируемым размером кристаллитов. // *ФТП*, 2006, т. 40, вып. 1, с. 108 – 111
21. Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, K.-N. Sun, Y. Zhou. Electrical Conductivity of 5 mol.% Yb_2O_3 and 5 mol.% Gd_2O_3 co-doped $Sm_2Zr_2O_7$. // *Materials Letters*, 2011, vol. 65, pp. 385 – 387
22. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. Origin of apparent colossal dielectric constants. // *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, pp. 052105-1 – 052105-4
23. T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. // *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, pp. 094124-1 – 094124-9

-
24. P.K. Jana, S. Sarkar, B.K., Chaudhuri. Maxwell-Wagner polarization mechanism in potassium and titanium doped nickel oxide showing giant dielectric permittivity. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, pp. 556 - 560
25. G.A. Samara, W.F. Hammetter, E.L. Venturini. Temperature and frequency dependences of the dielectric properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 0$). // *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, pp. 8974 – 8980
26. C.M. Rey, H. Mathias, L.R. Testardi, S. Skirius. High dielectric constant and nonlinear electric response in nonmetallic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$. // *Phys. Rev B*, 1992, vol. 45, pp. 10639 – 10646
27. G. Chern, L.R. Song, J.B. Shi. Observation of high dielectric permittivity in single-crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6+\delta}$. // *Physica C*, 1995, vol. 253, pp. 97 – 101
28. G.P. Mazzara, S. Skirius, G. Cao, G. Chern, R.J. Clark, J.E. Crow, H. Mathias, J.W. O'Reilly, L.R. Testardi. High dielectric permittivity of ceramic and single-crystal $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, pp. 8119 – 8123
29. J. B. Shi. Dielectric Studies in T^* and T' Structures of $(\text{La}, \text{Gd})_2\text{CuO}_4$. // *Physica C*, 1998, vol. 305, pp 35 – 45;
30. G. Chern, W.K. Hsieh, M.F. Tai, K.S. Hsung. High dielectric permittivity and hole-doping effect in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$. // *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, pp. 1252 – 1260
31. M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight. High Dielectric Constant in $A\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $A\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases. // *J. Solid State Chem.*, 2000, vol. 151, pp. 323 – 325
32. A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. // *Solid State Commun.*, 2000, vol. 115, pp. 217 – 220
33. C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. // *Science*, 2001, vol. 293, pp. 673 – 676
34. Agilent Impedance Measurement Handbook. Agilent Technologies. 2003
35. А.Е. Кожанов. Явления переноса в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ в переменных электрических полях // Канд. дисс., МГУ, физический факультет, 2006

-
36. С.Н. Чесноков. Фотоэлектрические явления в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$.// Канд. дисс., МГУ, физический факультет, 1988
37. N. Sharova, C. Kjøseth, S. Erdal, T. Norby. Comparative Seebeck Coefficient Measurements on Ceramic and Compacted Powder Column Samples; Case of ZnO. // Proceeding of the 1st Nordic School and Symposium on Functional Energy Related Materials, October 2008, Gol, Norway, vol. R, p. 36
38. N. Sharova, T. Norby. Button-cell-size test cells of SOFC and components; possibilities and limitation, with reference to the NorECs ProboStat™ and FCMix. // International Symposium on Diagnostic Tools for Fuel Cells Technologies, June 2009, Trondheim, Norway
39. A.V. Chadwick. Solid progress in ion conduction. // Nature, 2000, vol. 408, pp. 925 – 926
40. J.A. Kilner. Ionic Conductors. // Nature Materials, 2008, vol. 7, pp. 838 – 839
41. J.B. Goodenough. Oxide-ion electrolytes. // Annual Reviews of Materials Research, 2003, vol. 33, pp.91 – 128
42. B.C.H. Steele, A. Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. // Nature, 2001, vol. 414, pp. 345-352
43. S.C. Singhal. // Advances in solid oxide fuel cell technology. // Solid State Ionics, 2000, vol. 135, pp. 305 – 313
44. Ф.С. Напольский. Получение газоплотных мембран на основе YSZ и нанесение на них GDC-слоя. // VII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», ноябрь 2007, Звенигород, с.36
45. К.А. Ковнир, А.В. Шевельков. Полупроводниковые клатраты: синтез, строение и свойства. // Успехи химии, 2004, т.73, вып. 9, с. 999 – 1015
46. M.A.White. Properties of Materials. // Oxford University Press, Oxford, 1999
47. G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schjuman. // Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 73, pp. 178 – 180

-
48. А.В. Шевельков. Создание термоэлектрических материалов на основе супрамолекулярных клатратов. // Вестник Московского университета., Сер.2. Химия, 2003, т. 44, вып. 3, с. 163 – 171
49. M.M. Shatruk, K.A. Kovnir, A.V. Shevelkov, I.A. Presnyakov, B.A. Popovkin. First in pnictide halides $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ and $\text{Sn}_{24}\text{As}_{19.3}\text{I}_8$: synthesis and the clathrate-I type of the crystal structure. // *Inorg. Chem.*, 1999, vol. 38, pp. 3455 – 3457
50. L.N. Reshetova, J.V. Zaikina, A.V. Shevelkov, K.A. Kovnir, M. Lindsjo, L. Kloo. Tin Polycationic Clathrates: Interrelationship between Composition and Crystal and Electronic Structure. // *Z. Anorg. Allg. Chem*, 2002, vol. 628, pp. 2145
51. J.V. Zaikina, W. Schnelle, K.A. Kovnir, A.V. Olenov, Yu. Grin, A.V. Shevelkov. Crystal structure, thermoelectric and magnetic properties of the type-I clathrate solid solutions $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ ($0 < x < 8$) and $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3(2)}\text{Cl}_y\text{I}_{8-y}$ ($y < 0.8$). // *Solid State Sci.*, 2007, vol. 9, p. 664 – 671
52. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. // Наука, 1978
- 53 Г.И. Сканапи. Физика диэлектриков. // Изд-во технико-теоретической литературы, 1949
54. Lead Chalcogenides: Physics and Application. edited by D Khokhlov. // Taylor&Francis, 2003
55. S. Takaoka, K. Murase. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in (Pb, Ge, Sn)Te alloy semiconductors. // *Phys. Rev. B*, 1979, vol. 20, pp. 2823 – 2833
56. Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. // *УФН*, 2002, т. 172, вып. 8, с. 875 – 906
57. Б.А. Акимов, В.В. Прядун, Л.И. Рябова, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов, В.И. Штанов. Неравновесные процессы и сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах $\text{PbGeTe}(\text{Ga})$. // *ФНТ*, 2004, т. 30, вып. 11, с. 1209 – 1213
58. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, A.M. Mousalitin. Gallium-induced Defect States in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ Alloys. // *J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 210, pp. 292 – 295

-
59. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, O.S. Volkova, E.I. Slynko, A.M. Mousalitin. On Fermi level pinning in lead telluride based alloys doped with mixed valence impurities. // *Materials Sci. Eng. B*, 2002, vol. 91-92, 416 – 420
60. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, V.V. Belousov, L.A. Skipetrova, E.I. Slynko. Effect of Negative Photoconductivity in $Pb_{1-x}Ge_xTe$ Alloys Doped with Gallium. // *Phys. Status Solidi B*, 2000, vol. 221, pp. 549 – 552
61. Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Проблема примесных состояний в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца. // *Письма в ЖЭТФ*, 2004, т. 80, вып. 2, с. 143 – 149
62. Б.А. Акимов, В.В. Прядун, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Импеданс твердых растворов на основе теллурида свинца, легированного галлием. // *ФТП*, 2004, т. 38, вып. 3, с. 293 – 295
63. G.H. Jonker and J.H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. // *Physica*, 1950, vol. 16, pp. 337 – 349
64. Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Еремин, Н.В. Казак. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах. // *УФН*, 2009, т. 179, вып. 8, с. 837 – 860
65. M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. Metal-insulator transitions. // *Reviews of Modern Physics*, 1998, vol. 70, pp. 1039 – 1263
66. S.C. Singhal. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. // *Solid State Ionics*, 2002, vol. 405, pp. 152 – 153
67. A. Thursfield, I.S. Metcalfe. The use of dense mixed ionic and electronic conducting membranes for chemical production. // *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2475 – 2485
68. A.J. Jacobson. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. // *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 660 – 674
69. N.L. Ross, R.M. Hazen. Single crystal X-ray diffraction of $MgSiO_3$ perovskite from 77 to 400 K. // *Phys. Chem. Minerals*, 1989, vol. 16, pp. 415 – 420

-
70. Y. Zhao, D.J. Weidner. Thermal expansion of SrZrO₃ and BaZrO₃ perovskites. // Phys. Chem. Minerals, 1991, vol. 18, pp. 294 – 301
71. Y. Zhao, D.J. Weidner, J.B. Parise, D.E. Cox. Critical phenomena and phase transition of perovskite – data for NaMgF₃ perovskite. // Physics of The Earth and Planetary Interiors, 1993, vol. 76, pp. 17 – 34
72. N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, O.A. Drozhzhin, S.Ya. Istomin, B.N. Savenko. Spin state and magnetic transformations in Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62} at high pressures. // Phys. Rev. B, 2009, vol. 79, pp. 104431-1 – 104431-5
73. P. M. Raccach, J.B. Goodenough. First-Order Localized-Electron ↔ Collective-Electron Transition in LaCoO₃. // Phys. Rev., 1967, vol. 155, pp. 932 – 943
74. M.A. Señarís-Rodríguez, J.B. Goodenough. Magnetic and Transport Properties of the System La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (0 < x ≤ 0.50). // J. Solid State Chem., 1995, vol. 116, 224 – 231
75. M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G. A. Sawatzky. Intermediate-spin state and properties of LaCoO₃. // Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, pp. 5309 – 5316
76. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO₃. // Phys. Rev. B, 2002, vol. 66, pp. 020402-1 – 020402-4
77. D.P. Kozlenko, N.O. Golosova, Z. Jirák, L.S. Dubrovinsky, B.N. Savenko, M.G. Tucker, Y. Le Godec, V.P. Glazkov. Temperature- and pressure-driven spin-state transitions in LaCoO₃. // Phys. Rev. B, 2007, vol. 75, pp. 064422-1 – 064422-10
78. D. Emin, N.L.H. Liu. Small-polaron hopping in magnetic semiconductors. // Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, pp. 4788 – 4798
79. S.R. Sehlin, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. Semiempirical model for the electrical properties of La_{1-x}Ca_xCoO₃. // Phys. Rev. B, 1995, vol. 52, pp. 11681 – 11689
80. D. Emin. Correlated Small-Polaron Hopping Motion. // Phys. Rev. Letters, 1970, vol. 25, pp. 1751 – 1755

-
81. M. Jaime, M.B. Salamon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey. High-temperature thermopower in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ films: Evidence for polaronic transport. // *Phys.Rev.B*, 1996, vol. 54, pp. 11914 – 11917
82. T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, S-W. Cheong, B.R. Zegarski, P. Schiffer. Transport mechanisms in doped LaMnO_3 : Evidence for polaron formation. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, pp. 5104 – 5107
83. A.S. Moskvina. Disproportionation and electronic phase separation in parent manganite LaMnO_3 . // *Phys. Rev. B*, 2009, vol 79, pp. 115102-1 – 115102-19
84. V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, E.B. Mitberg, M.V. Patrakeev, A.N. Petrov, K.R. Poeppelmeier. Conductivity and carrier traps in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3-d}$ ($x = 0.3$; $z = 0$ and 0.25). // *J. Solid State Chem.*, 2003, vol. 172, pp. 296 – 304
85. G.J. Snyder, C.H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe. Local structure, transport, and rare-earth magnetism in the ferrimagnetic perovskite $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. // *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, pp. 6453 – 6459
86. R. Schmidt, J. Wu, C. Leighton, I. Terry. Dielectric response to the low-temperature magnetic defect structure and spin state transition in polycrystalline LaCoO_3 . // *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, pp. 125105-1 – 125105-8
87. X. Liu, H. Zhu, Y. Zhang. Conductive mechanism in manganite materials. // *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 65, pp. 024412-1 – 24412-6
88. C. Ang, J.R. Jurado, Z. Yu, M.T. Colomer, J.R. Frade, J.L. Baptista. Variable-range-hopping conduction and dielectric relaxation in disordered $\text{Sr}_{0.97}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-d}$. // *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, pp. 11858 – 11861
89. Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knižek, M. Veverka. Electrical resistivity and thermopower measurements of the hole- and electron-doped cobaltites LnCoO_3 . // *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78, pp. 014432-1 – 014432-8

-
90. R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. Structural details and magnetic order of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ $x < 0.3$. // *Phys.Rev.B*, 1999, vol. 59, pp. 1068 – 1078
91. Л.И. Королева. Магнитные полупроводники. // МГУ, Физический факультет, 2003
92. S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, G. Svensson, J.P. Attfield, V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg. A Novel Complex Cobalt Gallium Oxide $\text{Ca}_2\text{Co}_{0.8}\text{Ga}_{1.2}\text{O}_{4.8}$: Synthesis and High-Temperature ElectronTransport Properties. // *J. Solid State Chem.*, 2002, vol. 167, pp. 196–202
93. И.С. Бредихин, Ф.С. Напольский, Е.В. Коровкин, С.Я. Истомин, Е.В. Антипов, С.И. Бредихин. Кальцийсодержащий катодный материал для ТОТЭ. // *Электрохимия*, 2009, т. 45, с. 463-467
94. Y. Bréard, A. Maignan, L. Lechevallier, M.-E. Boulon, J.M. Le Breton. The $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxygen deficient perovskites: modulated structure, magnetic properties and magnetoresistance. // *Solid State Sciences*, 2006, vol. 8, pp. 619 – 624
95. Y.F. Zhanga, S. Sasakia, O. Yanagisawab, M. Izumi. Magnetic Properties of Oxygen Deficient $\text{Y}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{CoO}_{3-\delta}$. // *Acta Physica Polonica A*, 2007, vol. 111, pp. 79 – 86
96. S.Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O.A. Drozhzhin, V.L. Kozhevnikov, E.V. Antipov, J.P. Attfield. Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$. // *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, pp. 4012 – 4020
97. T. Maitra, A. Taraphder. Magnetic, orbital, and charge ordering in the electron-doped manganites. // *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, pp. 174416-1 – 174416-14
98. A.I. Kurbakov, C. Martin, A. Maignan. Electron-doped $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite manganites: Crystal and magnetic structures and physical properties. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, pp. 2601 – 2606
99. M.B. Salamon, M. Jaime. // *The physics of manganites: Structure and transport.* // *Rev. Mod. Phys.*, 2001, vol. 73, pp. 583 – 628

-
100. N.F. Mott, E.A. Devis. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*. // Clarendon Press, Oxford, 1971
101. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, Р. Энгдерлайн, Б.-М. Эссер, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. // Наука, 1981
102. J.L. Cohn, C. Chiorescu, J.J. Neumeier. Polaron transport in the paramagnetic phase of electron-doped manganites. // *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, pp. 024422-1 – 024422-6
103. I.G. Austin, N.F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. // *Advances in Physics*, 2001, vol. 50, pp. 865 – 945
104. I. Burmistrov, O.A. Drozhzhin, S.Ya. Istomin, V.V. Sinitsyn, E.V. Antipov, S.I. Bredikhin. $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cells. // *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. B1212-B1217
105. S.B. Adler. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. // *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, pp. 4791 – 4843
106. B. Groger, J. Kulawik, D. Szwagierczak, A. Skwarek. Influence of various lanthanides on the properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ln}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Ln}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$ ceramics and thick film electrodes. // *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, pp. 872 – 877
107. S.B. Adler. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes. // *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, pp. 603 – 612