

Влияние состояния обогащенной стронцием межкристаллитной кластерной сетки на электропроводность керамики $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

© З.А. Самойленко,¹ В.Д. Окунев,¹ S.J. Lewandowski,² P. Aleshkevych,² Ю.М. Николаенко,¹ Е.И. Пушенко,¹ О. Abal'oshev,² P. Gierlowski,² A.N. Bondarchuk,³ A.B. Glot³

¹ Донецкий физико-технический институт НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

² Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

³ Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, Oaxaca, 69000 Mexico
e-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 16 июля 2012 г.)

В поликристаллических образцах $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ выявлена метастабильная гексагональная R -фаза в виде сетки из кластеров мезоскопического масштаба (60–180 Å), образовавшихся на основе обогащенных стронцием приграничных областей основной кубической структуры оксида индия. Показано, что отжиг в кислороде ($T_a \geq 300^\circ\text{C}$) приводит к насыщению оборванных связей кластеров R -фазы с матрицей и формированию метастабильного состояния системы, проявляющего себя присутствием единичных диффузных максимумов R -фазы наряду с дебаевскими линиями основной фазы на рентгеновской дифракционной картине, а также наличием линии ЭПР-спектра с $g = 1.875$ и переходом образца в высокоомное состояние, $\rho \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Релаксация (при $T \leq 300^\circ\text{C}$) после отжига при $T_a > 300^\circ\text{C}$ сопровождается разрывом связей обогащенных стронцием кластеров R -фазы с матрицей на основе оксида индия, а следовательно, пространственным обособлением кластеров с нарушением их когерентной связи с матричной структурой и уходом избыточного кислорода из образца по межкристаллитным границам с формированием нового стабильного состояния системы, характеризуемого серией диффузных максимумов R -фазы наряду с линиями основной фазы, появлением линии ЭПР с $g = 2$ при сохранении линии с $g = 1.875$ и переходом образца в низкоомное состояние, $\rho \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.

Введение

Оксид индия In_2O_3 является широкозонным полупроводником. Он может иметь достаточно высокую электропроводность и одновременно обладать оптической прозрачностью благодаря широкой запрещенной зоне ($E_g = 3.6 \text{ eV}$ — прямая щель и 2.5 eV — непрямая). Эти качества позволяют использовать его в оптоэлектронике. Кроме этого, на его основе можно создавать адсорбционные сенсоры резистивного типа для газоанализаторов. Для расширения спектра состояний в состав материала вводятся оксиды других химических элементов, например, SrO, SnO, PbO [1,2]. В керамиках $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (как и в пленках ZnO [3]) обнаружен эффект ограничения тока [4–6], который имеет хорошие перспективы практического применения.

Считается, что электропроводность In_2O_3 лимитируется концентрацией вакансий кислорода, действующих как донорная смесь. Согласно общепринятой модели, каждая кислородная вакансия поставляет в зону проводимости два электрона. Концентрация вакансий может регулироваться отжигом в атмосфере кислорода или в вакууме [3–7].

В настоящей работе, подтверждая определяющую роль вакансий кислорода в электрических свойствах керамики $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, мы показываем, что основное влияние на величину электропроводности оказывают процессы образования наноразмерной кластерной сетки из

оксида стронция в межкристаллитных границах поликристаллической матричной структуры оксида индия. Ионный радиус стронция ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.120 \text{ nm}$) на 30% превышает ионный радиус индия ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.092 \text{ nm}$), к тому же катионы Sr^{2+} и In^{3+} различаются и зарядовым состоянием, что вызывает их стремление к формированию различных ближних порядков, соответствующих химическим связям, свойственным бинарным соединениям SrO и In_2O_3 . В результате при спекании керамики In–Sr–O реализуется неоднородное распределение ионов стронция и индия по объему материала. Стронций разрыхляет матричную структуру, формирующуюся на основе оксида индия. Поэтому крупные ионы стронция Sr^{2+} в основном оттесняются из плотноупакованной структуры кристаллитов In_2O_3 к более дефектным и менее плотным межкристаллитным границам, образуя адсорбционно обогащенные стронцием приграничные области. В самих зернах In_2O_3 растворимость стронция существенно ниже.

При снижении температуры межкристаллитные области оказываются пересыщенными стронцием и поэтому в них происходит локальный фазовый переход с формированием кластеров новой фазы, обогащенной стронцием и когерентно связанной с матричной фазой In_2O_3 . Концентрация и размеры кластеров определяются диффузионными процессами, зависящими от температуры и длительности отжига, что принималось во внимание при термообработке образцов.

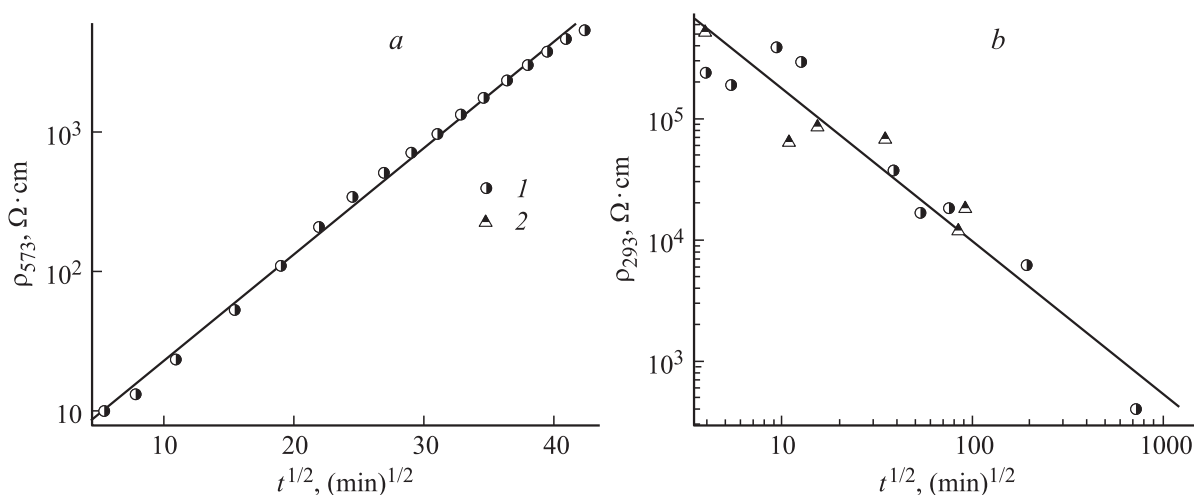


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления (ρ) образца $\text{In}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SrO}$ от времени отжига в атмосфере кислорода при $T_a = 300^\circ\text{C}$ (а) и от времени выдержки отожженного ($T_a = 450^\circ\text{C}$) образца при комнатной температуре (б). Символами 1 и 2 отмечены результаты двух экспериментов.

1. Материал и методика эксперимента

Исследовались керамические образцы 90% In_2O_3 -10% SrO (вес.%), спеченные при температуре 1200°C в течение 10 h в атмосфере кислорода. Они характеризуются значительной пористостью [3–7]. Знак термоэда указывает на электронный тип проводимости, обусловленный наличием мелких донорных центров, связанных с вакансиями кислорода. С помощью отжигов (в кислороде, на воздухе или в вакууме) были получены различные структурные состояния образцов и проведены исследования их структуры и электронных свойств. Спектры ЭПР получены с помощью коммерческого спектрометра фирмы Bruker (тип EMX), работающего на фиксированной частоте 9.38 GHz. В соответствии с проведенными ранее исследованиями [5,6] отжиг в атмосфере кислорода при $T_a \geq 300^\circ\text{C}$ вызывает переход образцов в высокоомное состояние (рис. 1, а), а последующий отжиг в вакууме при $T_a < 300^\circ\text{C}$ или старение отожженного в кислороде образца при комнатной температуре, наоборот, способствует переходу в низкоомное состояние (рис. 1, б). Все наблюдающиеся изменения сопротивления образцов являются обратимыми и реализуются в температурном интервале 100 – 500°C , соответствующем диапазону рабочих температур газовых сенсоров резистивного типа.

2. Результаты

2.1. Структура

Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием StK_α -излучения, ванадиевого фильтра, камеры Дебая–Шеррера и фотометода, чувствительного к регистрации интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей. На дифракционных картинах от

исследуемых образцов In_2O_3 – SrO как в высокоомном, так и в низкоомном состояниях одновременно присутствуют узкие дебаевские линии, широкие диффузные максимумы и интенсивный фон (рис. 2, 3), что является следствием иерархии разновеликих атомных группировок различного состава в структуре. Эти группы включают в себя: 1 — мелкие ($\sim 10^3 \text{ \AA}$) кристаллы основной матричной оксидно-индиевой фазы (на дифракционных картинах представлены узкими дебаевскими линиями), 2 — наноразмерные (60 – 180 \AA) кластеры с повышенной концентрацией стронция (характеризуются диффузными максимумами, расположенными на склонах дебаевских линий матричной фазы) и 3 — разупорядоченную межзерненную структуру с ближним атомным порядком

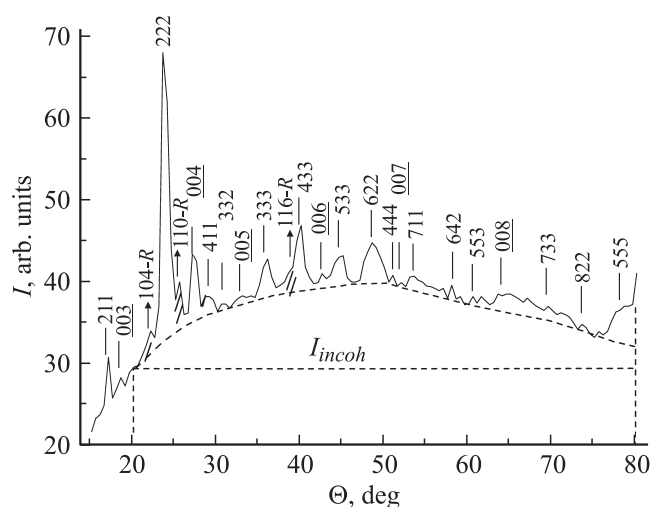


Рис. 2. Дифракционная картина высокоомного образца с удельным сопротивлением $\rho_{293} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Отражения от R -фазы отмечены штриховыми линиями. Отжиг осуществлялся при $T_a = 570 \text{ K}$ в кислороде с последующим охлаждением до комнатной температуры.

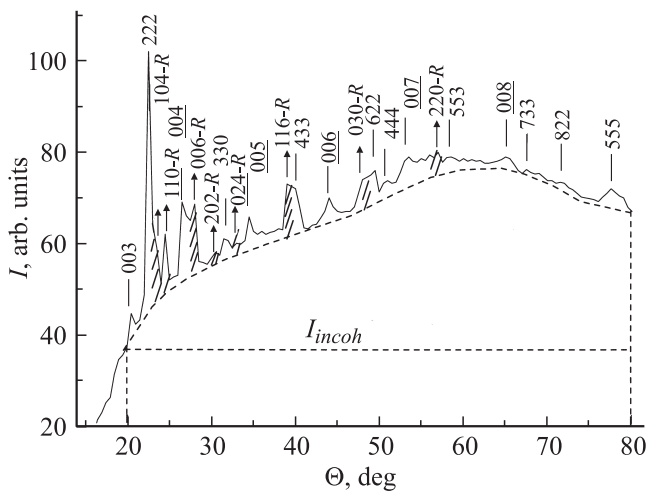


Рис. 3. Дифракционная картина от низкоомного образца с $\rho_{293} = 5.7 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{см}$. Отражения R -фазы отмечены штриховыми линиями. Состояние получено отжигом в вакууме 1–10 Па при 570 К, в течение 4 ч.

($\sim 2\text{--}3 \text{ \AA}$) проявляется немонотонными изменениями интенсивности фона (рис. 2, 3). Рассмотрим детали тонкой структуры дифракционных картин образцов, начиная с высокоомного состояния.

2.1.1. Образец, насыщенный кислородом. Дифракционная картина высокоомного ($\rho_{293} = 10^5 \Omega \cdot \text{см}$) образца, насыщенного кислородом, представлена в основном отражениями от мелкокристаллической структуры матричной кубической фазы на основе In_2O_3 с параметром решетки $a = 10.116 \text{ \AA}$ (рис. 2). Помимо кубической фазы выявляются дополнительные диффузные отражения (показаны штриховыми линиями на рис. 2), которые принадлежат плоскостям кластеров гексагональной фазы типа $R\bar{3}c$ с повышенной концентрацией стронция, с параметрами $a = 5.487 \text{ \AA}$ и $c = 14.510 \text{ \AA}$ [8].

2.1.2. Образец, обедненный кислородом. После ухода кислорода удельное сопротивление образца уменьшается на два порядка, до $\rho_{293} = 5.7 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{см}$. По сравнению с дифракцией для высокоомного образца количество отражений от гексагональной R -фазы увеличивается от 3 до 8. Отражения r -фазы преимущественно соседствуют с отражениями от диагональных плоскостей типа $(11l)$ матричной фазы (рис. 3). Раздвоенные линии на рис. 3 характеризуют фазовый переход второго рода типа химического упорядочения с топологическим расщеплением твердого раствора. Он проявляется в разделении атомных групп, содержащих или плоскости кубической кристаллической фазы с основным компонентом — оксидом индия, или фрагменты плоскостей кластеров гексагональной R -фазы с повышенной концентрацией стронция, что на дифракционной картине наблюдается в разделении интерференционных максимумов этих фаз друг от друга (рис. 3).

Концентрация кластеров R -фазы. Концентрацию кластеров R -фазы определяем для обособленных структурных образований с нарушенной когерентной связью их с матрицей, т.е. таких, которые на дифракционной картине представлены диффузными максимумами R -фазы. Для высокоомного состояния с максимально насыщенными кислородными связями измеряем относительную интенсивность рядом расположенных линий $I_R(110)/I_{\text{In}_2\text{O}_3}(222) = 0.18$. Это значение используем как эталонное при анализе других образцов с оборванными связями, усиливающими интенсивность некогерентного рассеяния.

Измеряем интегральную интенсивность всех структурных групп и вычисляем концентрацию R -фазы (C_R) для высокоомного образца

$$C_R = I_R / (I_R + I_{\text{In}_2\text{O}_3} + I_{\text{incoh}}) = 3\%,$$

где I_R , $I_{\text{In}_2\text{O}_3}$, I_{incoh} — интенсивности R -фазы и некогерентного рассеяния соответственно.

Аналогичный расчет для низкоомного состояния приводит к сильно заниженной величине C_R из-за очень высокой интенсивности фона вследствие дополнительного рассеяния рентгеновских лучей на оборванных связях.

Поэтому для низкоомного образца также измеряем относительную интенсивность тех же линий и получаем величину $I_R(110)/I_{\text{In}_2\text{O}_3}(222) = 0.32$. Далее, записывая пропорцию с учетом результатов для предыдущего образца, $0.18 : 0.03 = 0.32 : x$, вычисляем концентрацию R -фазы (x) для его низкоомного состояния:

$$C_R = (0.32 \cdot 0.03) / 0.18 = 5\%.$$

Сравнение интегральных интенсивностей отражений от кристаллографических групп для двух состояний исследуемого материала $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ показывает, что имеет место локальный фазовый переход из кубической структуры в гексагональную, стимулирующийся потерей кислорода. С увеличением концентрации и размера обособленных кластеров метастабильной R -фазы удельное сопротивление образцов уменьшается.

2.2. Спектры ЭПР

Как было показано в предыдущем разделе, формирование кластеров R -фазы происходит при спекании керамики ($T_a = 1100^\circ\text{C}$) и сопровождается их обособлением в структуре образцов во время старения при комнатной температуре или при низкотемпературном ($T_a < 300^\circ\text{C}$) отжиге. В процессе низкотемпературного отжига происходит частичная потеря кислорода с генерацией вакансий и оборванных связей. Для исследования указанных дефектов мы использовали ЭПР-спектроскопию. При анализе спектров оказалось, что сигналы от исследуемых образцов слабые, и поэтому для их регистрации применялось многократное последовательное накопление сигнала. Слабость сигнала нельзя объяснить только тем, что нейтральные и двукратно ионизированные центры кислорода не дают вклад в

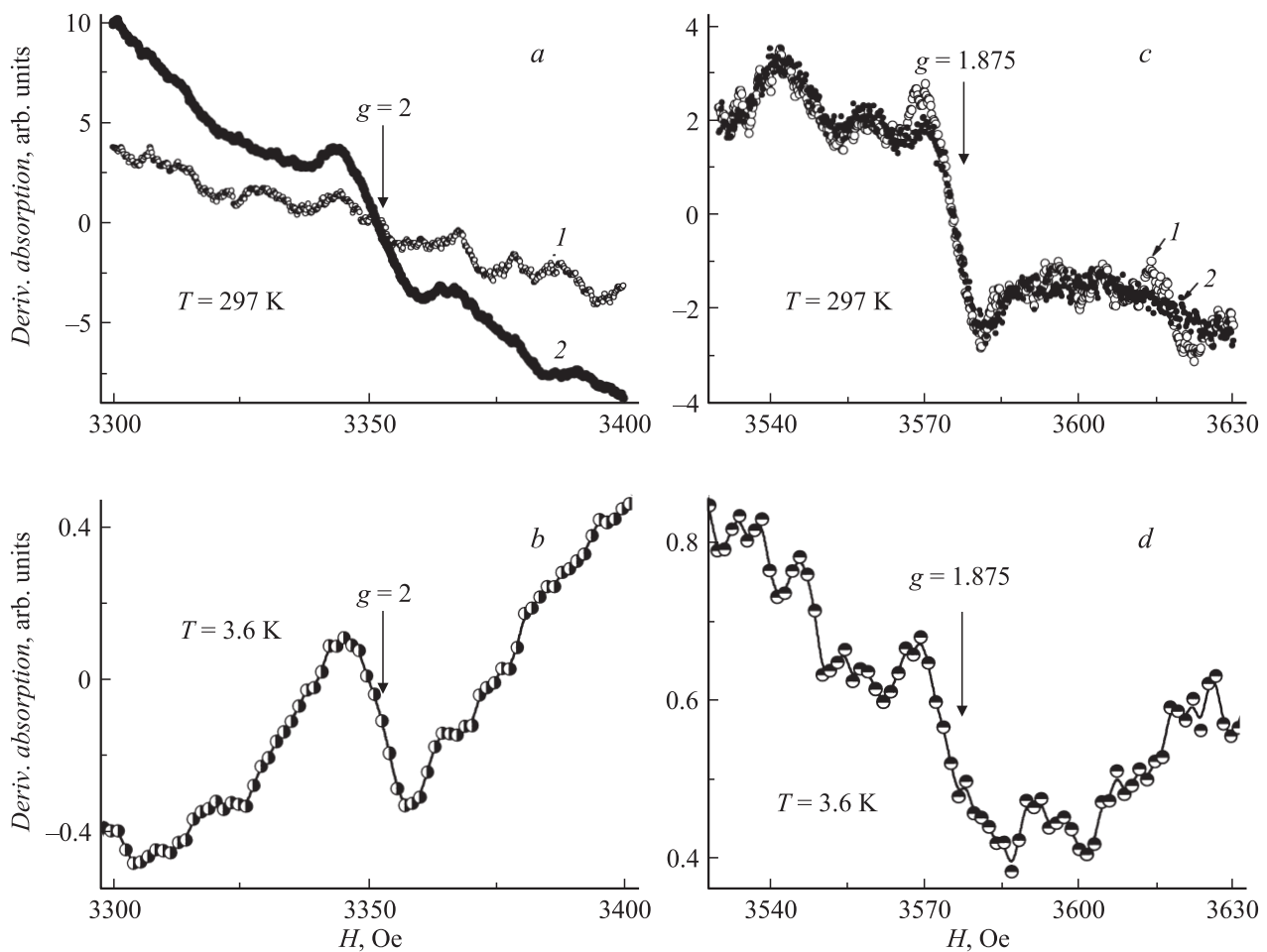


Рис. 4. Влияние отжига и старения на характерные линии в спектрах ЭПР; *a, c*: 1 — в состоянии насыщения кислородом, 2 — после 2 h выдержки при комнатной температуре; *b, d*: фрагменты спектра отожженного в кислороде образца и затем состаренного при комнатной температуре в течение года.

ЭПР, поскольку при обособлении кластеров *R*-фазы в процессе частичного разрушения когерентной связи их с матрицей In_2O_3 центры O^- должны образовываться в достаточном количестве. Основная причина, по-видимому, связана со сложной структурой дефектов, как это наблюдалось в свое время в халькогенидных стеклах и являлось основной причиной несоответствия между ожиданиями и экспериментом при исследовании ЭПР в этих материалах [9]. Из-за слабости сигнала (нейтральные и двукратно ионизированные центры кислорода не дают вклад) спектры ЭПР образцов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ недостаточно изучены. Исключения составляют керамические и пленочные образцы, легированные *3d*-, *4d*-примесью, которые стимулируют формирование магнитных кластеров [10–13].

В спектре ЭПР-образца, насыщенного кислородом наблюдается единственная слабая линия с *g*-фактором, равным 1.875 (рис. 4, *c*, кривая 1). Известно, что в In_2O_3 *g*-фактор может быть меньше 2 ($g = 1.997$) [14]. Следует отметить, что интенсивность линии с $g = 1.875$ мало меняется в процессе старения. Так, после двухчасовой

выдержки на воздухе при комнатной температуре ее интенсивность практически не меняется (рис. 4, *c*, кривая 2). Однако при этом в спектре появляется вторая линия с $g = 2.0$ (кривая 3, рис. 4, *a* в сравнении с кривой 1 на том же рис. 4, *a* для состояния образца, насыщенного кислородом). Появление новой линии с $g = 2.0$, которая обычно связывается с наличием оборванных связей [15], сопровождается снижением сопротивления образцов в 4–5 раз (рис. 1, *b*).

После длительной выдержки образцов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ при $T = 295\text{ K}$ на воздухе линия ЭПР-спектра с $g = 2$ становится основной. В то же время остается и линия с $g = 1.875$. Обе линии наблюдаются и при низких температурах, что видно из рис. 4, *b, d*, на котором приведены фрагменты спектра при $T = 3.6\text{ K}$ после хранения образца в течение года.

Близкая по величине *g*-фактора линия с $g = 1.88$ (у нас $g = 1.875$), не связанная с элементами переходной группы, была обнаружена в работе [16] при изучении спектра ЭПР кристаллов $\text{KCl} : \text{AgCl} (2\text{--}3\text{ mol.}\%)$, приписываемая авторами [16] мелким делокализованным электронным

центрам. Учитывая, что характеристики мелких центров, относящихся обычно к водородоподобным примесям, не зависят от природы материала, следует полагать, что в нашем случае сигнал с $g = 1.875$ может быть связан с мелкими донорами, создаваемыми вакансиями кислорода в кластерах R -фазы.

2.3. Электрическая проводимость

Как было показано при анализе рентгеновской дифракции, структура образцов является сильно неоднородной. Основная матрица In_2O_3 , легированная стронцием, имеет поликристаллическую структуру. Между зернами находятся межкристаллитные квазидвумерные прослойки R -фазы. С точки зрения влияния на электрические свойства образцов эти прослойки играют двойную роль. С одной стороны, они непосредственно участвуют в формировании межкристаллитных потенциальных барьеров, обычно лимитирующих перенос носителей заряда в поликристаллических полупроводниках, и, с другой стороны, при достаточном количестве кластеров R -фазы они могут служить средой для перемещения носителей заряда по границам зерен. Поэтому в общем случае в соответствии с теорией эффективной среды электропроводность образцов определяется суммой двух слагаемых: $\sigma = \sigma_B + \sigma_H$, где σ_B — проводимость с участием межкристаллитных барьеров и σ_H — проводимость по границам зерен. Если межкристаллитная кластерная сетка не сплошная, то σ_H представляет собой прыжковую проводимость с участием локализованных состояний R -фазы. В обычных поликристаллических материалах плотность поверхностных состояний на границах зерен ($N_S \approx 1/D$) существенна лишь при размерах зерна $D < 10^{-6}$ см, и в этом случае прыжковая проводимость σ_H может давать заметный вклад в полную проводимость, но только при достаточно низких температурах [17]. Если же $D > 10^{-6}$ см, то определяющее влияние на электрические свойства оказывает система межкристаллитных потенциальных барьеров.

В нашем случае вклад σ_B и σ_H в проводимость образцов оказывается иным. Это связано с тем, что толщина межзеренных границ определяется толщиной кластеров R -фазы (~ 50 Å) и представляет собой существенно более емкий резервуар для локализованных состояний по сравнению с „чистыми“ границами, например, в нелегированном In_2O_3 . Кроме того, для образования эффективного барьера на межкристаллитных границах необходимы свободные носители заряда (электроны или дырки) внутри зерен. Толщина слоя пространственного заряда $h \approx 1/\sqrt{n_0 \cdot p_0}$ (где n_0 и p_0 — концентрация электронов и дырок) должна быть меньше длины туннелирования, что выполняется при умеренном легировании донорными или акцепторными примесями. Такая ситуация реализуется в чистом In_2O_3 , в котором роль донорных примесей играют вакансии кислорода. В исследуемых образцах, содержащих 10% стронция, это не так. В процессе приготовления образцов при

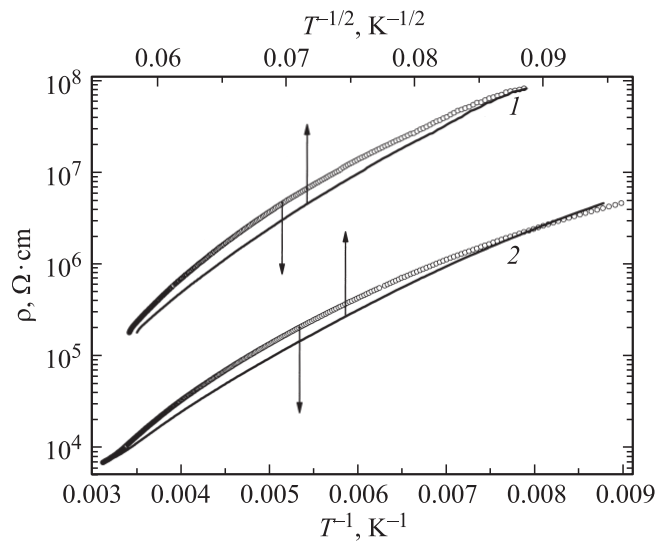


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления высокоомного (1) и низкоомного (2) образцов в двух координатах: $\ln \rho \rightarrow T^{-1}$ и $\ln \rho \rightarrow T^{-1/2}$.

высокой температуре (1200°C) стронций, являясь примесью замещения, насыщает зерна In_2O_3 до предела растворимости и создает в них глубокие акцепторные состояния. В результате имеем зерна из сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала [18] и очень высоким удельным сопротивлением (сопоставимым с удельным сопротивлением In_2O_3 при собственной проводимости), т.е. заведомо выше $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 300$ К. При этом в зернах практически отсутствуют свободные носители заряда, и наличие границ зерен не может качественно изменить потенциальный рельеф исследуемых образцов. Экспоненциальная зависимость сопротивления от температуры будет определяться энергией активации, связанной с забросом электронов на край подвижности [18]. Однако стандартные зависимости $\rho(T)$ в общепринятых для активационной проводимости координат $\ln \rho \rightarrow 1/T$ (рис. 5) показывают, что для высокоомного и низкоомного состояний образца кривые $\rho(1/T)$ характеризуются локальной энергией активации (δE), традиционной определяемой как $\partial \ln \rho / \partial (1/k_B T) = \delta E$ и убывающей с понижением температуры. Наблюдающуюся зависимость $\delta E = f(T)$ можно было бы объяснить перестройкой потенциального рельефа с изменением температуры [19–21], однако в данном случае для такой гипотезы нет оснований. Как правило, убывающая с понижением температуры локальная энергия активации характеризует какие-то разновидности туннельной проводимости с участием локальных центров или проводящих гранул.

Поскольку величина сопротивления образцов является надежной характеристикой их структурного состояния, то логично связать изменения сопротивления (рис. 1) с концентрацией обогащенных стронцием кластеров. С увеличением концентрации обособленных от

матрицы кластеров R -фазы сопротивление образцов всегда понижается. Из этого следует, что межкристаллитная кластерная сетка имеет существенно более высокую электропроводность по сравнению с объемом кристаллитов. При наличии двух сред с сильно различающимися величинами проводимости образцы могут быть подобны классическим гранулированным средам. В этом случае при туннелировании электронов между проводящими кластерами R -фазы, распределенными в диэлектрической матрице, температурная зависимость удельного сопротивления имеет вид $\rho \approx \exp(T_0/T)^{1/2}$ [22]. В то же время из представленных на рис. 5 кривых $\ln \rho \rightarrow T^{-1/2}$ видно, что качественно они мало отличаются от зависимостей $\ln \rho \rightarrow T^{-1}$.

Как показал последующий анализ результатов, причина заключается в следующем. Свойственная гранулированным системам зависимость $\rho \approx \exp(T^{-1/2})$ предполагает наличие у кластеров металлической проводимости [22]. Однако аппроксимация зависимости [23] $\rho = \rho_0 \exp[(C_R)^{-1/3} - 1]$ к значению $C_R = 1$, где C_R — концентрация R -фазы, показала, что удельное сопротивление R -фазы, $\rho_{293} = 40\text{--}60 \Omega \cdot \text{cm}$, существенно ниже удельного сопротивления матрицы. Эти оценки согласуются с поведением удельного сопротивления образцов, отожженных в атмосфере кислорода при $T_a = 450^\circ\text{C}$ (рис. 1, b). Таким образом, кластеры R -фазы во всех случаях остаются в диэлектрическом состоянии, а их электропроводность на 4–5 порядков ниже минимума металлической проводимости.

Кроме механизма, свойственного гранулированным системам, для описания проводимости сильно неоднородных сред имеется альтернативная модель [24], также связанная с туннелированием электронов между низкоомными включениями (каплями) в диэлектрической матрице, в соответствии с которой температурная зависимость удельного сопротивления неоднородных металлооксидов в неметаллическом состоянии и при достаточно высоких температурах имеет вид

$$\rho = \frac{k_B T \exp(A/2k_B T)}{128\pi e^2 \omega_0 l^5 k n^2}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, ω_0 — частота, соответствующая характерной энергии электрона в капле, l — характерная длина туннелирования, k — концентрация электронов в капле, n — концентрация капель и $A/2$ — половина энергии кулоновского отталкивания при туннельных переходах электронов между низкоомными кластерами (каплями).

На рис. 6 построены зависимости $\rho(T)$, которые формально хорошо согласуются с формулой (1). Температурные зависимости локальной энергии активации, $\delta E \approx T$ (рис. 7), также соответствуют рассматриваемой модели. Величина δE в 6–8 раз превышает тепловую энергию электронов $k_B T$. Однако для наших образцов не выполняется одно из существенных ограничений теории [24], согласно которому $A > k_B T$. В нашем эксперименте $0.0095 < k_B T < 0.027 \text{ eV}$, и при

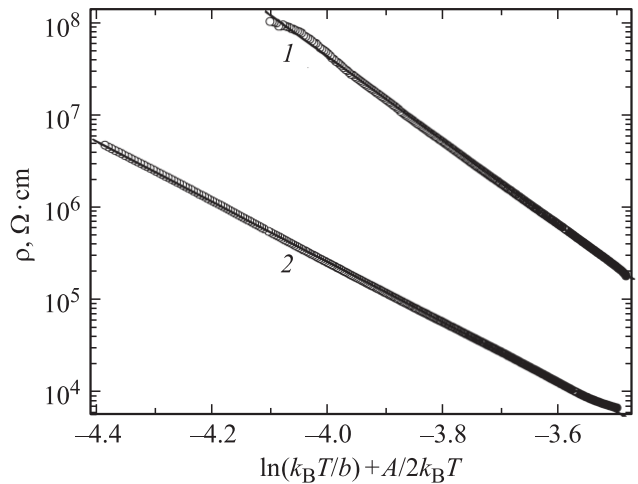


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления высокоомного (прямая 1, $A = 0.01 \text{ eV}$) и низкоомного (прямая 2, $A = 0.005 \text{ eV}$) образцов; $b = 1 \text{ eV}$ — размерный коэффициент. Данные построены в координатах, соответствующих выражению (1).

$A = 0.01 \text{ eV}$ (для высокоомного состояния (1) на рис. 6) и $a = 0.005 \text{ eV}$ (для низкоомного состояния (2) на рис. 6) условие $A > k_B T$ не выполняется. При размерах кластеров $d = 130\text{--}160 \text{ \AA}$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon = 10$ получаем значение кулоновской энергии $A \approx e^2/\epsilon d \approx 0.018 \text{ eV}$, т.е. в 16–17 раз меньше по сравнению со значением $A = 0.3\text{--}0.31 \text{ eV}$ в работе [24]. Кроме того, теория [24] предполагает наличие металлической проводимости у кластеров, между которыми осуществляется туннелирование. В нашем случае это условие также не выполняется, поскольку, как было показано выше, удельная электропроводность R -фазы, $\sigma_{293} \sim 2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, на 4 порядка меньше возможного минимума металлической проводимости.

В то же время для полупроводников и диэлектриков хорошо известен механизм электропроводности, связанный с прыжками поляронов малого радиуса [25], который успешно используется для обработки экспериментальных данных металлооксидов [26–29]. Если предполагать, что энергия активации для прыжка не зависит от температуры (постоянная длина прыжка), то в соответствии с теорией [25] вид температурной зависимости сопротивления подобен формуле (1)

$$\rho = BT \exp(\epsilon_p/k_B T), \quad (2)$$

где ϵ_p — энергия, необходимая для прыжка полярона. Эта интерпретация нам представляется более правдоподобной, особенно если учесть, что имеем дело с окислами металлов, у которых велика доля ионной составляющей межатомной связи, и поэтому поляронный механизм электропроводности весьма вероятен. Прыжки у поляронов с постоянной длиной прыжка в этом случае осуществляются с участием локализованных состояний, связанных с R -фазой. Фактически при замене

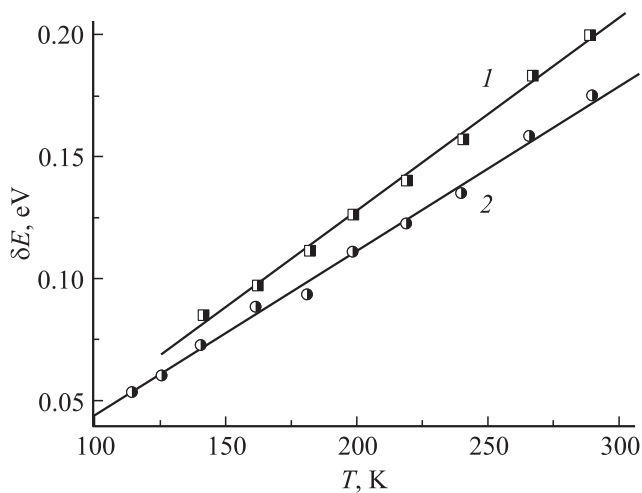


Рис. 7. Температурные зависимости локальной энергии активации высокоомного (1) и низкоомного (2) образцов.

формулы (1) формулой (2) заменяем туннельные переходы электронов между металлическими кластерами на туннельные переходы между отдельными центрами, принадлежащими кластерам неметаллической R -фазы и ответственными за сигнал ЭПР (рис. 4). Увеличение концентрации электрически активных центров с ростом концентрации обособленных кластеров R -фазы приводит к переходу образцов из высокоомного состояния в низкоомное и к уменьшению локальной энергии активации во всем исследуемом диапазоне температур (рис. 7).

3. Обсуждение результатов

В настоящей работе авторы показали, что основные изменения электрических свойств керамических образцов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ обусловлены обратимыми процессами формирования и обособления кластеров R -фазы в межкристаллитных границах с восстановлением когерентной связи кластеров с матрицей при отжиге в кислороде. В исследуемом материале сосуществуют два разновалентных оксида, поэтому важную роль играют их физико-химические особенности. Энергия связи молекулы численно равна энергии, выделившейся при образовании молекулы (kJ/mol). Образованию ковалентной связи отвечают состояния молекул металл-кислород с энергиями связи, равными 925.9 kJ/mol для In_2O_3 и 590.4 kJ/mol для SrO [30]. Исходя из этого приходим к выводу, что структура SrO более подвижная и легче перестраивается.

Вхождение стронция в In_2O_3 превращает основную матрицу в сильно легированный и сильно компенсированный полупроводник с крупномасштабными флуктуациями потенциала и очень высоким удельным сопротивлением. В связи с этим электрические свойства керамики $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ определяются состоянием более проводящей межкристаллитной кластерной сетки на основе R -фазы. Основная причина изменения электропровод-

ности образцов обусловлена изменением концентрации обособленных кластеров R -фазы с большим количеством оборванных связей. Чувствительность образцов к концентрации кислорода в этом случае определяется наличием кислородных атомов (O^*), связанных одновременно как с кластером SrO, так и с матричной фазой In_2O_3 типа $\text{O-In-O}^*\text{-Sr-O}$. Очевидно, что атомы O^* обладают наименьшей энергией связи в структуре материала по сравнению с другими атомами кислорода. Поскольку связь Sr-O является менее прочной, чем In-O, то в критических условиях (например, связанных с ростом упругих напряжений при снижении температуры после высокотемпературного отжига в кислороде) у атомов O^* сохраняется связь с матричной In_2O_3 -фазой, обрываясь на кластерной SrO-фазе. Благодаря распаду локально пересыщенного твердого раствора, как следует из рис. 2 и 3, в межкристаллитных границах матричной фазы формируется связанная система кластеров R -фазы на основе оксида SrO (кластерная сетка).

Вакансии кислорода, определяющие электрические свойства образцов, непосредственно связаны с кластерами обогащенной стронцием R -фазы и становятся электрически активными в процессе обособления кластеров. Концентрация кислородных вакансий (в кластерах обогащенной стронцием R -фазы), определяющая величину сопротивления образцов, зависит от диффузии кислорода по межкристаллитным границам. Любой акт диффузии описывается уравнением диффузии, в котором средний квадрат смещения атомов пропорционален времени $\bar{L}^2 \approx Dt$. Это соотношение, полученное Эйнштейном, справедливо для любых процессов диффузии, и именно с этим связано наличие шкалы $t^{1/2}$ по оси абсцисс на рис. 1. Под влиянием диффузии кислорода кластерная сетка перестраивается, и при этом изменяется концентрация оборванных связей, что проявляется в ЭПР-спектрах (рис. 4).

Поскольку поведение электропроводности образцов связано с изменением концентрации вакансий кислорода, то с учетом энергий молекулярных связей очевидно, что образование вакансий происходит преимущественно в кластерах R -фазы. При этом разрыв когерентных связей кластеров с матрицей и обособление их сопровождаются одновременным увеличением концентрации электрически активных центров, роль которых играют вакансии кислорода. Удельная электропроводность кластеров R -фазы ($\sigma \approx 0.003 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) существенно меньше минимума металлической проводимости ($\sigma_{\text{min}} \approx 200\text{--}300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [9]), поэтому межкристаллитная кластерная сетка остается в диэлектрическом состоянии. Исследуемые образцы представляют собой сильно неоднородные среды, в которых практически отсутствуют свободные носители заряда, и механизм электропроводности, свойственный гранулированным средам ($\ln \rho \propto T^{-1/2}$), не работает (рис. 5). Главное влияние на электрические свойства образцов оказывает R -фаза в виде кластерной сетки с существенно более высокой по сравнению с матрицей электропроводностью. Основная

матрица, не участвуя непосредственно в переносе заряда, из-за высокого сопротивления играет важнейшую роль в формировании R -фазы и происходящих в ней структурных превращений. Кластерная сетка R -фазы представляет собой основной путь движения носителей заряда и шунтирует высокоомную матрицу. Движение носителей заряда реализуется с участием локализованных состояний R -фазы, концентрация которой достаточно высока. Наиболее вероятен механизм переноса заряда с участием прыжков поляронов малого радиуса с постоянной длиной прыжка (рис. 6).

Заключение

1. В поликристаллических образцах $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, насыщенных кислородом в процессе отжига ($T_a \geq 300^\circ\text{C}$), выявлена метастабильная гексагональная R -фаза в виде кластеров мезоскопического масштаба ($D = 60\text{--}80 \text{ \AA}$), образовавшихся на основе обогащенных стронцием приграничных областей основной кубической структуры при сохранении когерентной связи кластеров с матрицей.

2. Показано, что при релаксации структуры ($T < 300^\circ\text{C}$) после отжига под действием упругих напряжений в результате снижения температуры происходит разрыв связей в цепочке $\text{-Sr-O}^*\text{-In-}$ между стронцием и кислородом с образованием кислородной вакансии в R -фазе. Избыточный кислород при этом выходит по межкристаллитным границам из образца. Нарушается когерентная связь обогащенных стронцием кластеров с матрицей на основе оксида индия, и кластеры обособляются в виде наноразмерных атомных группировок R -фазы в межкристаллитных границах.

3. Учитывая закономерности поведения структуры, электрической проводимости и спектров ЭПР-образцов, делаем вывод о проявлении в керамике $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ обратимого фазового перехода второго рода типа локальная гетерогенность \leftrightarrow локальная гетерофазность, происходящего с участием кислорода при $T = 300^\circ\text{C}$. Локальная гетерогенность в виде адсорбционного повышения концентрации стронция в межкристаллитных областях при максимальном насыщении ионных связей кислородом создается высокотемпературным отжигом. Это метастабильное состояние характеризуется g -фактором, равным $g = 1.875$, и высоким значением удельного электросопротивления, $\rho \approx 10^6 \Omega \cdot \text{см}$. Локальная гетерофазность формируется при низкотемпературном нагреве ($T_a < 300^\circ\text{C}$) или старении при комнатной температуре и осуществляется в результате обособления от матрицы обогащенных стронцием кластеров гексагональной R -фазы размером $D = 60\text{--}180 \text{ \AA}$. Образующаяся межкристаллитная кластерная сетка в кристаллической матрице оксида индия характеризуется новым стабильным состоянием с $g = 2$ при сохранении состояния с $g = 1.875$, представляя собой основной путь движения поляронов малого радиуса и приводя к снижению удельного сопротивления образцов до $\rho \approx 10^2 \Omega \cdot \text{см}$.

Один из авторов (А.В. Глот) признателен DAAD Foundation (Германия) за поддержку работы, что позволило впервые синтезировать $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ -керамику и выявить неомические эффекты в этих материалах.

Список литературы

- [1] Belyaev A.P., Rubets V.P., Kalinkin I.P. // Thin Sol. Films. 1995. Vol. 256. N 1–2. P. 23–30.
- [2] Dawar A.L., Joshi J.C. // J. Matter. Sci. 1984. Vol. 19. P. 1–23.
- [3] Глот А.В., Бондарчук А.Н. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 637–640.
- [4] Glot A., Behr G., Werner J. // Key Eng. Mater. 2002. Vol. 206–213. P. 1441–1444.
- [5] Bondarchuk A., Glot A., Behr G., Werner J. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2007. Vol. 39. N 3. P. 211–217.
- [6] Glot A.B., Mazurik S.V., Jones B.J., Bondarchuk A.N., Bulpett R., Verma N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. P. 539–544.
- [7] Николаенко Ю.М., Кузовлев Ю.Е., Медведев Ю.В., Мезин Н.И., Бондарчук А.Н., Глот А.В. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 11. С. 2111–2117.
- [8] Korobov V., Scapira Y., Ber B., Faleev K., Zushinsky D. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 4. P. 2264–2269.
- [9] Момт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 663 с.
- [10] Старостин Н.В., Феофилов П.П. // УФН. 1969. Т. 97. Вып. 4. С. 621–655.
- [11] Chu D., Zeng Y., Jiang D., Ren Z., Ren W., Wang J., Zhang T. // J. Mat. Res. 2008. Vol. 23. N 10. P. 2597–2601.
- [12] Singhal A., Achary S.N., Manjanna J., Jayakumar O.D., Kadam R.M., Tyagi A.K. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. N 9. P. 3600–3606.
- [13] Meng X., Tang L., Li J. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. N 41. P. 17 569–17 573.
- [14] Zhu Y., Chen Y. // J. Sol. Stat. Chem. 2012. Vol. 186. P. 182–188.
- [15] Abraham A., Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford: Clarendon Press, 1970.
- [16] Баранов П.Г., Романов Н.Г., Храмов В.А., Бадалян А.Г., Бабуц Р.А. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 12. С. 2166–2170.
- [17] Браташевский Ю.А., Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 3. С. 723–729.
- [18] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [19] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 1(7). С. 276–298.
- [20] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Szymczak R., Lewandowski S.J. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. № 1. С. 150–167.
- [21] Okunev V.D., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Gierłowski P. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N 1. P. 014 404.
- [22] Мейлихов Е.З. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. Вып. 4. С. 1484–1496.
- [23] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., D'yachenko T.A., Plehov A.L., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Lewandowski S.J. // Phys. Lett. A. 2005. Vol. 346. P. 232–242.
- [24] Кугель К.И., Рахманов А.Л., Сбойчаков А.О., Каган М.Ю., Бродский И.Б., Клапцов А.В. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. Вып. 3. С. 648–658.
- [25] Emin D., Holstein T. // Ann. Phys. (N Y) 1969. Vol. 53. P. 439.

- [26] *Ziese M., Srinitiwawong C.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 11 519.
- [27] *Jakov G., Westerburg W., Martin F., Adrian H.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 14 966.
- [28] *Нейфельд Э.А., Архипов В.Е., Тумалевич Н.А., Муковский Я.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. Вып. 11. С. 630–632.
- [29] *Worledge D.C., Mievilte L., Geballe T.H.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. N 24. P. 15 267–15 271.
- [30] *Schroter Von W., Lauten-Schloger K.-H., Bibrack H., Schnabel A.* // Chemie. Leipzig: Veb Fachbuchverlag. 1989. // Химия. Справочник. Пер. на рус. М.: Химия, 1989. С. 115.