

**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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Хохлов Дмитрий Ремович

доктор физико-математических наук
Рябова Людмила Ивановна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Багаев Виктор Сергеевич

кандидат химических наук, доцент
Васильев Роман Борисович

Ведущая организация:

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт редкоземельных металлов
“ГИРЕДМЕТ”

Защита состоится “17” февраля 2011 года в 16.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.35, конференц-зал Центра коллективного пользования физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан “__” января 2011 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 501.001.70

доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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, применяется как в прикладных, так и в фундаментальных исследованиях. Эффективность этого метода обусловлена, в том числе, тем, что большинство синтезируемых функциональных материалов являются керамиками или поликристаллами. 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. Модуляция зонного рельефа как результат искривления зон на границах сред в ряде случаев приводит к формированию дрейфовых и рекомбинационных барьеров. 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, определяемый

дрейфовым барьером. Использование метода импеданс-спектроскопии дает возможность получить дополнительную информацию об электрофизических свойствах поликристалла, качественно и количественно описать вклады в его проводимость от объема зерна, его поверхности и межкристаллитной границы [1].

В настоящей работе методом импедансной спектроскопии были исследованы различные полупроводниковые структуры. В частности, были выбраны оксидные керамики: 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, 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 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 $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$, перспективного материала инфракрасной оптоэлектроники. Ранее в теллуриде свинца-германия, легированном галлием, наблюдались низкотемпературные диэлектрические аномалии [2], природа которых осталась до конца не понятой. На этом примере показано, что применение метода импеданс-спектроскопии позволяет получить интересную дополнительную информацию о характере проводимости в легированных полупроводниках и о возможных процессах перезарядки в системе примесных центров.

Целью работы было определение механизмов транспорта в полупроводниковых структурах с применением метода импедансной спектроскопии; установление вкладов в проводимость образцов от различных элементов их микроструктуры.

Задачи работы включали изучение 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 постоянных и переменных электрических полях, изучение электронного транспорта в полупроводниковом клатрате $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$), а также изучение низкотемпературных

диэлектрических свойств монокристаллов $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ с применением импедансной спектроскопии.

Научная новизна работы и положения, выносимые на защиту:

1. Определены механизмы транспорта в керамике на основе новых сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,6$. Показано, что в области низких температур наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. С повышением температуры механизм проводимости качественно изменяется. Высокотемпературный перенос носителей заряда описан в рамках модели поляронов. Установлена взаимосвязь между химическим составом, искажением кристаллической решетки и величиной энергии активации полярона.
2. Обнаружено, что емкость полупроводниковых клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) характеризуется сильной частотной зависимостью. Проявление дополнительного низкочастотного вклада в измеряемую емкость при низких температурах может быть обусловлено поликристаллической структурой образцов.
3. Установлено, что низкотемпературные диэлектрические аномалии в твердом растворе $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ связаны с вкладом примесной подсистемы в емкость. Резкое возрастание проводимости при понижении температуры в области $T < 100 \text{ K}$ может быть обусловлено повышением концентрации донорных центров галлия в зарядовом состоянии $+3$ и ростом концентрации электронов.

Научная и практическая ценность работы

Научная ценность диссертации заключается в том, что представленные в данной работе результаты характеризуют транспортные свойства новых материалов с учетом их реальной микроструктуры. Продемонстрирована эффективность метода импедансной спектроскопии при исследовании электрофизических свойств как объектов с выраженной микроструктурой, так и монокристаллов легированных полупроводников. Совокупность данных о транспорте носителей заряда, особенностях структуры и взаимосвязи между

ними необходима для оптимизации параметров и условий синтеза полупроводниковых структур.

Апробация результатов работы

Результаты, полученные в настоящей работе, докладывались на VII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2005), XVI Уральской международной зимней школе по физике полупроводников (Екатеринбург, Россия, 2006), 34-ом совещании по физике низких температур (Ростов-на-Дону, Россия, 2006), XI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2009), XVIII Уральской международной зимней школе по физике полупроводников (Екатеринбург, Россия, 2010), Международной конференции Material Research Society Spring Meeting (Сан-Франциско, США, 2010), XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, Россия, 2010), 7-ой Международной конференции по неорганическим материалам (Биарриц, Франция, 2010), а также на семинарах кафедры общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи и 11 тезисов докладов в трудах конференций.

Личный вклад автора в диссертационную работу

Экспериментальные данные по исследованию транспортных свойств полупроводниковых структур, представленные в диссертации, получены автором лично. Анализ и систематизация результатов эксперимента выполнены автором лично.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, включает список цитируемой литературы из 107 ссылок. Объем диссертации составляет 111 страниц, включая 57 рисунков и 1 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы и выбор объектов, названы задачи исследования, кратко изложено содержание работы по главам.

В первой главе кратко представлены теоретические аспекты метода импеданс-спектроскопии, обсуждается применение приближения эквивалентных схем и возможности его использования для исследования диэлектрических свойств полупроводников, рассмотрено влияние эффекта Максвелла-Вагнера на измеряемую емкость.

Метод импедансной спектроскопии с точки зрения эксперимента заключается в измерении частотных зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса. При анализе экспериментальных результатов частотные зависимости Z' и Z'' аппроксимируют расчетными значениями импеданса модельной электрической цепи (приближение эквивалентных схем). Наглядным представлением экспериментальных данных служит зависимость $Z''(Z')$, называемая спектром, или годографом импеданса. Для гомогенного образца с низкоомными контактами годограф импеданса часто имеет вид полуокружности диаметром R с центром на оси Z' , проходящей через начало координат, и соответствует параллельному RC -контур. Элементы эквивалентной схемы R и C можно напрямую соотнести с сопротивлением и емкостью образца. В более сложных случаях, когда интерпретация экспериментального годографа неоднозначна, выбор эквивалентной схемы иногда оказывается возможным при наличии определенных физических предпосылок, например, информации о микроструктуре объекта. В частности, в случае поликристалла важно иметь в виду возможные вклады в проводимость от объема зерна Z_b и межкристаллитной границы Z_{gb} , каждый из которых 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. Часто два контура в спектре импеданса поликристалла не разрешаются. В условиях отсутствия прямого экспериментального указания на наличие двух контуров может оказаться целесообразным в качестве аппроксимирующей эквивалентной схемы выбрать наиболее простую: единичный RC -контур с параметрами R и C , зависящими от частоты.

В неоднородных структурах часто наблюдаются аномально высокие значения емкости C , уменьшающиеся с повышением частоты. При частотах ниже 10^{12} Гц подобные явления не могут быть обусловлены ни одним из трех известных типов решеточной поляризации. Подобные диэлектрические аномалии связывают с эффектом Максвелла-Вагнера и объясняют формированием обедненных носителями заряда слоев на границе сред с различной проводимостью. Наличие распределенной емкости не позволяет интерпретировать экспериментальные значения C как характеристику материала и не допускает использования простейших формул для корректного расчета его диэлектрической проницаемости [3]. В случае поликристаллов эффекты подобного типа могут проявляться вследствие процессов поляризации в межкристаллитной области. Привести к огромным экспериментальным значениям C может также возникновение барьерной емкости на контакте. Во избежание ошибок в определении диэлектрической проницаемости исследуемых материалов важно учесть возможный вклад контакта в результат измерения проводимости, проанализировав данные полученные для различных контактных конфигураций и геометрических параметров исследуемого образца.

Во второй главе рассказано о реализации различных экспериментальных методик, описаны экспериментальные установки и измерительные камеры, с помощью которых были получены приведенные в работе результаты,

обсуждаются вопросы, связанные с проверкой возможного влияния контактов на экспериментальные данные.

Измерение проводимости в переменных полях проведены на установке на базе измерителя QuadTech 1920 Precision LCR Meter в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц и интервале температур от 4,2 К до 300 К. Высокотемпературные импеданс-спектры получены на установке на базе измерителя Novocontrol Alfa-A Analyzer в диапазоне частот 0,1 Гц – 1 МГц в температурном интервале 300 К – 1273 К.

Температурные зависимости сопротивления и вольт-амперные характеристики на постоянном токе измерялись на стандартных автоматизированных установках с применением как двух-, так и четырехконтактной (с токовыми и потенциальными контактами) схемы.

Поскольку измерения импеданса проводилось преимущественно двухконтактным методом, то в каждом случае влияние контакта на результат измерений тщательно проверялось, и выбирались условия, в которых контактное сопротивление мало. В данной главе в качестве примера проанализированы экспериментальные спектры импеданса образцов сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-8}$ ($0 \leq x \leq 8$), полученные в результате измерений с контактами, нанесенными в различной геометрической конфигурации и изготовленными из разного материала.

В третьей главе представлены основные результаты, полученные для ряда полупроводниковых структур: керамических образцов твердого электролита $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$, 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 $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$. Разнообразие выбранных объектов позволяет продемонстрировать эффективность импеданс-спектроскопии как при исследовании образцов, в которых микроструктура может влиять на транспорт носителей, так и при изучении монокристаллических полупроводников, в которых, однако, может оказаться существенной роль примесной подсистемы. Некоторые 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).

Проводимость по объему зерна и межкристаллитной границе в керамике на основе $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$. Диоксид циркония является хорошо изученным диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 5 эВ и, благодаря высокой ионной проводимости, применяется для создания мембран газовых сенсоров. Кубическая структура флюорита, которой обладает диоксид циркония при высоких температурах, является нестабильной при $T < 2570$ К. Стабилизировать кубическую фазу можно путем допирования диоксида циркония, например, оксидом иттрия. При этом происходит повышение кислород-ионной проводимости за счет увеличения числа анионных вакансий. Несмотря на то, что свойства как нестабилизированного, так и стабилизированного диоксида циркония хорошо изучены, характеристика синтезированных образцов для конкретных прикладных задач и оптимизация их параметров является актуальной проблемой.

В данной работе проводились исследования методом импеданс-спектроскопии керамических образцов твердого электролита $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ как элементов для изготовления структур с несущим слоем на его основе для потенциального применения в твердо-оксидных топливных элементах [4]. Синтез образцов был проведен прессованием и последующим отжигом порошка $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ при температуре 1500°C в течение 12 часов. На полученные дисковые образцы наносились контакты на основе платиновой пасты методом трафаретной печати. Изготовление и характеристика структуры образцов, а также нанесение контактов было проведено на Химическом факультете МГУ.

Годографы импеданса (рис. 1), измеренные при температуре ниже 750 К, свидетельствуют о присутствии нескольких вкладов в проводимость, соответствующих транспорту в объеме зерна, по межкристаллитной границе, а также диффузионному переносу, по-видимому, связанному с движением ионов

кислорода в градиенте концентрации вблизи границы твердого электролита и электрода. Увеличение скорости диффузионных процессов при повышении

температуры приводит к тому, что при $T > \sim 750$ К регистрируемый фрагмент годографа может быть полностью ассоциирован с процессами на границе твердый электролит-контакт. Величина смещения импеданс-спектров по оси Z' при $T > 700$ К соответствует омическому сопротив-

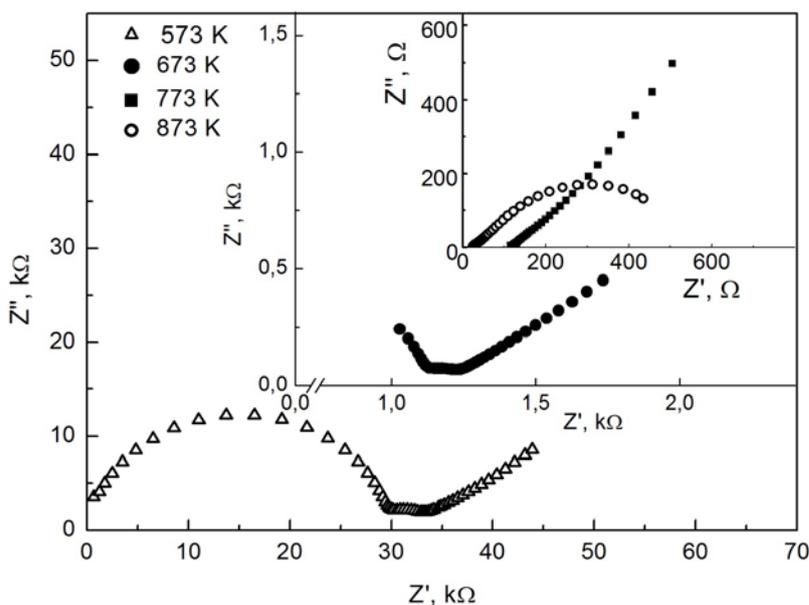


Рис. 1. Годографы импеданса образца $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ при различных температурах.

лению твердого электролита R_{YSZ} . Как для величины R_{YSZ} , так и для сопротивления интерфейса характерна активационная температурная зависимость при $T > 1000$ К. На примере представленных результатов демонстрируется эффективность импеданс-спектроскопии для определения вкладов элементов микроструктуры в полную проводимость.

Проводимость поликристаллических полупроводниковых клатратов $Sn_{24}P_{19.3}I_xBr_{8-x}$, $0 \leq x \leq 8$ в переменных электрических полях. Кристаллическая структура $Sn_{24}P_{19.3}Br_xI_{8-x}$ классифицируется как клатрат-I [5]. Атомы олова и фосфора формируют трехмерный каркас, составленный из додекаэдров и четырнадцатигранных тетракайдекаэдров (рис. 2). Часть позиций фосфора занимают вакансии. В полостях каркаса расположены гостевые атомы галогенов, которые стабилизируют структуру. Благодаря особенностям кристаллической структуры, допускающей независимую оптимизацию теплопроводящих и электропроводящих свойств, данное соединение рассматривается как перспективный термоэлектрический материал. Расчеты зонной структуры клатрата $Sn_{24}P_{19.3}I_xBr_{8-x}$ методами квантовой химии позволяют классифицировать соединение как узкощелевой полупроводник с

шириной запрещенной зоны от 20 мэВ [5]. Структура энергетического спектра определяется составом и свойствами каркаса, однако внедренные гостевые атомы, деформируя полости, могут опосредованно влиять на характеристики энергетического спектра. 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. В связи с этим можно ожидать, что изменение соотношения атомов галогенов может вызвать согласованные изменения в зонном спектре.

Синтез образцов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) был проведен двухстадийным отжигом стехиометрической смеси $\text{Sn}+\text{P}+\text{SnBr}_2+\text{SnI}_4$ с последующим ее прессованием. Для получения компактных керамических образцов использовался метод импульсного плазменного спекания. Синтезированные образцы были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Синтез и характеристика образцов выполнены на Химическом факультете МГУ.

В области температур выше 25 К проводимость образцов имеет активационный характер. Значения энергии активации E_a , рассчитанные с использованием соотношения $\rho \sim \exp(E_a/(kT))$, монотонно возрастают от 18 мэВ до 77 мэВ по мере увеличения содержания брома. 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 характер деформации каркаса. Существенно, однако, то, что синтезированные образцы являются спеченной керамикой, вследствие чего возникает вопрос о влиянии межкристаллитной границы на электрофизические свойства образцов.

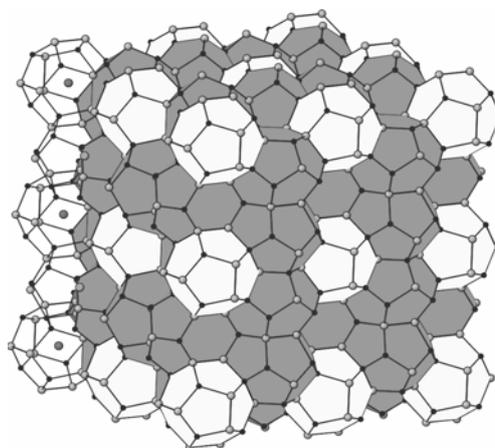


Рис. 2. Кристаллическая структура клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$.

Годографы импеданса, измеренные при $T = 77$ К, имеют вид единичных искаженных дуг и не позволяют разделить возможные вклады в проводимость, обусловленные микроструктурой образца. В условиях отсутствия прямой экспериментальной информации о наличии нескольких контуров эквивалентной схемы в рассматриваемом частотном диапазоне анализ полученных данных был проведен в рамках предположения о частотной зависимости параметров параллельного RC -

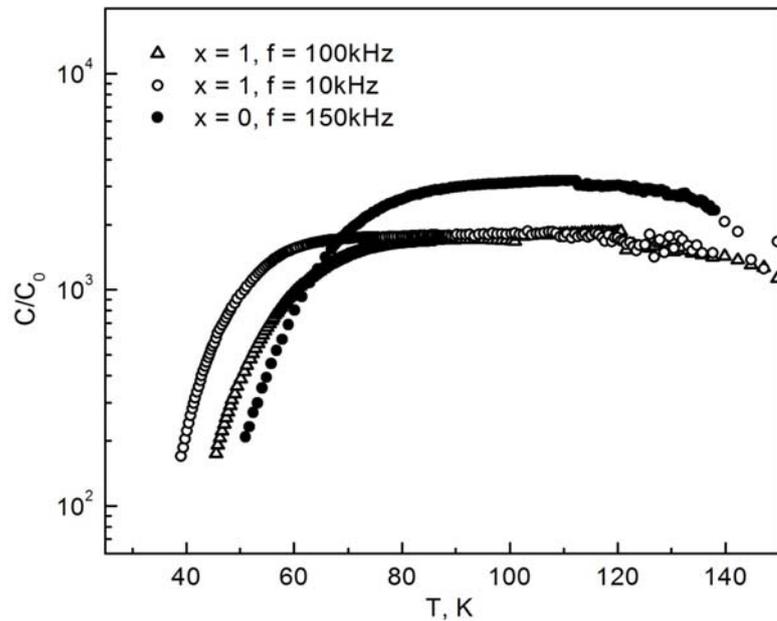


Рис. 3. Температурные зависимости приведенной емкости клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ ($x = 0, 1$).

контура. На частотных зависимостях рассчитанной приведенной емкости C/C_0 , где $C_0 = \epsilon_0 S/d$ – геометрическая емкость образца с площадью контактных площадок S и расстоянием между ними d (ϵ_0 – электрическая постоянная) наблюдается постоянное и достаточно высокое значение C/C_0 в области низких частот. При $f > 10^5$ Гц емкость стремительно уменьшается. Проявление значительного дополнительного вклада в низкочастотное значение емкости может быть связано с эффектами типа Максвелла-Вагнера в неоднородных средах и низкочастотной поляризацией, возникающих вследствие ориентационных процессов в диполях, локализованных на межзеренных границах. Расчет параметров эквивалентной схемы во всем измерительном диапазоне температур показал, что температурная зависимость величины R имеет активационный характер, причем соответствующие значения энергии активации близки к величинам E_a , определенным из статических кривых. Температурная зависимость емкости C характеризуется быстрым уменьшением величины C при понижении температуры в области $T < 80$ К (рис. 3). По-видимому, неоднородность электрофизических свойств вследствие роста

сопротивления объемного зерна при уменьшении температуры становится менее существенной, и значение C/C_0 в области низких температур приближается к диэлектрической проницаемости кристаллической решетки.

Вклад примесной подсистемы в комплексную проводимость монокристаллов $Pb_{0.82}Ge_{0.08}Te(Ga)$. Узкощелевые полупроводники на основе теллурида свинца являются одними из базовых материалов инфракрасной оптоэлектроники. 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 170K [6].

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. Примесь галлия в твердом растворе $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 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 $T > T_{max}$ сменяется резким уменьшением величины ρ при понижении температуры в области $T < T_{max}$ [2]. Значение T_{max} коррелирует с составом твердого раствора x [7], но существенно отличается от температуры ферроэлектрического фазового перехода.

Проблема возможного влияния корреляционных процессов в системе кристаллическая решетка – примесные центры на низкотемпературные электрофизические свойства, обсуждалась ранее в рамках анализа

температурных зависимостей емкости, измеренных при фиксированных частотах внешнего электрического поля [2]. Представлялось интересным исследовать поведение электрофизических свойств в условиях непрерывной развертки по частоте в температурной области, где наблюдались низкочастотные диэлектрические аномалии.

Исследованные в данной работе монокристаллы $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ были получены методом Бриджмена в Черновицком отделении института проблем полупроводникового материаловедения. Содержание галлия составляло $\sim 0,5$ атомных процента.

Изучение электрофизических свойств образцов вблизи температуры

$T_{\text{max}} \approx 100 \text{ K}$ в переменных полях показало, что частотные зависимости действительной части импеданса (рис. 4) при $T > 100 \text{ K}$ и $T < 100 \text{ K}$ качественно отличаются. При температурах $77 \text{ K} - 100 \text{ K}$ на частотных зависимостях действительной части импеданса не наблюдается особенностей, величина Z' постепенно уменьшается с увеличением частоты. На кривых, измеренных при температурах выше 100 K , прослеживаются два фрагмента, отвечающие диапазонам $f < 100 \text{ кГц}$ и $f > 100 \text{ кГц}$. Низкочастотная ветвь полностью подобна зависимостям, полученным при $T < 100 \text{ K}$. Для высокочастотного фрагмента характерно более плавное уменьшение величины Z' с частотой. Годографы, полученные при температурах 120 K и 125 K , характеризуются наличием двух протяженных ветвей (рис. 5). При понижении температуры вид спектров импеданса упрощается, и при $T = 77 \text{ K}$ годограф представляет собой единичную дугу.

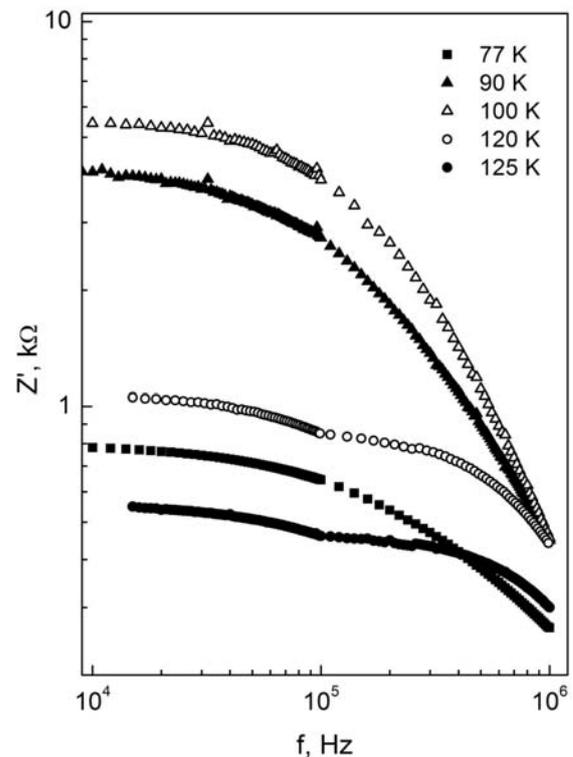


Рис. 4. Частотная зависимость действительной части импеданса образца $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ при различных температурах.

Анализ частотных зависимостей приведенной емкости C_{eff}/C_0 (рис. 6) показал, что при $T > 100$ К величина C_{eff}/C_0 практически не изменяется с частотой и составляет $\sim 1000 - 1500$, что соответствует величине диэлектрической проницаемости ε теллурида свинца-германия. При температурах ниже 100 К параметр C_{eff}/C_0 достаточно велик, существенно зависит от частоты и не может быть интерпретирован как диэлектрическая проницаемость материала. С повышением частоты приведенная емкость стремительно падает, приближаясь к значению ε .

Принимая во внимание полученные результаты, можно считать, что высокочастотный фрагмент спектра импеданса при $T = 120$ К и $T = 125$ К соответствует диэлектрическим свойствам решетки. Вместе с тем, уже, по крайней мере, при температуре 125 К имеет место дополнительный вклад в проводимость, отвечающий низкочастотному контуру спектра импеданса.

При дальнейшем понижении температуры, этот вклад начинает доминировать, и при $T < 100$ К высокочастотная ветвь годографа перестает регистрироваться.

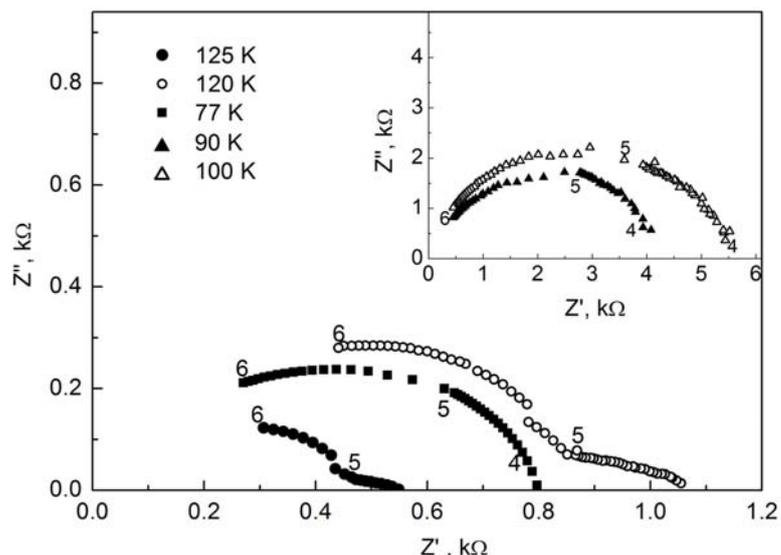


Рис. 5. Годографы импеданса образца $Pb_{0.82}Ge_{0.08}Te(Ga)$ при температурах 77 К – 125 К.

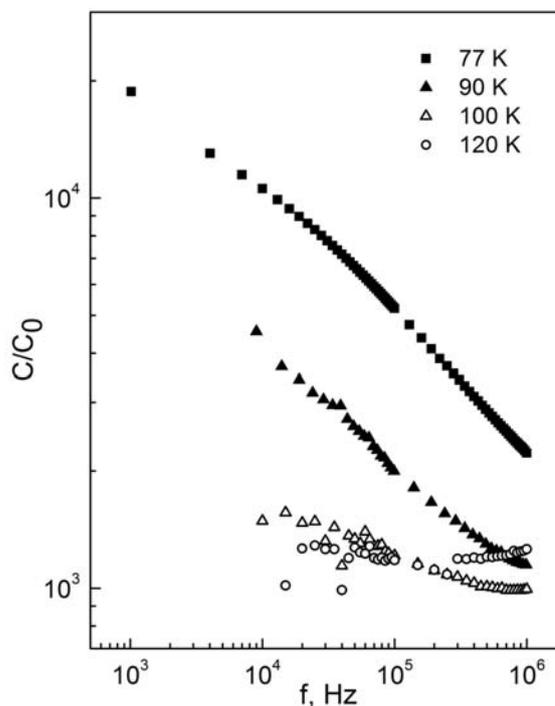


Рис. 6. Частотная зависимость приведенной емкости образца $Pb_{0.82}Ge_{0.08}Te(Ga)$.

Вероятно, при низких температурах в $\text{Pb}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}(\text{Ga})$ существенен вклад примесных состояний в комплексную проводимость. С процессами перезарядки в примесной подсистеме, по-видимому, связаны и аномально высокие значения приведенной емкости. Наблюдаемое при $T < 100 \text{ K}$ уменьшение сопротивления при понижении температуры может быть связано с возрастанием концентрации носителей вследствие увеличения числа неустойчивых донорных состояний Ga^{3+} и ростом концентрации электронов. Не исключено, что предполагаемая перестройка примесных центров приводит к исчезновению эффекта стабилизации уровня Ферми.

В четвертой главе представлены основные результаты исследования электрофизических свойств новых сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.6$. Сложные кислороддефицитные оксиды кобальта со структурой искаженного перовскита характеризуются высокими каталитическими характеристиками, сочетающимися с хорошими проводящими свойствами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов. Недостатком кобальтитов является высокий коэффициент термического расширения (КТР) по сравнению с величиной КТР твердых электролитических мембран (в частности, диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, о котором говорилось в главе 3). Одним из способов целенаправленного изменения термомеханических свойств кобальтитов может быть гетеровалентное катионное замещение. В литературе встречается немало работ, посвященных синтезу и исследованию новых оксидных материалов в рамках данной концепции. Однако детальному изучению электрофизических свойств и их взаимосвязи со структурой и химическим составом синтезированных оксидов часто не уделяется должного внимания.

Синтез исследованных в настоящей работе оксидов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) был проведен твердофазным методом. Смесь исходных компонент SrCO_3 , CaCO_3 , Y_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 отжигали при

температуре 1173К на воздухе в течение 24 часов, после чего полученный порошок прессовали и проводили повторный отжиг при температуре 1573К в течение 48 часов. Однофазность полученных образцов подтверждена результатами рентгенофазового анализа (РФА). Как показали данные рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронной дифракции, образцы при комнатной температуре кристаллизуются в орторомбической перовскитоподобной структуре (структурный тип искажения $GdFeO_3$), причем при увеличении содержания кальция степень искажения структуры увеличивается. С ростом 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 $T = 670K$. Для остальных составов структурный переход не обнаружен. Синтез образцов и характеристика их структуры выполнены на Химическом факультете МГУ.

Электрофизические свойства сложных оксидов были исследованы в интервале температур 4,2 К – 1300 К в статических и переменных электрических полях в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц.

Для всех исследованных образцов наблюдается монотонный рост удельного сопротивления ρ при понижении температуры. 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 поляронной проводимости $\sigma T \sim \exp(E_a/kT)$, где σ – проводимость, $E_a \approx E_p/2$ – энергия активации полярона, E_p – энергия связи полярона, k – постоянная Больцмана (рис. 7). При $T > 670K$ зависимости $\sigma T(10^3/T)$ для всех образцов практически совпадают. При понижении температуры начинает проявляться зависимость сопротивления от содержания кальция x . В интервале температур $300 K < T < 670K$ величина E_p увеличивается от 340 мэВ до 420 мэВ при увеличении x от 0 до 0,6. Для образцов состава $x = 0$,

$x = 0,1$ на температурных зависимостях сопротивления при $T > 670\text{K}$ наблюдается отклонение от соотношения для поляронной проводимости 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. Сопоставление полученных результатов с дан-

ными по структуре 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 сопротивления может быть аппроксимирована законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 8):

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

где T_0 – параметр, зависящий от плотности состояний на уровне Ферми и радиуса локализации носителей. Такой тип транспорта наблюдался в подобных материалах при низких температурах и ранее [8]. На прыжковый механизм

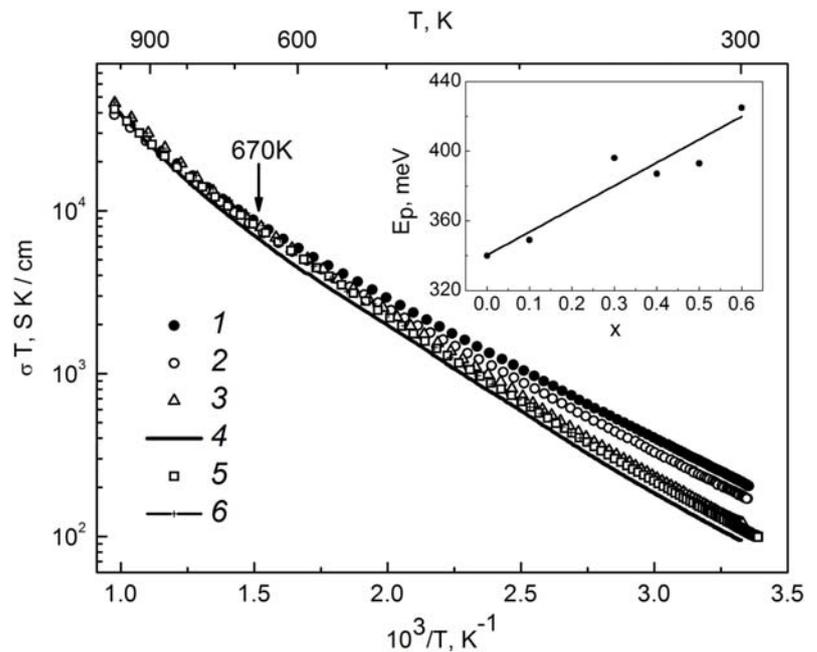


Рис. 7. Зависимость (σT) от обратной температуры для $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$. На вставке представлена зависимость энергии связи полярона от состава x .

переноса указывает и проявляющаяся при понижении температуры частотная зависимость действительной части проводимости, аппроксимированная степенным законом вида $Y' \sim f^s$, где показатель s составляет ~ 0.5 . Низкотемпературные спектры импеданса имеют вид единичных дуг полуокружностей и соответствуют диэлектрическим свойствам оксидов.

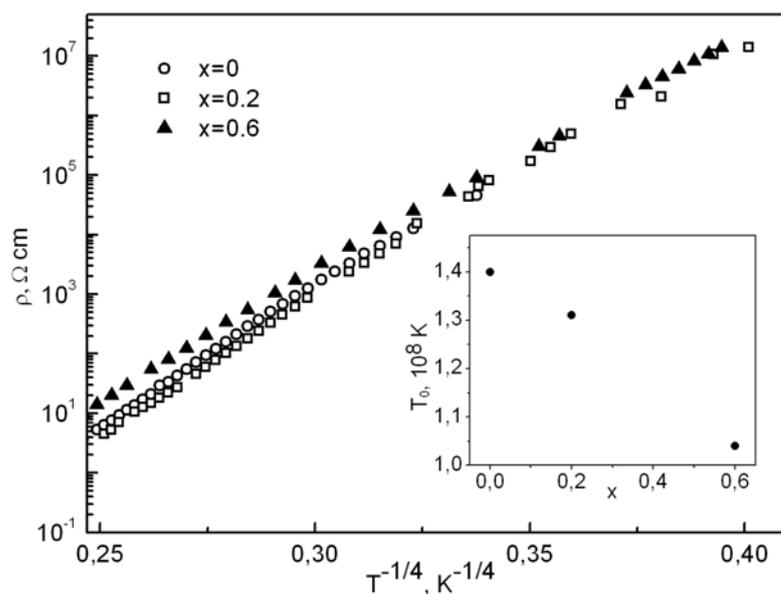


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ от $T^{-1/4}$. На вставке показаны значения параметра T_0 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Электрофизические свойства полупроводниковых структур исследованы в постоянных и переменных электрических полях в диапазоне частот 0,1 Гц – 1 МГц и интервале температур 4,2 К – 1273 К. Определены вклады в проводимость от различных элементов микроструктуры исследованных образцов.
2. Установлено, что в 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 $T = 673 \text{ K}$, сопровождается увеличением энергии активации проводимости.
5. Показано, что в симметричных структурах Pt – сложный оксид – YSZ при $T > 750 \text{ K}$ 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 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ в области низких частот наблюдаются аномально высокие значения емкости, которые 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 $T < 100 \text{ K}$ может быть обусловлено повышением концентрации донорных центров галлия в зарядовом состоянии +3 и ростом концентрации электронов.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

А.В. Галеевой (Якимчук):

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 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) // 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

Список цитируемой литературы

- [1] Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications // Edited by E. Barsoukov, J.R. Macdonald, New York, Wiley, 2005
- [2] 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
- [3] 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
- [4] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, Nature, 2001, vol. 414, pp. 345 – 352
- [5] К.А. Ковнир, А.В. Шевельков, Полупроводниковые клатраты: синтез, строение и свойства, Успехи химии, 2004, т. 73, вып. 9, с. 999 – 1015
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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