

# Влияние переходов газ–жидкость–кристалл в кластерах кислорода на электрическую и магнитную активность локализованных состояний в керамике $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$

В. Д. Окунев<sup>+1)</sup>, Р. Шимчак\*, Г. Шимчак\*, П. Алешкевич\*, А. Б. Глот<sup>×</sup>, А. Н. Бондарчук<sup>×</sup>

<sup>+</sup>Донецкий физико-технический институт им. Галкина, 83114 Донецк-114, Украина

\*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warsaw, Poland

<sup>×</sup>Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, 69000 Oaxaca, Mexico

Поступила в редакцию 15 июля 2015 г.

Показано, что в керамике  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  с разупорядоченной структурой и кислородными кластерами в нанопустотах перекрытие хвостов плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости приводит к образованию “отрицательной” щели. Наблюдаются два вида магнетизма. Один из них, обусловленный образованием комплексов оборванная связь + центр  $\text{O}_2^-$ , обнаружен в образцах, насыщенных кислородом. Другой связан с наличием оборванных связей в образцах, обедненных кислородом. При  $T < 90.18$  К, с обрушением молекул кислорода со стенок нанопустот образуются жидкие кислородные капли малых размеров с высвобождением большого количества свободных оборванных связей, вызывающих изменения намагниченности и электропроводности образцов. При  $T < 54.8$  К проявляются эффекты, обусловленные магнитными фазовыми переходами в кластерах кристаллического кислорода. Изменения сопротивления образцов в интервале  $T = (5\text{--}300)$  К соответствуют закону Мотта при зависимости локальной энергии активации для прыжков электронов от состояния кислородных кластеров.

DOI: 10.7868/S0370274X15190078

Влияние локализованных состояний на свойства твердых тел обычно имеет ограниченный характер, поскольку их плотность существенно ниже плотности состояний в разрешенных зонах. Для наблюдения эффектов, связанных с локализованными состояниями, обычно создают специфические условия, используя низкие температуры, высокие давления, сильные электрические и магнитные поля, воздействуя на образцы электромагнитным излучением и т.д.

В предлагаемой работе экспериментально установлено, что в керамике  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с большой концентрацией дефектов взаимодействующие с молекулярным кислородом локализованные состояния определяют электрические и магнитные свойства материала. При высокой плотности локализованных состояний, формирующих “отрицательную” щель в спектре плотности состояний, ключевую роль в обратимых изменениях структуры и свойств образцов играют переходы газ–жидкость–кристалл в кластерах кислорода.

Исследовались состав, структура, спектры ЭПР, электронные, оптические и магнитные свойства ке-

рамических образцов  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , спеченных при  $T = 1200$  °С в атмосфере кислорода. Отжиг в кислороде при  $T_a \geq 300$  °С приводит к насыщению оборванных связей, вызывая переход образцов в высокоомное состояние, а отжиг в вакууме ( $T_a < 300$  °С) или старение при комнатной температуре, наоборот, снижают сопротивление [1]. После ухода кислорода удельное сопротивление  $\rho_{293}$  уменьшается от  $1.0 \cdot 10^5$  до  $2.8 \cdot 10^2$  Ом · см.

Концентрации  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}$  существенно превышают пределы взаимной растворимости. Ионный радиус стронция на 30 % выше ионного радиуса индия, а катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$  различаются зарядовым состоянием. Это приводит к формированию двух типов ближнего порядка [1, 2]. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа изучены электронные изображения поверхностей излома образцов и их вид в характеристических рентгеновских лучах  $\text{InL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{SrL}_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$ . Обнаружено два вида кристаллитов. Основной из них, связанный с кристаллами  $\text{In}_2\text{O}_3$  размером  $1000\text{--}5000$  Å, содержит 0.5–2 %  $\text{SrO}$ . Размеры кристаллитов другого состава,  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , в несколько раз меньше. Выявлена тенденция в расположении группировок  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  вокруг зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 1).

<sup>1)</sup>e-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

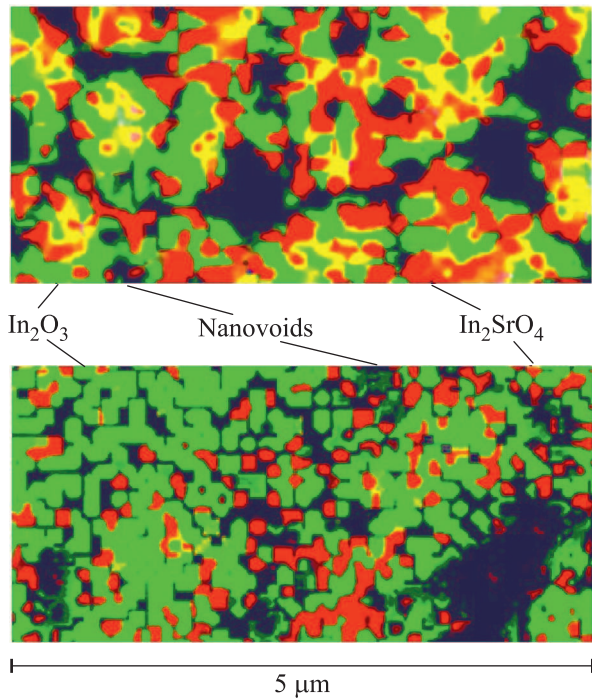


Рис. 1. (Цветной онлайн) Поверхности излома образцов с нанопустотами в характеристических рентгеновских лучах  $\text{InL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{SrL}_{\alpha 1}$

Нанопустоты с размерами от нескольких десятков до нескольких тысяч  $\text{\AA}$  образуют сложные лабиринтные структуры, обеспечивающие обмен кислородом с окружающей средой. На рис. 1 они показаны черным цветом. Из-за наличия перегородок обмен лимитируется диффузией [1]. При адсорбции кислорода электрон с оборванной связи индия (стронция) присоединяется к молекуле  $\text{O}_2$ , образуя центр  $\text{O}_2^-$ . На границах раздела  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{In}_2\text{SrO}_4$  возникают комплексы  $(\text{In}-\text{O})^+$  и  $(\text{Sr}-\text{O})^+$  с возможностью последующего ухода кислорода с образованием заряженных оборванных связей  $\text{In}^-$  и  $\text{Sr}^-$ . Оксид стронция разрыхляет структуру образцов, формируя систему каналов и нанопустот с высокой плотностью локализованных состояний, выявляющихся в оптических спектрах.

Нелегированный  $\text{In}_2\text{O}_3$  является широкозонным полупроводником с высокой оптической прозрачностью. Введение в его состав 10 %  $\text{SrO}$ , второго широкозонного материала, приводит к формированию керамики с дефектной структурой. Из-за колоссальной плотности локализованных состояний, связанных с дефектами, образцы становятся малопрозрачными для видимого и ближнего инфракрасного излучения. Согласно классической электродинамике коэффициент отражения  $R$  [3] можно выразить через показате-

тель преломления  $n$ , магнитную проницаемость  $\mu$  и показатель поглощения  $k$ :

$$R_m = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2}. \quad (1)$$

Величины  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$  определяют комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$  и  $\varepsilon_2(\omega) = 2nk$  [4]. В диэлектриках  $\mu = 1$ ,  $k = 0$ . Тогда

$$R_i = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}, \quad (2)$$

а коэффициент преломления

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}. \quad (3)$$

Считая, что при отжиге в атмосфере кислорода керамика переходит в состояние идеального диэлектрика и используя формулу (3) и спектр отражения  $R = f(\hbar\omega)$  для образца с наиболее высоким удельным сопротивлением,  $\rho_{293\text{K}} = 1 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , находим спектр  $n(\hbar\omega)$  (вставка к рис. 2а). На зависимо-

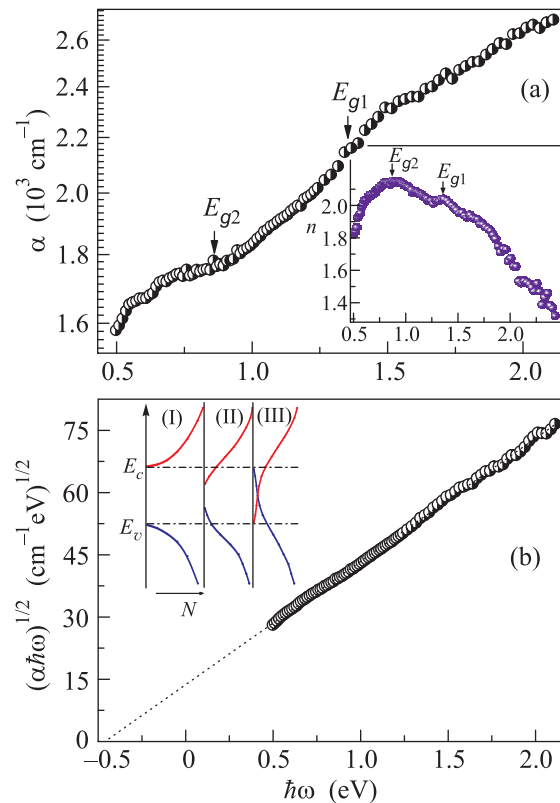


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Спектр оптического поглощения образца с дефицитом кислорода. На вставке – спектр  $n(\hbar\omega)$ . (б) – Соответствие спектра поглощения формуле (5). На вставке – модели плотности состояний

сти  $n(\hbar\omega)$  наблюдаются два максимума: при  $\hbar\omega = 0.8$  и  $1.5\text{--}1.8\text{эВ}$ , положения которых в соответствии с анализом дисперсионных соотношений характеризуют две оптические щели [5, 6], связанные с наличием в образцах двух фаз. Поскольку межатомная связь In–O прочнее, чем Sr–O, фаза  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  является более дефектной, фактически определяя электропроводность образцов. С ней следует связать меньшую щель,  $E_{g2} = 0.8\text{эВ}$ . Состояние, характеризующееся большей щелью,  $E_{g1} = (1.5\text{--}1.8)\text{эВ}$ , относится к фазе  $\text{In}_2\text{O}_3$ , модифицированной стронцием.

На рис. 2а показан спектр поглощения для низкоомного образца ( $\rho_{293\text{К}} = 2.8 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), полученный из спектра пропускания с использованием известной связи между пропусканием  $t$  и коэффициентами отражения ( $R$ ) и поглощения ( $\alpha$ ) [7]:

$$t = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)}, \quad (4)$$

где  $d$  – толщина образца. В соответствии с формой спектра выделяются две спектральные области:  $\hbar\omega = 0.5\text{--}1$  и  $1\text{--}2.2\text{эВ}$ . Значения  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  указаны согласно положениям двух максимумов в спектре  $n(\hbar\omega)$ . Оба края поглощения из-за высокой дефектности образцов являются сильно размытыми. Значительная часть области  $\hbar\omega = (0.5\text{--}1)\text{эВ}$  ( $\hbar\omega < E_{g2}$ ) связана с локализованными состояниями, контролирующими электропроводность образцов. Судя по величине коэффициентов поглощения в области малых и больших  $\hbar\omega$ , фаза  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  занимает около 1/3 объема образца, что согласуется с измерениями.

Для анализа спектров оптического поглощения систем с неупорядоченной структурой обычно используется универсальное соотношение:

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}, \quad (5)$$

где  $B$  – константа [8].

Зависимость  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  на рис. 2b качественно согласуется с формулой (5). Однако из-за высокой плотности локализованных состояний ширина щели имеет отрицательное значение,  $E_g = -0.46\text{эВ}$ . Ранее мы наблюдали нулевую щель в диэлектрических пленках  $\text{LaSrMnO}$  [9]. “Отрицательную” щель, согласно концепции Мотта [8], следует интерпретировать как перекрытие хвостов плотности состояний, участвующих в оптических переходах. В соответствии со схемой на вставке к рис. 2b, при разупорядочении структуры сначала возникают протяженные хвосты плотности состояний, уменьшающие эффективную оптическую ширину запрещенной зоны (переход от схемы i к ii). С увеличением

концентрации дефектов хвосты перекрываются, и состояния, отщепившиеся от валентной зоны, оказываются расположенными выше по энергии, чем состояния, относящиеся к зоне проводимости (схема iii).

Взаимодействующие с кислородом локализованные состояния оказывают значительное влияние на магнитные свойства керамики. В низкоомном состоянии образцов магнетизм обусловлен оборванными связями, проявляющимися в наличии в спектре ЭПР линии с  $g$ -фактором, равным 2 [1]. Намагниченность, связанная с оборванными связями, выявляется на фоне отклика от диамагнитной матрицы (рис. 3а). Немонотонные изменения  $M(T)$  при  $T < 90.18\text{К}$  обу-

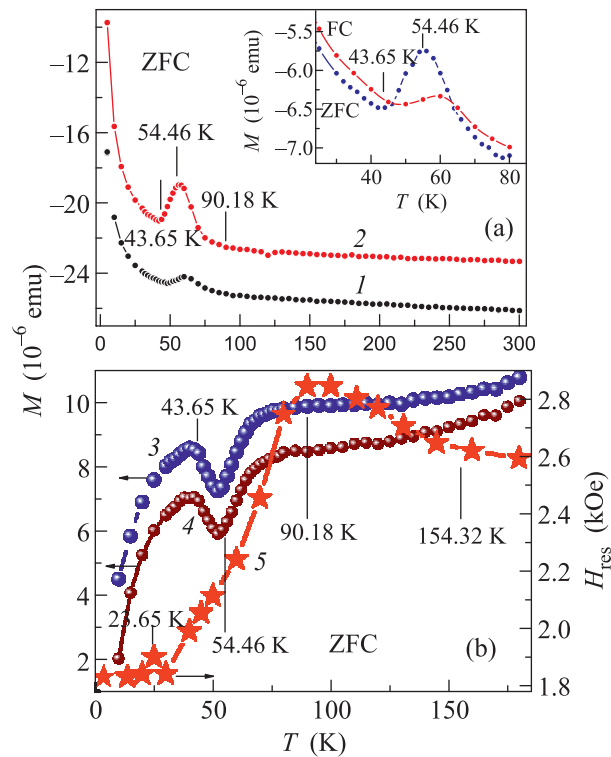


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Температурные зависимости намагниченности образца в низкоомном состоянии: 1 – через 2 дня, 2 – через 4 дня после отжига в кислороде. На вставке – зависимости  $M(T)$  в режимах FC и ZFC через 7 дней после отжига,  $H = 1\text{кЭ}$ . (б) – Зависимости  $M(T)$  для образца в высокоомном состоянии: 3 – через 2 ч, 4 – через 7 ч после отжига в кислороде; 5 – температурное смещение резонансной линии ( $g = 2.5$ ), измерения через 2 ч после отжига

словлены переходом кластеров кислорода в жидкое состояние и распадом комплексов оборванная связь + центр  $\text{O}_2^-$ : концентрация оборванных связей растет с понижением температуры, увеличивая намагниченность.

С переходом жидких кластеров в кристаллическое состояние ( $T \leq 54.46$  К) они приобретают антиферромагнитные (AFM) свойства. Их вклад в намагниченность невелик. Вместе с тем в температурном интервале 54.46–43.65 К, соответствующем существованию  $\gamma$ -фазы кислорода, наблюдается уменьшение намагниченности (рис. 3а). Обычно эта фаза является парамагнитной, однако при малых размерах кластеров, по-видимому, проявляет AFM-порядок. В целом система оборванных связей остается парамагнитной, что с понижением температуры ( $T < 43.65$  К) вновь вызывает рост намагниченности.

Наблюдается существенное различие между FC (охлаждение в магнитном поле) и ZFC (охлаждение в нулевом поле) зависимостями  $M(T)$ , представленными на вставке к рис. 3а. При низких температурах проявляется также заметная нелинейность в зависимости намагниченности от поля.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости при  $T > 55$  К соответствуют закону Кюри–Вейсса:

$$\chi(T) = M/H = B + C/(T - \Theta_p), \quad (6)$$

при положительных значениях константы  $\Theta_p = 40$  К для кривой 1 и  $\Theta_p = 57$  К для кривой 2 на рис. 3а. Это свидетельствует о тенденции к ферромагнитному упорядочению локальных магнитных моментов, обусловленных наличием оборванных связей. Проблема ферромагнетизма в металлооксидах вызывает большой интерес исследователей [10]. Для интервала  $T < 43$  К, из-за влияния антиферромагнетизма кластеров кристаллического кислорода значения  $\Theta_p$  отрицательны:  $-8$  и  $-5$  К для кривых 1 и 2.

Магнитные свойства высокоомных образцов прямо связаны с состоянием кислородных кластеров. При отжиге керамики в атмосфере кислорода в интервале  $T_a = (400-500)$  °С диссоциация молекул кислорода невозможна и он входит в образцы в молекулярном виде, образуя систему кислородных кластеров в нанопустотах. Оборванная связь в электронейтральном состоянии отдает кислороду свой электрон, образуя комплекс с кулоновским взаимодействием положительно заряженной оборванной связи и отрицательно заряженной молекулы кислорода. Система подобных центров формирует линию с  $g = 2.5$  в ЭПР-спектрах, давая основной вклад в намагниченность.

Намагниченность для образца, насыщенного кислородом, намного превышает отклик от диамагнитной матрицы, находясь в области положительных значений  $M(T)$  (рис. 3б). Характер зависимости  $M(T)$  здесь является обратным относительно за-

висимостей на рис. 3а. При  $T < 90$  К газообразные кластеры кислорода переходят в жидкое состояние и комплексы насыщенная оборванная связь + молекула кислорода  $O_2^-$  разрушаются. С обрушением заряженных молекул  $O_2^-$  со стенок нанопустот намагниченность уменьшается до перехода жидких капель в кристаллическое состояние при  $T = 54.46$  К. Размер кластеров при высокой концентрации кислорода значительно больше по сравнению с состоянием, когда кислорода в нанопустотах мало. Поэтому наблюдается нормальное поведение намагниченности: парамагнетизм кластеров  $\gamma$ -фазы твердого кислорода в интервале 54.46–43.65 К вызывает рост намагниченности образцов (рис. 3б). Превращение  $\gamma$ -кластеров сначала в  $\beta$ -кластеры ( $T = 43.65$  К), а затем в  $\alpha$ -кластеры ( $T = 23.65$  К) с AFM-порядком после локального максимума при  $T = 43.65$  К вызывает дальнейшее уменьшение намагниченности с понижением температуры.

Перестройка структуры центров с изменением состояния кластеров кислорода (газ–жидкость–кристалл) приводит к температурному смещению положения линии с  $g = 2.5$  (рис. 3б) и уменьшению ее интенсивности в ЭПР-спектрах. Фазовые превращения кристаллических кластеров кислорода в интервале  $T = (54-10)$  К изменяют электронную структуру их поверхностных состояний, являясь основной причиной изменений намагниченности.

Из сопоставления температурных зависимостей намагниченностей при  $T < 90$  К приведенные на рис. 3а и б, очевидно, что два рассмотренных типа магнетизма (с участием оборванных связей и комплексов молекула кислорода  $O_2^-$  + оборванная связь) конкурируют между собой.

Удельная электропроводность даже наиболее низкоомных образцов оказывается на 4–5 порядков ниже минимума металлической проводимости, надежно характеризуя их диэлектрическое состояние. Использование известных механизмов электропроводности сильно неоднородных сред [11–14] для интерпретации температурных зависимостей сопротивления не дало удовлетворительного согласия теории с экспериментом. Не действуют также барьерный механизм электропроводности с участием потенциальных барьеров на границах зерен и нелинейная перколяционная проводимость. Все возможные каналы электропроводности шунтируются прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, сосредоточенным на границах зерен и в нанопустотах. Зависимости удельного сопротивления

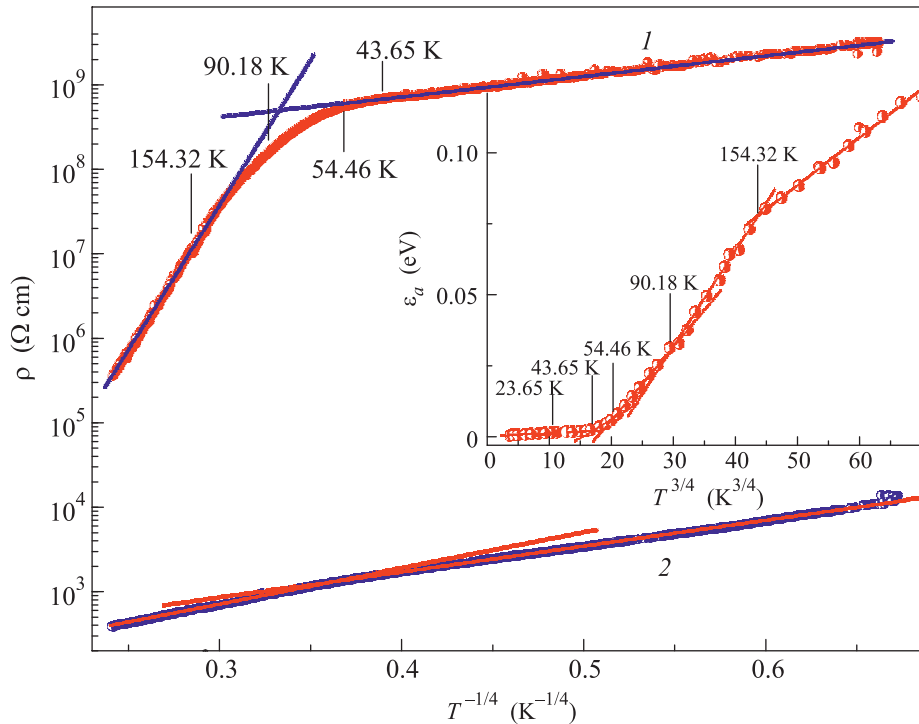


Рис. 4. Соответствие экспериментальных зависимостей  $\rho(T)$  для высокоомного (1) и низкоомного (2) состояний образцов закону Мотта. На вставке – температурная зависимость локальной энергии активации для высокоомного состояния

образцов от температуры (рис. 4) соответствуют закону Мотта:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\xi; \quad T_0 = \frac{\beta}{kg(\mu)a^3}, \quad (7)$$

где  $g$  – плотность,  $a$  – радиус локализованных состояний,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\xi = 1/4$ ,  $\beta$  – константа.

При  $a = \text{const}$ , используя соотношение (7) и данные для высокотемпературных областей с рис. 4, находим, что плотность локализованных состояний  $g(\mu) \sim 1/T_0$  при переходе образца из высокоомного (кривая 1) в низкоомное (кривая 2) состояние увеличивается в  $4.4 \cdot 10^3$  раз. Плотность состояний при переходе от высоких температур к низким ( $T < 90$  K) с обрушением молекул кислорода со стенок нанопустот увеличивается в  $3.8 \cdot 10^4$  раз для кривой 1 и лишь в 3.5 раза для кривой 2. В низкотемпературном интервале плотности состояний для высокоомного и низкоомного образцов практически одинаковы. Это наглядно иллюстрирует процесс и последствия обрушения молекул кислорода со стенок нанопустот.

В соответствии с теорией прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [8, 15] электроны

движутся по узкой полоске локализованных состояний шириной

$$\varepsilon_0(T) = \frac{(kT)^{3/4}}{[g(\mu)a^3]^{1/4}}, \quad (8)$$

соответствующей локальной энергии активации, традиционно определяемой как

$$\varepsilon_a(T) = \frac{\partial(\ln \rho)}{\partial(1/kT)} = \frac{(kT)^{3/4}}{[g(\mu)a^3]^{1/4}}. \quad (9)$$

На вставке к рис. 4 приведена температурная зависимость локальной энергии активации  $\varepsilon_a$  для кривой 1. Она имеет 6 участков, соответствующих известным областям существования различных фаз кислорода, что демонстрирует высокую чувствительность производной  $\varepsilon_a = \partial(\ln \rho)/\partial(1/kT)$ , к изменению функции  $\rho = f(T)$ . Первая, начиная с высоких температур, точка,  $T_{\text{crit}} = 154.32$  K, соответствует критической температуре кислорода. Вторая,  $T = 90.18$  K, оказывая слабое влияние на  $\varepsilon_a$  по сравнению с  $T_{\text{crit}}$ , указывает температуру перехода кислорода в жидкое состояние. Далее, при  $T < 55$  K на зависимости  $\varepsilon_a(T)$  выявляются температуры перехода кислорода в кристаллическое состояние и фазовых переходов между его  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазами.

Из всех приведенных нами результатов температурная зависимость  $\varepsilon_a(T)$  наиболее полно пред-

ставляет перечень фазовых превращений кислорода, объясняя природу протяженной области перехода между двумя участками кривых  $\rho = f(T^{-1/4})$  на рис. 4. Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что магнитное состояние образцов, зависящее от магнитных свойств кластеров кислорода, оказывает ожидаемое влияние на энергию  $\varepsilon_a(T)$  [16, 17].

Все изменения в структуре и свойствах образцов обратимы и могут многократно воспроизводиться. Это подтверждает перспективность исследуемого материала для создания сенсоров и газоанализаторов и расширяет список твердотельных систем с перестраиваемым потенциальным рельефом [18–22]. Приведенные результаты могут представлять интерес для биологии и медицины.

Авторы признательны З.А. Самойленко за рентгеноструктурные исследования образцов, а также Т.А. Дьяченко, А. Абалешеву и П. Герловски за помощь в работе.

1. З. А. Самойленко, В. Д. Окунев, S. J. Lewandowski, P. Aleshkevych, Ю. М. Николаенко, Е. И. Пушенко, О. Abal'oshev, P. Gierłowski, A. N. Bondarchuk, and A. V. Glot, *ЖТФ* **83**, 59 (2013).
2. Y. M. Nikolaenko, Y. E. Kuzovlev, Y. V. Medvedev, N. I. Mezin, C. Facel, A. Gurlo, L. Schlicker, T. J. M. Bayer, and Y. A. Genenko, *J. Appl. Phys.* **116**, 043704 (2014).
3. M. Garbuny, *Optical Physics*, Academic Press, N.Y. (1965).
4. I. Vozovic, *Phys. Rev. B* **42**, 1969 (1990).
5. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Наука, М. (1978).
6. V. Velický, *Czech. J. Phys.* **11**, 787 (1961).
7. Ю. И. Уханов, *Оптические свойства полупроводников*, Наука, М. (1977).
8. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, М. (1982).
9. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Т. А. Дьяченко, R. Szymczak, S. J. Lewandowski, H. Szymczak, M. Baran, P. Gierłowski, *ФТТ* **46**, 1831 (2004).
10. J. M. D. Coey and S. A. Chambers, *MRS Bull.* **33**, 1053 (2008).
11. J. S. Helman and V. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
12. Е. З. Мейлихов, *ЖЭТФ* **115**, 1484 (1999).
13. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков, М. Ю. Каган, И. Б. Бродский, А. В. Клапцов, *ЖЭТФ* **125**, 648 (2004).
14. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *УФН* **117**, 401 (1975).
15. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, М. (1979).
16. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, N. N. Pafomov, A. L. Plehov, R. Szymczak, H. Szymczak, and S. J. Lewandowski, *Phys. Lett. A* **373**, 894 (2009).
17. Э. А. Нейфельд, В. Е. Архипов, Н. А. Тумалевич, Я. М. Муковский, *Письма в ЖЭТФ* **74**(11), 630 (2001).
18. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, *Письма в ЖЭТФ* **53**, 42 (1991).
19. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, *ЖЭТФ* **116**, 276 (1999).
20. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, R. Szymczak, S. J. Lewandowski, *ЖЭТФ* **128**, 150 (2005).
21. V. D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, and P. Gierłowski, *Phys. Rev. B* **74**, 014404 (2006).
22. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, H. Szymczak, R. Szymczak, V. V. Burkhovetski, and S. J. Lewandowski, *J. Appl. Phys.* **113**, 164309 (2013).