

Дисперсия диэлектрических констант в висмут-стронциевом феррите $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$ — перовскитоподобном твердом растворе с переменной валентностью

© В.И. Торгашев, А.А. Волков*, А.А. Буш**, Е.С. Жукова*, С.Н. Мигунов*, А.Н. Лобанов*, Б.П. Горшунов*

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

** Институт информатики Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики,
119454 Москва, Россия

E-mail: aavolkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2007 г.)

Методами субмиллиметровой и ИК-спектроскопии впервые исследованы спектры отражения $R(\nu)$ и пропускания $\text{Tr}(\nu)$ поликристаллических твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ в области частот $7 < \nu < 4000 \text{ cm}^{-1}$ при температурах 10–300 К. Обнаружено большое несоответствие диэлектрических восприимчивостей, измеренных контактным (на частоте 10^3 Hz) и бесконтактным (THz-диапазон) способами. Предполагается, что на частотах ниже 100 cm^{-1} („подфононная“ область) должны существовать мощные релаксационные возбуждения. Обсуждается их возможное происхождение.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-16794 и 06-02-16199-а).

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 71.28.+d

1. Введение

Открытие высокотемпературной проводимости в оксидах меди и эффекта колоссального магнитосопротивления в манганитах со структурой перовскита возобновили повышенный интерес к исследованиям соединений со смешанной валентностью, принадлежащих к этому структурному типу. С целью получения новых материалов со специфичной электронной структурой и особыми свойствами были синтезированы новые соединения с формулой $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$, в которых трехвалентный катион R^{3+} в $R\text{FeO}_3$ частично замещен двухвалентным металлом M^{2+} , причем ионные радиусы обоих катионов близки. Такое замещение в зависимости от разницы ионных радиусов R^{3+} и M^{2+} и условий синтеза может привести по крайней мере к трем возможным следствиям.

1) $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$ может быть реализован в нескольких фазовых состояниях, как, например, в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ [1,2].

2) Ион железа в $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$ имеет промежуточную валентность; по мере возрастания x существенно увеличивается доля четырехвалентного железа в растворе, как это установлено для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ [3].

3) Железо в $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$ остается в трехвалентном состоянии, но при этом в решетке электрически нейтрального раствора имеет место дефицит кислорода, как в случае $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ [4,5]. Дефицит кислорода формально увеличивает число электронов, приходящихся на один атом железа, и модифицирует (по крайней мере, локально) электронный обмен между атомами Fe. Это возмущает электронную зонную структуру и изменяет

заполнение зоны атомом переходного металла и одновременно упорядоченность структуры.

Феррит висмута BiFeO_3 — мультиферроик (при комнатной температуре одновременно обладает и дипольным электрическим и магнитным дальним порядком), принадлежит к ромбоэдрически (группа симметрии $R3c$) искаженным перовскитам [6,7], в которых сегнетоэлектричество реализуется ниже $T_c \approx 1123 \text{ K}$ [8] (по данным [9] при $T_c \approx 1103 \text{ K}$), а спиральное магнитное упорядочение ионов Fe^{3+} вдоль направления [111] ниже $T_N \approx 640 \text{ K}$ [10]. Поэтому этот уникальный материал рассматривается как модельный объект для исследований магнитоэлектрических взаимодействий [11].

Феррит стронция SrFeO_3 , приготовленный в атмосфере кислорода при высоком давлении, содержит только четырехвалентное железо [12]. Он является антиферромагнетиком с $T_N \approx 134 \text{ K}$ [13]. Нестехиометрический SrFeO_{3-x} ($0 \leq x \leq 0.5$) при повышенных температурах помимо электронной проводимости обладает ионной (кислородной) проводимостью, поэтому относится к проводникам смешанного типа. Свойства и структура этого материала сильно зависят от x , что находит практическое применение в топливных ячейках, генераторах кислорода, электрохимических реакторах, сенсорных устройствах [14–16]. Кристаллическая структура SrFeO_{3-x} при комнатной температуре в зависимости от x имеет только четыре различные фазы, несмотря на то что концентрация кислорода может меняться непрерывно. За последнее время проведено несколько тщательных исследований этого интересного вещества [17–21]. При $3-x = 2.96$ в образце наблюдалось

два антиферромагнитных фазовых перехода при 75 и 134 К [19]. Пространственная группа образцов этого состава — $R\bar{3}m$, что соответствует кубическому перовскиту. Вторая предельная фаза в SrFeO_{3-x} соответствует $x = 0.5$, т.е. стехиометрии $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Здесь в структурный мотив входят только трехвалентные ионы Fe^{3+} . При $0.25 < x < 0.5$ раствор сформирован из смеси $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($x = 0.25$) и $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, а при $0.125 < x < 0.25$ из смеси $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($x = 0.125$) [22]. При комнатной температуре фазы $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ кристаллографически сложны и некоторые детали их структуры до сих пор не вполне ясны [17]. Вакансионно-упорядоченные фазы SrFeO_{3-x} ($\text{SrFeO}_{2.875}$, $\text{SrFeO}_{2.75}$ и $\text{SrFeO}_{2.50}$) фазовым переходом первого рода трансформируются в кубические разупорядоченные структуры при 523, 598 и 1103 К соответственно, причем переходы обратимы, но в каждом случае температура фазового перехода зависит от состава образца [23]. Высокотемпературные фазы практически нельзя закалить, и только фаза полностью окисированного SrFeO_3 остается кубической при комнатной температуре [24].

Однако до сих пор не сообщалось об исследованиях системы $\text{BiFeO}_3\text{—SrFeO}_{3-x}$, т.е. висмут-стронциевых ферритов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$. В данной работе мы представляем результаты исследований диэлектрических свойств образцов состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ методами субмиллиметровой и ИК-спектроскопии и сравниваем их с радиочастотной диэлектрической проницаемостью. Показано, что фоннный спектр не определяет величину статической диэлектрической проницаемости.

2. Эксперимент

Образцы для исследований были получены методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом на установке УРН-2-ЗП по описанной в [25] методике. Зонная перекристаллизация керамических стержней состава $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{2.75}$ была проведена в воздушной атмосфере с линейной скоростью 5.5 мм/ч без послеростового обжига. В результате перекристаллизации были получены поликристаллические слитки черного цвета в виде цилиндрической були диаметром ~ 8 мм и длиной ~ 30 мм. Рентгенографический анализ полученных образцов, выполненный на дифрактометре ДРОН-4 ($\lambda\text{CuK}\alpha$), показал, что они однофазны и состоят из кубической фазы с размером кубической элементарной ячейки $a = 3.946(2)$ Å. Измеренная плотность 6.5 g/cm^3 близка к расчетной для фазы $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{2.75}$ при указанном выше размере элементарной ячейки.

Дальнейшие исследования проводили на цилиндрических таблетках толщиной $d \sim 1$ мм, вырезанных из були в направлении, перпендикулярном ее оси. Для измерения субмиллиметровых спектров пропускания и спектров ИК-отражения поверхности таблеток были сошлифованы до толщины $d = 0.712$ мм.

Удельное сопротивление и диэлектрические характеристики были измерены на частоте 1 kHz с помощью измерителей полного сопротивления E7-15 и 4192 A (Hewlett-Packard impedance analyzer) с использованием прокачанного гелиевого криостата. Субмиллиметровые спектры пропускания в диапазоне частот 7–13 cm^{-1} получены на лабораторном ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ (ЛОВ — лампа обратной волны, генератор излучения) [26]. При исследованиях спектров ИК-отражения в диапазоне 30–4000 cm^{-1} использовался инфракрасный Фурье-спектрометр Bruker-113v.

Для получения количественной информации о параметрах фоннных линий проведен дисперсионный анализ в рамках модели аддитивных осцилляторов с затуханием. При подгонке спектров $\epsilon_1(\nu)$, $\epsilon_2(\nu)$ и $R(\nu)$ по методу наименьших квадратов использовались следующие формулы:

$$\epsilon_1(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2 (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2(\nu) = \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2 \nu \gamma_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}, \quad (2)$$

$$R(\nu) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\nu)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\nu)} + 1} \right|^2, \quad \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (3)$$

Здесь ϵ_∞ — высокочастотный диэлектрический вклад, ν_i — собственная частота, γ_i — константа затухания, $\Delta\epsilon_i$ — диэлектрический вклад с $\Delta\epsilon_i \nu_i^2 = f_i$ в качестве силы осциллятора для каждой моды.

3. Фоннные спектры и дисперсионный анализ

Идеальная кубическая перовскитная структура описывается пространственной группой $R\bar{3}m$. В этом случае колебательное представление для центра зоны Бриллюэна содержит три трехкратно вырожденные моды типа F_{1u} , активные в ИК-области, и одну моду симметрии F_{2u} , обычно называемую „скрытной“, поскольку она неактивна ни в ИК-, ни в комбинационном рассеянии света (КРС). При комнатной температуре три поперечные оптические фоннные моды отчетливо наблюдаются в спектре отражения $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$, как и предсказывает фактор-групповой анализ (рис. 1). Дисперсионный анализ, выполненный при помощи формул (1)–(3), локализовал их собственные частоты $\nu_1 = 153.8$ ($\gamma_1 = 27.2$), $\nu_2 = 272.9$ ($\gamma_2 = 76.6$) и $\nu_3 = 573.3$ ($\gamma_3 = 74.3$) cm^{-1} (в скобках приведены значения констант затухания этих резонансов). Однако, чтобы получить удовлетворительное соответствие между модельным спектром и экспериментом, в процесс подгонки пришлось включить очень широкую ($\gamma = 508.4 \text{ cm}^{-1}$) линию с собственной частотой 153.7 cm^{-1} и большим значением диэлектрического вклада $\Delta\epsilon_r = 30.03$, который почти в 3 раза превышает величины $\Delta\epsilon_i$ резонансных особен-

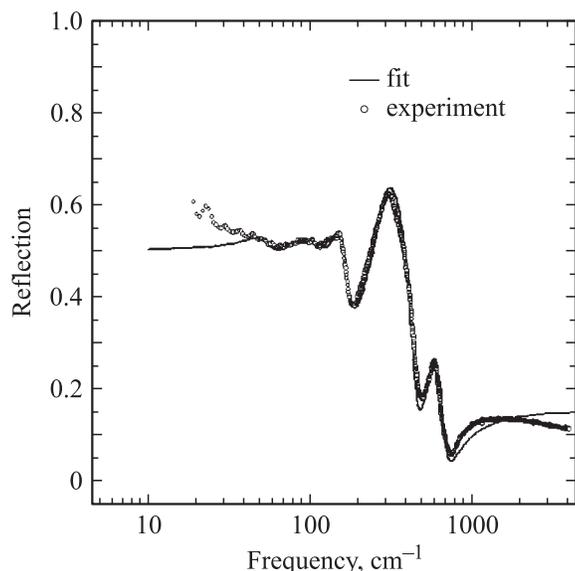


Рис. 1. Спектр отражения (точки) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ при комнатной температуре и его подгонка (сплошная линия) четырьмя осцилляторами согласно модели (1)–(3) в области частот $20 < \nu < 4000 \text{ cm}^{-1}$.

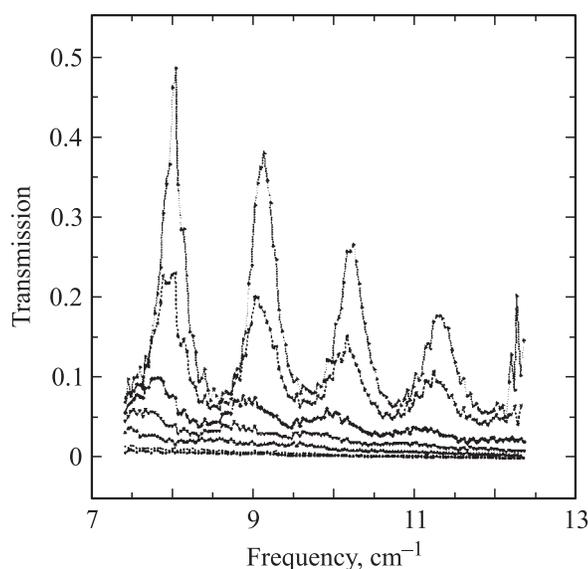


Рис. 2. Субмиллиметровые спектры пропускания $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ в области $10 < T < 300 \text{ K}$ при нескольких выборочных значениях температур: $T = 10 \text{ K}$ (верхняя кривая) и далее сверху вниз: 51, 104, 152, 200, 270 и 300 К.

ностей ($\Delta\epsilon_i = 3.37, 7.80, 0.43$ для мод по мере роста их частоты). Полученные в процессе подгонки значения $\epsilon_\infty = 5.05$ и $n = 2.247$ характерны для кристаллов рассматриваемого структурного типа.

Отметим известную трудность отражательной ИК-спектроскопии, которая состоит в недостаточной точности измерения спектров отражения $R(\nu)$ на низких частотах (ниже примерно 50 cm^{-1} для использованной в этом исследовании методики). Мы исключили этот

момент при подгонке спектров отражения, вводя в расчеты с высоким весом точное привязочное значение R на низкой частоте, рассчитанное из субмиллиметровых данных по n и k . На рис. 2 представлены спектры пропускания $\text{Tr}(\nu)$ в области $7 < \nu < 13 \text{ cm}^{-1}$ плоскопараллельного образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ толщиной $d = 0.712 \text{ mm}$ при нескольких температурах. Как видно, при низких температурах (вплоть до $\sim 200 \text{ K}$) в образце наблюдаются типичные для прозрачных образцов осциллирующие кривые, свидетельствующие о происходящей в образце интерференции плоских монохроматических волн рабочего электромагнитного излучения (эффект Фабри–Перо). В этих условиях максимумы пропускания при изменении частоты излучения возникают всякий раз, когда целое число полуволн в образце укладывается на его толщине: $m(\lambda/2) = nd$, где m — номер интерференционного максимума, λ — длина волны излучения, n — коэффициент преломления. Положения пиков пропускания $\text{Tr}(\nu)$ на частотной шкале и расстояние между ними определяются величиной коэффициента преломления $n(\nu)$, а значения $\text{Tr}(\nu)$ в максимумах и размах осцилляций определяются величиной коэффициента экстинкции $k(\nu)$ (мнимая часть показателя преломления). По мере роста температуры поглощение в

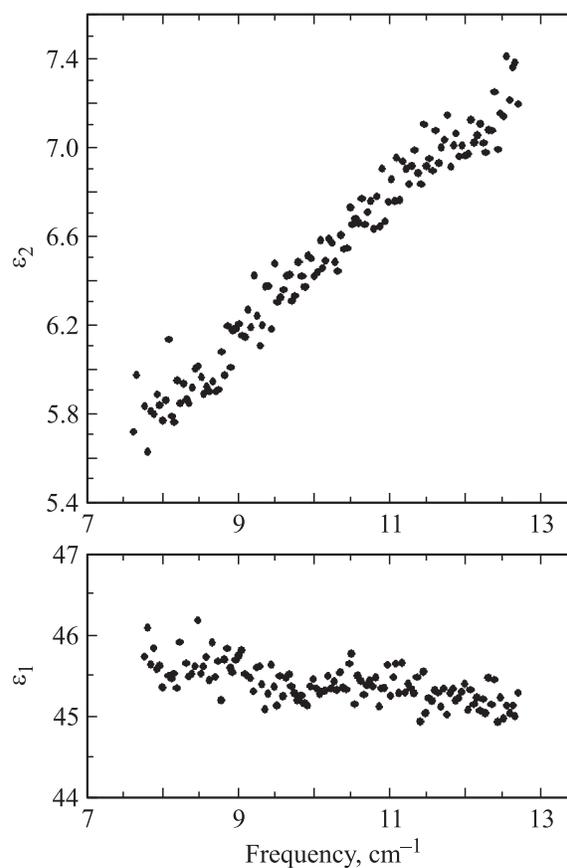


Рис. 3. Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ при комнатной температуре в субмиллиметровой области спектра, рассчитанные из спектров пропускания.

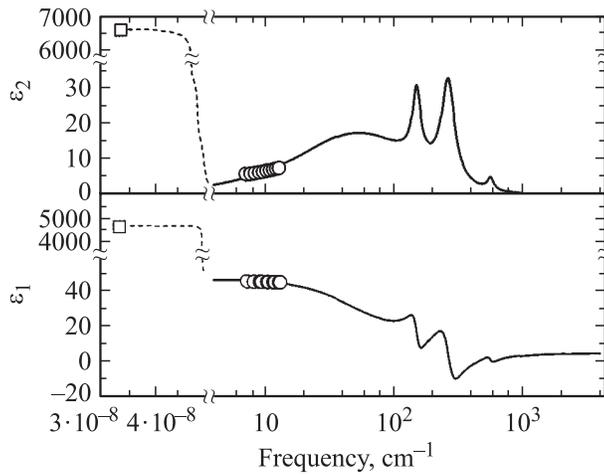


Рис. 4. Панорамное представление частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.75} при комнатной температуре, рассчитанных из субмиллиметровых спектров пропускания (кружки), спектров отражения (сплошная линия) и низкочастотных импедансных измерений (квадраты).

этой области частот нарастает, и при температурах выше 200 К осцилляции исчезают вовсе. Сплошные линии на рис. 2 дают описание экспериментальной зависимости $T_r(\nu)$ с помощью формулы Френеля для пропускания плоского диэлектрического слоя. Такая процедура путем подгонки позволяет определить зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\nu, T)$, $\epsilon_2(\nu, T)$ и коэффициента отражения $R(\nu, T)$. Соответствующие результаты приведены на рис. 3.

На рис. 4 представлены дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.75} при комнатной температуре в области $7 < \nu < 4000 \text{ cm}^{-1}$, рассчитанных из субмиллиметровых спектров пропускания и отражения в ИК-диапазоне. Очевидно, что величина ϵ_1 хорошо „сшивается“ с помощью двух использованных экспериментальных методик. Отметим, однако, что в мнимой части (ϵ_2) диэлектрического спектра наблюдается небольшое рассогласование между данными, полученными из субмиллиметровых спектров и спектров отражения. Как видно из рис. 4, величина $d\epsilon_2/d\nu$ в первом случае несколько меньше значения этой производной во втором. Поскольку данные для $\epsilon_2(\nu)$, полученные из спектра отражения, лишь экстраполируются на область $7\text{--}13 \text{ cm}^{-1}$, субмиллиметровые значения, безусловно, имеют большую достоверность.

На рис. 5 показаны температурные зависимости некоторых оптических характеристик (пропускания, диэлектрической проницаемости и решеточной проводимости) на частоте $\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$ в Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.75}. При падении температуры от 300 до 10 К величина коэффициента пропускания существенно возрастает от 0.006 до 0.2, диэлектрическая константа падает примерно на 20%, а решеточная проводимость уменьшается от 0.868

до $0.065 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Такое поведение качественно коррелирует с поведением аналогичных характеристик, полученных в радиочастотном диапазоне и приведенных на рис. 6, но обращает на себя внимание их существенное количественное различие, особенно в области температур 200–300 К. Так, например, при 300 К на частоте $\nu = 10^3 \text{ Hz}$ значение $\epsilon_1 = 6450$, тогда как в ТГц-диапазоне частот $\epsilon_1 = 45$. Эта разница между низкочастотной $\epsilon_1(\nu = 10^3 \text{ Hz})$ и высокочастотной $\epsilon_1(\nu = 0.25 \cdot 10^{11} \text{ Hz})$ проницаемостями практически исчезает при температурах ниже 200 К. Так, при 100 К величина низкочастотной ϵ_1 лишь на 8% превышает высокочастотную.

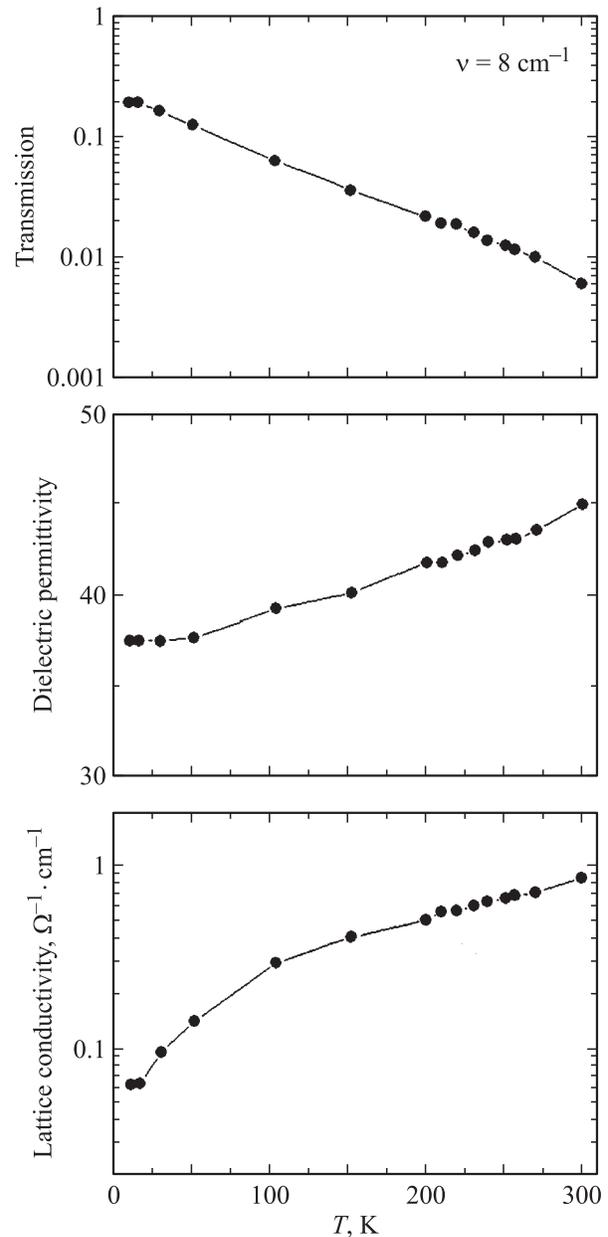


Рис. 5. Температурные зависимости пропускания, диэлектрической проницаемости и решеточной проводимости на частоте $\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$ в Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.75}.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Полученные результаты указывают, что полный вклад $\Delta\rho_{ph}$ в статическую диэлектрическую проницаемость от полярных фононов, вычисленный согласно (1) для $\nu = 0$, состоит из двух частей: собственно фононного, созданного тремя резонансами, и „квазирелаксационного“, обусловленного широкой сильно передемпфированной особенностью вблизи 154 cm^{-1} . Согласно кислородной стехиометрии (содержание кислорода в нашем образце близко к $O = 2.75$), химическая фор-

мула $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ должна иметь вид $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ по аналогии с $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. В этом случае фактор-групповой анализ предсказывает для фононного спектра центра зоны Бриллюэна $6A_g + 4A_u + 6B_{1g} + 10B_{1u} + 5B_{2g} + 11B_{2u} + 4B_{3g} + 11B_{3u}$, т.е. 57 колебательных степеней свободы. Из них 22 оптические моды ($6A_g + 6B_{1g} + 5B_{2g} + 4B_{3g}$) активны в неполяризованном спектре КРС и 29 линий ($9B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$) должны наблюдаться в неполяризованном ИК-спектре. Если содержание кислорода в образце увеличивается до $O = 2.85$, то соответствующий феррит $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ с симметрией $I4/mmm$ (точечная группа D_{4h}) должен в общей сложности давать еще более сложный спектр из 117 колебательных мод, распределенных по типам симметрии следующим образом: $7A_{1g} + 6A_{2g} + 7B_{1g} + 6B_{2g} + 11E_g + 3A_{1u} + 13A_{2u} + 7B_{1u} + 6B_{2u} + 20E_u$. Оба варианта предполагают наличие фазовых переходов антиферродисторсионного типа с образованием длиннопериодических фазовых состояний в результате зарядового упорядочения (упорядочения кислородных вакансий). Однако синтезировать эти полиморфные модификации технологически довольно сложно [17,20,21]; более того, замещение стронция висмутом может полностью разрушить дальний порядок, а тогда спектральный отклик раствора должен быть подобен случаю стекла. Скорее всего, именно этот вариант реализуется в нашем $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$. При этом широкую „квазирелаксационную“ особенность следует рассматривать как обусловленную процессами флуктуаций фононной плотности от всей зоны Бриллюэна, на которую накладывается спектр первого порядка собственно кубического перовскита. Кстати, ИК-спектр для стехиометрического феррита стронция SrFeO_3 с четырехвалентным железом аналогичен полученному в настоящей работе (рис. 4) и состоит из трех линий 172 , 249 и 559 cm^{-1} , расположенных на широком квазинепрерывном фоне [20].

Второй экспериментальный результат, который заслуживает обсуждения, заключается в количественном несоответствии численных значений диэлектрической проницаемости на частоте 10^3 Hz и в ТГц-диапазоне. Ясно, что помимо рассмотренных выше в „зажатую“ диэлектрическую проницаемость вносит вклад несколько других механизмов поляризации нефононной природы.

Из рис. 4–6 следует, что сильное различие между диэлектрическими проницаемостями реализуется при температурах выше 200 K . Это предполагает, что при этой температуре в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ начинается усиленный рост термоактивированных релаксационных процессов. Скорее всего, это происходит за счет активации кислородных вакансий. При этом кислородные дефекты могут сосредотачиваться (с большой плотностью) на границах монокристаллических зерен материала, давая дополнительную (к электронной) кислород-ионную проводимость в образце при температуре выше примерно 150 K . По крайней мере полупроводниковый характер температурного поведения сопротивления (рис. 6) с резким изменением наклона графика проводимости в

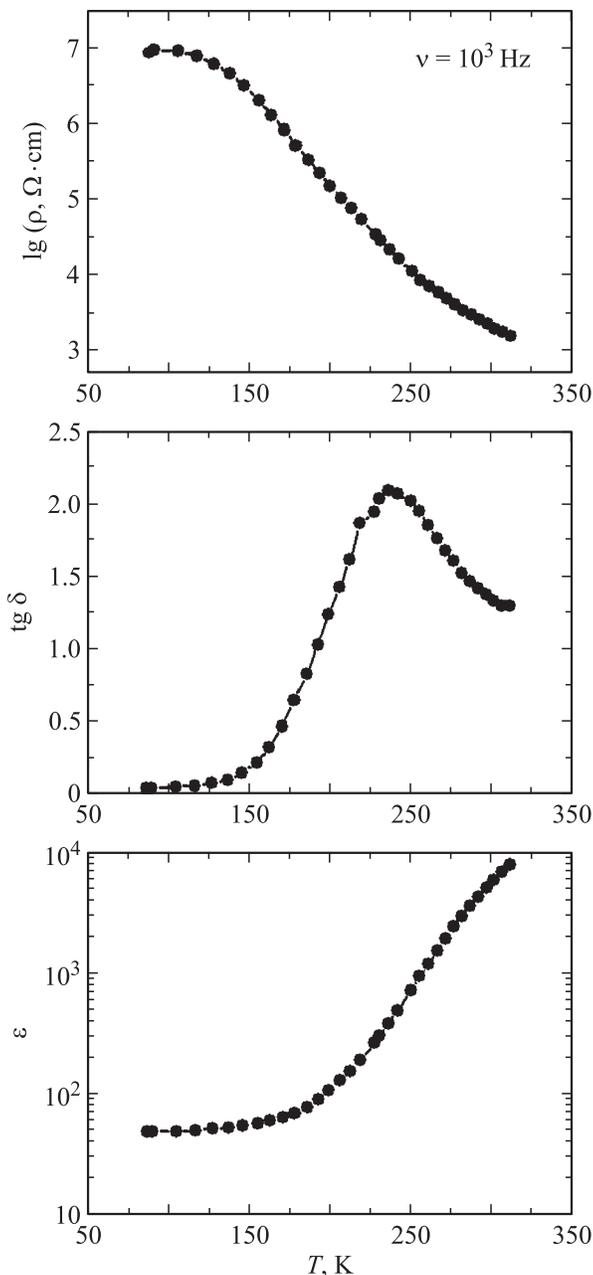


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса потерь и электрического сопротивления на частоте $\nu = 10^3\text{ Hz}$ в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$.

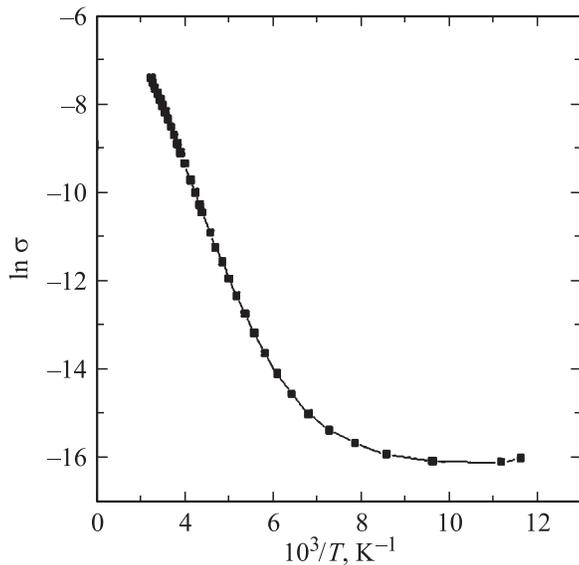


Рис. 7. Температурное поведение электрической проводимости на частоте $\nu = 10^3$ Hz в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$.

указанной температурной области (рис. 7) соответствует такому предположению.

Дополнительным аргументом в пользу присутствия подфононных релаксационных процессов может служить тот факт, что нам не удалось строго согласовать графики потерь (ϵ_2 на рис. 4), полученных из ИК- и субмиллиметровых экспериментов (они имеют разные производные). Экстраполяция субмиллиметровых спектров на низкие частоты предполагает по крайней мере наличие дополнительных потерь в радиочастотном диапазоне. Следует отметить, что эти, скорее всего полидисперсные, особенности (с достаточно широкой функцией распределения $G(\tau^{-1})$ времен релаксаций) практически „примыкают“ к фоновой области частот. Для уточнения механизмов поляризации в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ предполагается провести дополнительные эксперименты в области частот 10^3 – 10^{11} Hz.

5. Заключение

Диэлектрические спектры твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ в фоновой области следует рассматривать как суперпозицию резонансного фононного отклика кубического перовскита и „квазирелаксационного“ отклика, вызванного флуктуациями фононной плотности и приводящего к появлению в спектре широкой особенности вблизи 3 THz.

Существенное количественное несоответствие между низкочастотной (на частоте 10^3 Hz) и высокочастотной (THz-диапазон) диэлектрическими проницаемостями, вероятно, является следствием наличия в образце $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ в подфононной области спектра мощных низкоэнергетических релаксаций, обусловленных термоактивацией кислородных дефектов при температурах выше ~ 200 K.

Список литературы

- [1] J. Li, J. Jing. *J. Mater. Sci.* **27**, 4361 (1992).
- [2] J. Li, X. Cai, T.M. Wang. *Appl. Phys. A* **55**, 158 (1992).
- [3] J. Li. *Phys. Scripta* **45**, 62 (1992).
- [4] J. Li, X. Cai, X. Yang, T.M. Wang. *Phys. Stat. Sol. (b)* **179**, 9 (1993).
- [5] J. Li. *J. Alloys Comp.* **203**, L 1 (1994).
- [6] A.J. Jacobson, B.E.F. Fender. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 844 (1975).
- [7] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1931 (1980).
- [8] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **7**, 701 (1969).
- [9] I. Sosnowska, R. Przenioslo, P. Fischer, V.A. Murashov. *J. Magn. Magn. Mater.* **160**, 384 (1996).
- [10] A. Biran, P.A. Montano, U. Shimony. *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 327 (1971).
- [11] J. Yu, N. Koshikawa, Y. Arai, S. Yoda, H. Saitou. *J. Cryst. Growth* **231**, 568 (2001).
- [12] P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan. *J. Phys. Chem.* **41**, 2429 (1964).
- [13] T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 967 (1972).
- [14] B.C.H. Steele. *J. Mater. Sci. Eng. B* **13**, 79 (1992).
- [15] B.C.H. Steele. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **1**, 684 (1996).
- [16] M.L. Post, J.J. Tunney, D. Yang, X. Du, D.L. Singleton. *Sensors Actuators B* **59**, 190 (1999).
- [17] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xoing, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball. *J. Solid State Chem.* **151**, 190 (2000).
- [18] M. Schmidt, S.J. Campbell. *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 2085 (2002).
- [19] A. Maljuk, J. Stremper, C. Ulrich, A. Lebon, C.T. Lin. *J. Cryst. Growth* **257**, 427 (2003).
- [20] P. Adler, A. Lebon, V. Damjanovic, C. Ulrich, C. Bernharg, A.V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin, B. Keimer. *Phys. Rev. B* **73**, 094451 (2006).
- [21] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvag, A. Kjekshus. *Phys. Rev. B* **74**, 054422 (2006).
- [22] B.C. Tofield, C. Greaves, B.E.F. Fender. *Mater. Res. Bull.* **10**, 737 (1975).
- [23] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando. *J. Solid State Chem.* **63**, 237 (1986).
- [24] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **73**, 140 (1988).
- [25] А.А. Буш, В.А. Сарин, Д.Г. Георгиев, В.М. Черепанов. *Кристаллография* **45**, 804 (2000).
- [26] А.А. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985).