

Impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

N. A. Sekushin¹, L. A. Koksharova², N. A. Zhuk^{†,2}

[†]nzhuck@mail.ru

¹Institute of Chemistry of Komi Scientific Center UB RAS, 48 Pervomaiskaya St., Syktyvkar, 167982, Russia

²Syktyvkar State University, 55 Oktyabrsky Av., Syktyvkar, 167001, Russia

Nowadays, due to an increased demand for miniaturization of electronic devices, electrotechnical ceramics exhibiting giant permeability, in particular, calcium copper titanate $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), gain a considerable scientific interest of researchers around the world. Even though this is not a ferroelectric material, the compound demonstrates very high dielectric permeability ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$) within wide temperature (100–600 K) and frequency (20 Hz–1 MHz) ranges. Notwithstanding intensive studies on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, some of problems related to the effect of structural inhomogeneities of ceramics microstructure on electric properties of the compound remain open. As one can see from the experimental data, the traditionally analyzed electrical parameters of materials, such as the loss tangent of dielectric or permeability, show not only a dependence on the temperature or frequency of the electromagnetic field, but also on the geometrical parameters of samples due to the microstructure inhomogeneity of compound. As a result, on an example of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, integral parameters of media obtained through impedance spectroscopy are proposed for the use. The parameters under study have a clear physical meaning and do not depend on the geometry of the samples. The study proposes an equivalent circuit adequately describing electric properties of calcium copper titanate. The structure of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ equivalent circuit reveals three processes possible within the material — through-thickness conductivity and two overlapping polarization processes — electronic and dipole relaxation. The temperature dependencies of the specific conductivity in the Arrhenius scale for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ samples of different thicknesses are linear and are characterized by an activation energy of 1.05 eV. The temperature dependencies of electric parameters of the samples exhibit minima at $T = 350^\circ\text{C}$, which can be explained by the change in the polarization mechanism. It has been hypothesized that bipolar ionic conductivity created by oppositely charged ions occurs. The formation of electrically neutral associates of such ions cause the extremum of the electric parameters of the samples.

Keywords: calcium copper titanate, impedance spectroscopy, electrical properties.

УДК: 537.3, 537.9, 538.9

Импеданс-спектроскопия $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Секушин Н. А.¹, Кокшарова Л. А.², Жук Н. А.^{†,2}

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982, Россия

²Сыктывкарский государственный университет, пр. Октябрьский, 55, Сыктывкар, 167001, Россия

В настоящее время, в связи с возросшей потребностью в миниатюризации электронных устройств, значительный научно-исследовательский интерес ученых всего мира вызывает электротехническая керамика, проявляющая гигантские значения диэлектрической проницаемости, в частности, титанат кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО). Не являясь сегнетоэлектриком, это соединение обладает чрезвычайно большой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$) в широком температурном (100–600 K) и частотном (20 Гц–1 МГц) интервалах. Несмотря на активные исследования $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, до сих пор остаются не разрешенными вопросы, связанные с влиянием неоднородностей микроструктуры керамики на электрические свойства соединения. Как показывают экспериментальные данные, традиционно анализируемые электрические параметры материалов, такие как, тангенс угла диэлектрических потерь или диэлектрическая проницаемость, проявляют зависимость не только от температуры или частоты электромагнитного поля, но и от геометрических параметров образцов по причине различий в микроструктуре соединения. В связи с этим, на примере $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ предложены к использованию интегральные характеристики среды, полученные из данных импеданс-спектроскопии. Рассматриваемые характеристики имеют понятный физический смысл и не зависят от геометрии образцов. В работе предложена эквивалентная схема,

удовлетворительно описывающая электрические свойства титаната кальция-меди. Структура эквивалентной схемы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ показывает, что в материале возможны три процесса: сквозная проводимость и два перекрывающихся поляризационных процесса: электронный и дипольно-релаксационный. Температурные зависимости удельной проводимости в координатах Аррениуса для образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ разной толщины линейны и характеризуются энергией активации 1.05 эВ. На температурных зависимостях электрических параметров образцов при $T=350^\circ\text{C}$ наблюдаются минимумы, что можно объяснить изменением механизма поляризации. Высказана гипотеза о возникновении биполярной ионной проводимости, осуществляемой ионами противоположного заряда. Образование электронейтральных ассоциатов таких ионов обуславливает экстремум электрических характеристик образцов.

Ключевые слова: титанат кальция-меди, импеданс-спектроскопия, электрические свойства.

1. Введение

Неиссякаемый научно-исследовательский интерес ученых всего мира в настоящее время вызывает электротехническая керамика, проявляющая гигантские значения диэлектрической проницаемости в связи с возросшей потребностью миниатюризации электронных устройств. К ним относится открытый А. Deschanvres et al в 1967 году титанат кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) [1]. Не являясь сегнетоэлектриком, данное соединение проявляет огромные значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$) в широком температурном (100–600 K) и частотном интервалах (20 Гц–1 МГц) [2–5]. Большое число исследований посвящено выяснению причин аномального поведения титаната кальция-меди и родственным ему соединениям [6–12]. Наиболее вероятная модель описания уникальных свойств титаната кальция-меди основана на предположении о неоднородном составе керамического материала, о наличии в нем микрозерен, электрические свойства и стехиометрия граничного слоя которых значительно отличаются от свойств внутренних областей [13]. Высокие значения диэлектрических потерь титаната кальция-меди существенно ограничивают потенциал его практического применения. Данное обстоятельство инициировало поток научных публикаций, посвященных химической модификации состава титаната кальция-меди, с целью оптимизации его электрофизических характеристик [14,15]. Несмотря на активные исследования титаната кальция-меди, ряд вопросов остаются не вполне изученными. В последнее время в некоторых работах отмечается [16–19], что фазовый состав и микроструктура образцов титаната кальция-меди, в целом, влияют на электрические свойства керамического материала. В связи с этим, предпринято исследование электрических свойств образцов беспримесного титаната кальция-меди, отличающихся лишь геометрическими параметрами. В работе представлена эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая электрические свойства титаната кальция-меди. Предложен способ оценки универсальных интегральных характеристик среды, имеющих понятный физический смысл и не зависящих от частоты и геометрических размеров образцов. Проведено моделирование электрических свойств титаната кальция-меди.

2. Экспериментальная часть

Синтез исследованных образцов титаната кальция меди проведен при равных условиях, стандартным керамическим методом из оксидов меди (II), титана (IV) и карбоната кальция квалификации «х.ч.» при температурах обжига 650°C , 850°C и 1050°C в течение 10 часов. Образцы изготовлены в форме диска с диаметром ~ 12 мм и переменной толщины: 2.9 мм (обр. 1); 4.0 мм (обр. 2) и 4.5 мм (обр. 3). Для исследования электрических свойств образца на обе стороны диска нанесен токопроводящий слой методом вжигания серебряной пасты. Фазовый состав препаратов контролировали методами электронной сканирующей микроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450) и рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение), параметры элементарной ячейки образцов рассчитаны с использованием пакета программ CSD [20]. Измерение электрических свойств $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при комнатной температуре и в области высоких температур (до 450°C) выполнено с помощью анализатора иммитанса широкополосного E7-28 (ОАО «МНИПИ», республика Беларусь). Частотные зависимости измеряли в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. При частотах менее 100 Гц исследование было затруднено из-за сильных шумов, а при частотах более 1 МГц наблюдалась систематическая ошибка измерений из-за импеданса подводящих проводов.

3. Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии керамическим методом получен беспримесный $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Рис. S1a, b, дополнительный материал). Параметр элементарной ячейки титаната кальция-меди составляет 0.73881 ± 0.00004 нм (пр. группа $Im\bar{3}$), что не противоречит литературным данным [1, 3].

При исследовании электрических свойств препаратов установлено, что при низкой температуре $T \leq 250^\circ\text{C}$ все образцы являются диэлектриками, основными характеристиками которых являются диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), проявляющие зависимость от температуры и от толщины образцов (Рис. 1). Кроме того, обнаружено влияние паров воды на электрические характеристики

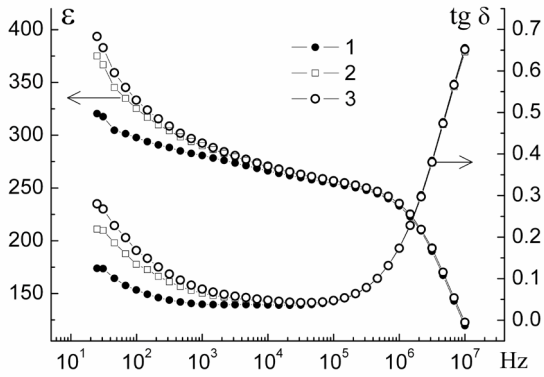


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ и $\text{tg} \delta$ образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ разной толщины: 2.9 мм (1); 4 мм (2) и 4.5 мм (3) (20°C).

Fig. 1. Frequency dependencies of ϵ and $\text{tg} \delta$ of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ samples of different thicknesses: 2.9 mm (1); 4 mm (2) and 4.5 mm (3) (20°C).

материала, особенно заметное при низких частотах. Неполная воспроизводимость результатов измерений в низкотемпературном интервале может быть связана с высоким уровнем шума.

Наиболее качественный экспериментальный материал получен для температурного диапазона от 275 до 450°C. Экспериментальные годографы для образца 1 приведены на Рис. S2 (дополнительный материал).

Важным этапом анализа данных, полученных методом импеданс-спектроскопии, является построение эквивалентной схемы (ЭС). Благодаря ЭС можно разделить сложный поляризационный процесс на составляющие, предсказать свойства системы при частотах, недоступных для измерения. Кроме этого, ЭС позволяет сжать информацию об электрических свойствах объекта до нескольких независимых от частоты параметров. На Рис. S3–S6 (дополнительный материал) описана процедура, использованная авторами для построения формальной ЭС. Основная задача формального моделирования заключается в поиске наиболее точной ЭС. Наилучший результат был получен для параллельной схемы, приведенной на Рис. 2. Точность этой модели, оцененная по критерию Chi-Square (χ^2), оказалась существенно выше по сравнению с последовательной ЭС (столбцы 2, 3 и 5, Табл. S1, дополнительный материал).

В Табл. S2 (дополнительный материал) приведены параметры электрической модели (Рис. 2) для трех образцов разной толщины h в интервале температур 275–450°C. При температуре 425–450°C наблюдается усиление шума, что существенно ухудшило точность электрической модели. Линейная экстраполяция к началу координат приведенных на Рис. 3 функций

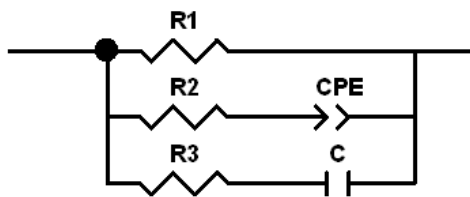


Рис. 2. Эквивалентная схема исследуемых образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Fig. 2. Equivalent circuit of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ samples under study.

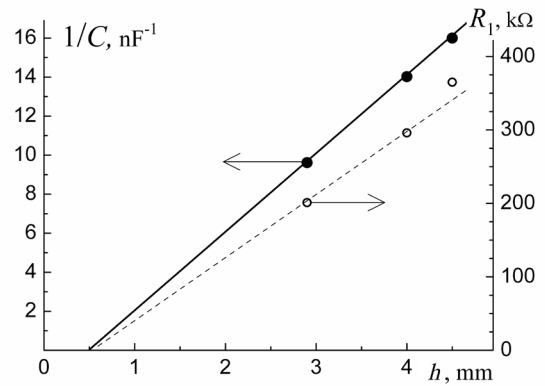


Рис. 3. Зависимости сопротивления R_1 и обратной емкости C^{-1} от толщины образцов h , измеренные при $T = 275^\circ\text{C}$.

Fig. 3. Dependences of resistance R_1 and inverse capacitance C^{-1} on sample thickness h measured at $T = 275^\circ\text{C}$.

показала, что пересечение с осью абсцисс происходит при $h \approx 0.5$ мм. По-видимому, это значение равно суммарной толщине электродов, поэтому в Табл. S2 (дополнительный материал) приведены также толщины образцов без электродов (h^*).

Из Табл. S2 (дополнительный материал) следует, что все параметры ЭС зависят от толщины образцов, кроме P_{CPE} (столбец 6). В этой связи необходимо от R_1 , R_2 , R_3 , T_{CPE} и C перейти к величинам, характеризующим среду. Новые параметры среды не должны зависеть от частоты и геометрических размеров плоскопараллельных образцов.

Резистор R_1 отвечает за сквозную проводимость образцов, что позволяет рассчитать удельную проводимость среды по следующей формуле: $\sigma = h^* / (R_1 \cdot S)$, где S — площадь поверхности. У всех образцов кривые $\sigma(T)$ имеют одинаковый вид (Рис. 4а).

Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса являются идеальными прямыми. Средняя энергия активации проводимости равна 1.05 эВ, разброс по образцам 1–3 составил не более 0.01 эВ.

Цепь « R_3 - C » формально отвечает за высокочастотную (ВЧ) поляризацию. В этом можно убедиться с помощью программы ZView. У произведения $R_3 \cdot C$ геометрические параметры плоскопараллельных образцов сокращаются. Таким образом, вместо R_3 следует использовать ВЧ постоянную времени поляризации: $\tau_{\text{hf}} = R_3 C$ (Рис. 4б). Емкость C моделирует ВЧ поляризуемость среды. ВЧ диэлектрическую проницаемость можно рассчитать по формуле: $\epsilon_{\text{hf}} = Ch^* / (\epsilon_0 S)$, где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума. При изменении температуры наблюдаются колебания диэлектрической проницаемости в пределах от 250 до 270 (Рис. 4с).

Присутствие изломов на кривых, изображенных на Рис. 4б,с, связано, скорее всего, с особенностями работы программы ZView. Цепь « R_3 - C » является корректирующим элементом для основной цепи « R_2 - CPE ». На Рис. S4 (дополнительный материал) показано, что при температуре 300°C элемент « R_3 - C » задает правильную форму годографа импеданса при низких частотах. Однако выше 375°C эта цепь начинает корректировать форму годографа при высоких частотах.

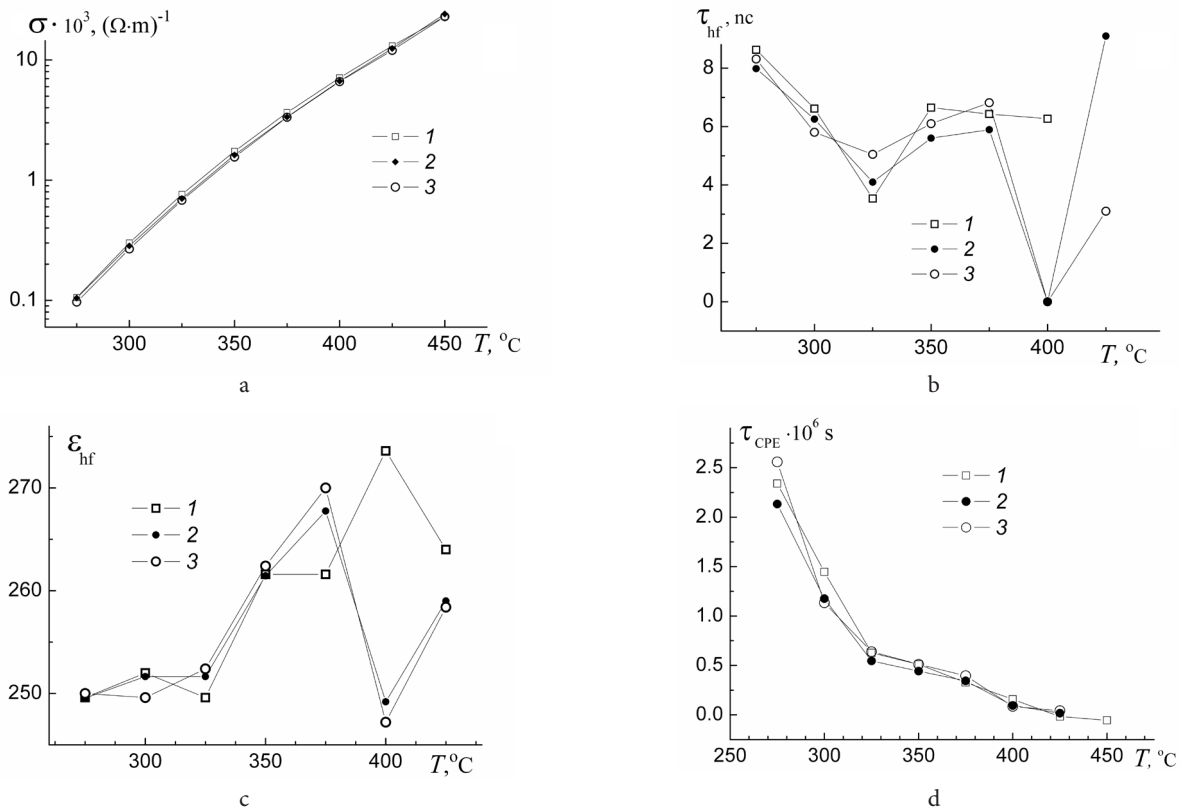


Рис. 4. Зависимости удельной проводимости трех образцов от температуры (а); температурные зависимости времени ВЧ поляризационного процесса для трех образцов (b); зависимости ВЧ-диэлектрической проницаемости образцов от температуры для трех образцов (с); температурные зависимости τ_{CPE} образцов, имеющих толщину (мм): 2.9 (1); 4 (2) и 4.5 (3) (d).

Fig. 4. Dependences of specific conductivity of the three samples on temperature (a); temperature dependencies of the time of HF polarization process for the three samples (b); dependence of HF dielectric permeability of the three samples on temperature (c); temperature dependencies of τ_{CPE} of the samples with the following thickness (mm): 2.9 (1); 4 (2) and 4.5 (3) (d).

Возможно, резистор R_3 является несамостоятельным элементом, так как его сопротивление испытывает скачки при незначительном изменении температуры (Табл. S2, столбец 7, дополнительный материал).

Цепь « R_2 -CPE» моделирует пространственно распределенный поляризационный процесс. Резистор R_2 влияет на тангенс угла диэлектрических потерь этого двухполюсника, который можно рассчитать по формуле [21]:

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{ctg} \frac{\pi P}{2} + R_2 T_{CPE} \omega^p \sin^{-1} \frac{\pi P}{2}. \quad (1)$$

Из соотношения (1) следует, что произведение $R_2 \cdot T_{CPE}$ не зависит от геометрических размеров образца. Недостаток этой величины в её переменной размерности: c^p . В этой связи целесообразно ввести в качестве характеристики неоднородной среды постоянную времени:

$$\tau_{CPE} = \operatorname{sign}(R_2) \cdot (|R_2| \cdot T_{CPE})^{1/p} \quad (2)$$

Данная константа может иметь как положительный знак, так и отрицательный, что не позволяет использовать логарифмическую шкалу. Параметр τ_{CPE} представляет собой обобщенное время поляризации неоднородной среды. Он, как известно, связан с поглощением электромагнитной энергии в диэлектриках. Таким образом, вместо R_2 следует использовать τ_{CPE} (Рис. 4d).

Параметр T_{CPE} не имеет однозначной физической интерпретации. Из формулы для импеданса CPE [21] следует, что при $P=1$ CPE является идеальным конденсатором с емкостью T_{CPE} . Если же $P=0$, то CPE становится резистором, сопротивление которого равно $1/T_{CPE}$. Еще одним неприятным свойством CPE является стремление его емкости к бесконечности при стремлении частоты к нулю. В реальных системах постоянная фаза может наблюдаться при средних частотах в пределах 3–4 декад. Поэтому имеет смысл ввести минимальную частоту, ниже которой модель постоянной фазы перестает работать. Нами установлено, что наиболее подходящей граничной частотой следует взять 2 рад/с. Связано это с тем, что при указанной частоте емкость CPE для параллельной схемы замещения подчиняется следующей формуле: $C_{CPE} \approx T_{CPE} P$. При других частотах связь между C_{CPE} и T_{CPE} будет нелинейной. Таким образом, вместо T_{CPE} необходимо использовать низкочастотную (НЧ) диэлектрическую проницаемость (Рис. 5а) неоднородной среды, которую следует рассчитывать по формуле:

$$\epsilon_{lf} = \frac{PT_{CPE} \cdot h^*}{\epsilon_0 S}. \quad (3)$$

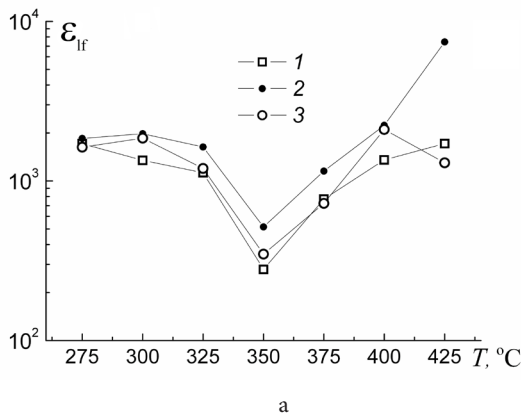
В теории электромагнетизма параметр среды ϵ_{lf} отвечает за рассеяние электромагнитной энергии по ионно-релаксационному механизму.

Вместо параметра P , входящего в формулу для импеданса CPE, часто используют параметр $N=1-P$, который можно было бы назвать коэффициентом поляризационной неоднородности (Рис. 5b). Чем ближе N к нулю, тем среда более однородна. Из Рис. 5a, b следует, что при 350°C происходит выключение медленного поляризационного процесса.

Таким образом, для описания свойств среды целесообразно поменять элементы эквивалентной схемы на параметры среды в соответствии с приведенными выше формулами: $(R_1, R_2, R_3, T_{CPE}, C) \rightarrow (\sigma, \tau_{hp}, \epsilon_{hp}, \tau_{CPE}, \epsilon_{hp}, N)$.

Наибольший интерес с электрохимической точки зрения представляют минимумы при температуре 350°C на Рис. 5a, b. Аналогичное явление было исследовано в работе [21], где падение емкости образцов при температурах 260–280°C объяснено биполярной ионной проводимостью, осуществляемой ионами Cu^+ и O^{2-} . Согласно предложенной модели, уже при комнатной температуре часть катионов меди обладает подвижностью. Что касается анионов кислорода, то они включаются в перенос заряда при 250°C. Присутствие в системе подвижных частиц, имеющих заряд разного знака, приводит к их взаимодействию, в результате которого могут образовываться электронейтральные ассоциаты. Этот процесс заканчивается после полной нейтрализации тех ионов, концентрация которых меньше. В работе [21] описанная выше модель была подтверждена данными импеданс-спектроскопии. Оказалось, что наилучшая точность ЭС образца в диапазоне температур 260–280°C достигается после введения в ЭС импеданса Геришера (GE) [22].

Возвращаясь к $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, рассмотрим годограф его импеданса более подробно. Известно, что GE при высоких частотах совпадает с элементом Варбурга, который по своей сути является частным случаем CPE с параметром $P=0.5$. Следовательно, угол пересечения обоих годографов с осью абсцисс при $\omega \rightarrow \infty$ равен 45°. В отличие от импеданса Варбурга, в элементе GE задается время жизни ионов, которое можно определить с помощью импеданс-спектроскопии.



Поскольку при низких частотах все ионы погибают, то при $\omega \rightarrow \infty$ кривая годографа пересекает ось абсцисс под углом 90°. Если теперь внимательно посмотреть на Рис. 3, то годографы, измеренные при температурах 275–325°C вполне соответствуют модели Геришера. Таким образом, необходимо провести аппроксимацию экспериментальных годографов двумя моделями, приведенными на Рис. 6.

В ЭС (Рис. 6a) конденсатор C отвечает за ВЧ-поляризацию, резистор R — за сквозную проводимость. Моделирование с помощью программы ZView показало, что для температур 275–300°C схема (Рис. 6a) оказалась значительно точнее формальной ЭС (Рис. 2). Необходимо также отметить, что в схеме (Рис. 6a) на два параметра меньше, чем в схеме на Рис. 2. Таким образом, процесс Геришера является основным при 275–300°C. При более высоких температурах появилась иономиграционная поляризация, для учета которой пришлось ввести в ЭС цепь « R_2 -CPE» (Рис. 6b). При повышении температуры область частот, в которой можно моделировать импеданс элементом GE, постепенно сужается, а частотный интервал ионо-миграционной поляризации расширяется. Моделирование годографов схемой (Рис. 6b) оказалось менее точным. Значения критерия точности χ^2 приведены в Табл. S2, столбце 5 (дополнительный материал). Недостаток эквивалентной схемы (Рис. 6b) заключается в слишком большом количестве параметров. Таким образом, при температуре более 325°C наиболее точной является ЭС на Рис. 2.

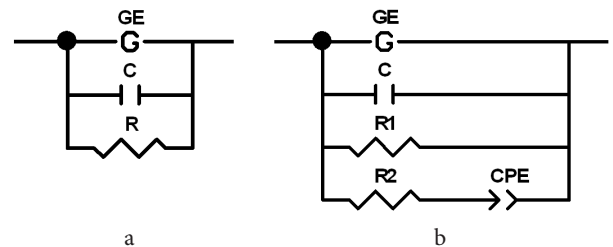


Рис. 6. Эквивалентные схемы (a) и (b), содержащие элемент Геришера.

Fig. 6. Equivalent circuits (a) and (b) containing a Gerischer element.

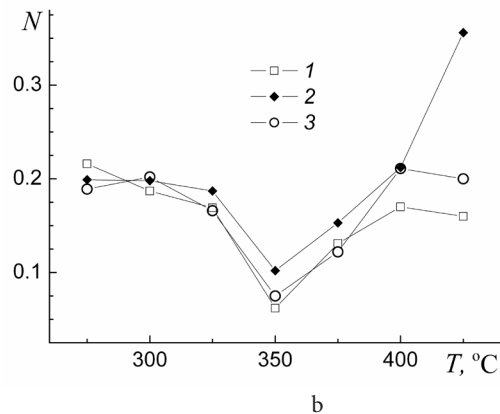


Рис. 5. Температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости неоднородной среды от частоты π^{-1} Гц, полученные для трех образцов (a); зависимости коэффициента поляризационной неоднородности трех образцов от температуры (b).

Fig. 5. Temperature dependencies of low frequency dielectric permeability of inhomogeneous medium on frequency π^{-1} Hz obtained for the three samples (a); dependences of polarization inhomogeneity coefficient of the three samples on temperature (b).

Обнаружение эффекта Геришера свидетельствует об участии в поляризационном процессе при низких температурах катионов, входящих в состав $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Высокая диэлектрическая проницаемость может быть получена, если в процессе поляризации участвуют электроны и катионы, так как в этом случае происходит нейтрализация зарядов. Поляризационный процесс идет в условиях дефицита катионов. Этим объясняется влияние толщины образцов на их диэлектрическую проницаемость (Рис. 1). Чем толще образец, тем больше запас подвижных катионов. В соответствии с этим, диэлектрическая проницаемость толстых образцов может оказаться выше. Кроме того, диэлектрические потери таких образцов значительно выше, так как ионы мигрируют на большие расстояния.

4. Выводы

В работе подробно описан процесс построения эквивалентной схемы образца, основанный на анализе формы годографа импеданса и методах преобразования RC-двухполюсников. Вычисления выполнены с помощью программы ZView. Введены несколько новых электрических объемных характеристик материала, которые могут быть рассчитаны из значений элементов эквивалентной схемы. Показано, что данные характеристики не зависят от частоты электромагнитного поля и от геометрических размеров образца.

Моделирование электрических свойств $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ методом ЭС показало, что среда обладает температурно-зависимой сквозной проводимостью с энергией активации 1.05 эВ. Электронная поляризация обеспечивает диэлектрическую проницаемость около 260, которая практически не зависит от температуры и частоты электромагнитного поля. При 275–300°C доминирующий поляризационный процесс соответствует модели Геришера. Это указывает на образование анионно-катионных ассоциатов, что сопровождается падением низкочастотной емкости образцов. При температуре свыше 300°C в образцах появляется ионо-миграционная поляризация, благодаря которой при низких частотах наблюдается рост емкости и диэлектрических потерь. При дальнейшем повышении температуры до 400°C ионо-миграционный процесс начинает доминировать во всем исследуемом диапазоне частот. На основе проведенного исследования сделан вывод об участии в поляризационном процессе при комнатной температуре подвижных катионов меди (II). Это позволяет объяснить необычно большую величину диэлектрической проницаемости образцов. При 300°C происходит активизация анионов кислорода, которые подавляют катионную проводимость. Таким образом, при 300°C происходит замена катионной проводимости на анионную.

Дополнительный материал/Supplementary Material.

Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала (lettersonmaterials.com)./The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).

Литература/References

1. A. Deschanvres, B. Raveau, F. Tollemer. Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 4077 (1967).
2. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight. J. Sol. St. Chem. 151, 323 (2000). [Crossref](#)
3. J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian. Sol. St. Comm. 135, 260 (2005). [Crossref](#)
4. H. E. Kim, S.-D. Yang, J.-W. Lee, H. M. Park, S.-I. Yoo. J. Cryst. Growth. 408, 60 (2014). [Crossref](#)
5. D. Qin, G. Liang. Alloys and Comp. 549, 11 (2013). [Crossref](#)
6. C. S. Han, H. R. Choi, H. J. Choi, Y. S. Cho. Chem. Mater. 29, 5915 (2017). [Crossref](#)
7. M. V. Gorev, I. N. Flerov, A. V. Kartashev, S. Guillemet-Fritsch. Phys. Sol. St. 54, 1785 (2012). [Crossref](#)
8. W. Hao, J. Zhang. J. Alloys Compd. 559, 16 (2013). [Crossref](#)
9. Z. Yang, Y. Zhang, R. Xiong, J. S. Z. Yang, Y. Zhang, R. Xiong, J. Shi. Mater. Res. Bull. 48, 310 (2013). [Crossref](#)
10. C.-M. Wang, K.-S. Kao, S.-Y. Lin, Y.-C. Chen, S.-C. Weng. J. of Phys. Chem. Sol. 69, 608 (2008). [Crossref](#)
11. M. Li, X. L. Chen, D. F. Zhang, Q. Liu, C. X. Li. Ceram. Intern. 41, 14854 (2015). [Crossref](#)
12. N. A. Sekushin, N. A. Zhuk, L. A. Koksharova et al. Lett. on Mater. 9 (1), 5 (2019). (in Russian) [Н.А. Секушин, Н.А. Жук, Л.А. Кокшарова и др. Письма о материалах. 9 (1), 5 (2019).] [Crossref](#)
13. L. Sun, Z. Wang, Y. Shi, E. Cao, Y. Zhang, H. Peng, L. Ju. Ceram. Intern. 41, 13486 (2015). [Crossref](#)
14. A. K. Rai, N. K. Singh, S.-K. Lee, K. D. Mandal, D. Kumar, O. Parkash. J. Alloys Compd. 509, 8901 (2011). [Crossref](#)
15. N. A. Zhuk, S. M. Shugurov, V. A. Belyy et al. Ceram. Intern. 44, 20841 (2018). [Crossref](#)
16. R. Löhnert, R. Schmidt, J. Töpfer. J. Electroceram. 34, 241 (2015). [Crossref](#)
17. J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. F. Ain, K. Deraman, Z. A. Ahmad. Mater. Lett. 61, 1835 (2007). [Crossref](#)
18. J.-W. Lee, J.-H. Koh. Ceram. Intern. 41, 10442 (2015). [Crossref](#)
19. P. Liu, Y. Lai, Y. Zeng, S. Wu, Z. Huang, J. Han. J. Alloys Compd. 650, 59 (2015). [Crossref](#)
20. L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalij et al. Thes. Rep. XII Eur. Crystallogr. Meet. 3, 155 (1985).
21. N. A. Sekushin, M. S. Koroleva. Russ. J. Electrochem. 54, 714 (2018). [Crossref](#)
22. B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester. Sol. St. Ion. 157, 29 (2003). [Crossref](#)