

- [7] Agee J. H., Wilcox J. B., Abbey L. E., Moran T. F. Chemical Physics, 1981, v. 61, N 1/2, p. 171—179.
 [8] Manvelyan R. V., Zinoviev A. G., Perov A. A., Kupriyanov S. E. Proc. XV Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Minsk, 1981, Pt 1, p. 439—440.
 [9] Collins L. A., Cartwright D. C., Wadt W. R. J. Phys. B. Atom. Mol. Phys., 1980, v. 13, N 20, p. L613—L618.

Научно-исследовательский
 физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
 Москва

Поступило в Редакцию
 17 февраля 1986 г.
 В окончательной редакции
 8 января 1988 г.

УДК 537.312.5

Журнал технической физики, т. 58, в. 6, 1988

ПОЗИСТОРНЫЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОТАНТАЛАТЕ СВИНЦА И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ФЕРРОНИОБАТОМ СВИНЦА

И. П. Раевский, М. А. Малицкая, В. П. Филиппенко, О. И. Прокопало,
 Л. П. Башкирова, Л. Г. Коломин

Позисторный эффект, заключающийся в аномальном увеличении с ростом температуры удельного сопротивления ρ полупроводниковой сегнетокерамики в области фазового перехода, находит широкое практическое применение [1, 2]. Вместе с тем количество соединений, в которых наблюдался этот эффект, сравнительно невелико [3], что связано главным образом со сложностью перевода большинства оксидных сегнетоэлектриков в полупроводниковое состояние. Наличие у титаната бария — основы всех используемых сейчас позисторных материалов — целого ряда недостатков (узкий интервал концентраций легирующих добавок, высокая температура спекания, ограниченные возможности управления температурным

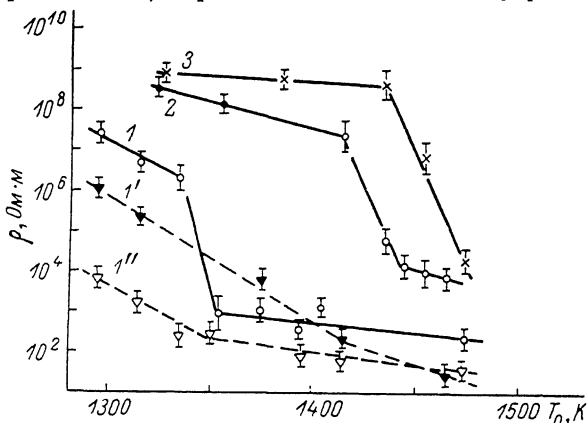


Рис. 1. Зависимости ρ при 300 К от температуры обжига T_0 керамик $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, полученных обжигом смеси исходных оксидов (1, 1', 2, 3) или предварительно синтезированной при 1170 К материала (1'). $x=0$ (1, 1', 1''), 0.3 (2) и 0.5 (3).

Охлаждение проводилось со скоростью 100 К/ч до 1100 К, после чего образцы остывали вместе с печью. В случае 1'' образцы резко охлаждались от T_0 до комнатной температуры.

положением аномалии ρ [1, 2]) делают актуальными попытки получения позисторных свойств у других сегнетоэлектриков. В данной работе сообщается об обнаружении позисторного эффекта в тройном сегнетоэлектрическом оксиде — ферротанталате свинца (ФТС) $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ — и его твердых растворах с феррониобатом свинца (ФНС) $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

Образцы для исследований получали по обычной керамической технологии. Оксиды свинца, железа, ниобия и тантала перемешивались в фарфоровых ступках, и из полученной смеси прессовали диски диаметром 10 и толщиной 2 мм. Обжиг проводили в плотно закрытых алуновидных тиглях без использования атмосферообразующей засыпки. Время обжига составляло 2 ч, скорость подъема температуры 450 К/ч, скорость охлаждения после обжига 100 К/ч. Измерения ρ проводили двухзондовым методом на образцах с электродами из индий-

галлиевого сплава. Погрешность определения ρ не превышала 7 %, температуры при измерениях $\rho(T) - 2$ К.

В работе [4], где описаны позисторные свойства ФНС, являющегося аналогом ФТС, было отмечено, что сильное влияние на величину ρ оказывает валентное состояние железа, которое чувствительно к условиям получения керамики. Нами исследованы зависимости ρ при 300 К керамик ФНС, ФТС и их твердых растворов от температуры обжига T_0 (рис. 1). Каждая точка получена усреднением данных для 3—5 образцов. У всех исследованных составов ρ уменьшается при повышении T_0 . На зависимостях $\rho(T_0)$ имеется участок резкого уменьшения ρ , причем при температурах, больших или меньших температур, соответствующих этому участку, ρ сравнительно слабо зависит от T_0 . Положение участка резкого уменьшения ρ на оси температур зависит от состава шихты и изменяется от 1290—1310 К для ФНС до 1440—1470 К для ФТС. У образцов, подвергавшихся после обжига закалке (резкому охлаждению до комнатной температуры), а также у образцов, прошедших предварительный синтез при 1170 К, зависимости $\rho(T_0)$ сильно размываются и выделить на них участок резкого изменения ρ не всегда удается (рис. 1). Такой вид зависимостей $\rho(T_0)$ хорошо согласуется с предположением о том, что при обжиге по мере повышения температуры увеличивается вероятность изменения валентности железа $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, что сопровождается образованием дефицита по кислороду. При охлаждении окисление начинается с поверхности образца, а также с границ зерен, где коэффициент диффузии кислорода значительно выше, чем в объеме зерен [1, 2]. Полнота протекания реакции окисления по всему объему образца при охлаждении зависит от многих факторов, в частности от скорости охлаждения, плотности керамики, локальных отклонений от стехиометрии, размера зерен и т. д. Как правило, в объеме зерен керамики сохраняется значительное количество ионов Fe^{2+} и перенос заряда, по-видимому, осуществляется путем перескока электронов между разновалентными ионами железа.

По данным исследования термоэда, образцы с низким ρ имели электропроводность n -типа. Средний размер зерен составлял 5—10 мкм. С повышением T_0 потери веса образцов, связанные с испарением PbO , увеличивались от 2—3 % при 1300—1350 К до 5—7 % при 1450 К. С ростом содержания в шихте оксида тантала наблюдалось увеличение количества пирохлорной фазы, которое в образцах ФТС достигало, по данным рентгенофазового анализа, 20—30 %.

Исследование температурных зависимостей ρ наиболее проводящих образцов твердых растворов системы ФНС—ФТС показало, что как крайние компоненты, так и промежуточные составы проявляют позисторные свойства (рис. 2). Участок положительного температурного коэффициента сопротивления у всех составов начинается в той же области температур, где наблюдается максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

С ростом частоты измерительного поля аномалии ρ у всех исследованных образцов уменьшались. Расчеты на основе модели поликристаллического образца с кубическими зернами, равномерно окруженными межзеренной прослойкой [5], свидетельствуют о резком различии значений ρ зерен ρ_z и прослоек $\rho_{п.}$, а также о различном характере их температурных зависимостей ($\rho_z \ll \rho_{п.}$, позисторный эффект обусловлен главным образом увеличением $\rho_{п.}$). Эти данные свидетельствуют о том, что в ФТС, ФНС и их твердых растворах позисторный эффект, как и в $BaTiO_3$, связан с образованием барьерных слоев на границах зерен керамики.

Следует отметить, что ФТС — первый сегнетоэлектрик с температурой перехода ниже комнатной, в котором удалось обнаружить позисторный эффект. Ранее для получения позисторных материалов с рабочим участком в этой области температур приходилось использовать твердые растворы на основе титаната бария [1, 2] или станната бария [3] с большим содержанием второго компонента, у которых получать полупроводниковые свойства обычно сложнее, чем в индивидуальных соединениях.

Величина ρ и в еще большей степени величина аномалии $\rho(T)$ в ФНС и ФТС, кроме температуры обжига, сильно зависят также от времени обжига, скорости охлаждения после

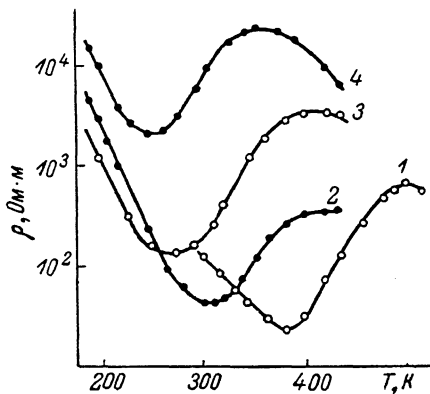


Рис. 2. Температурные зависимости ρ керамик $PbFe_{0.5}Nb_{0.5-x}Ta_xO_3$. $x=0$ (1), 0.3 (2), 0.4 (3) и 0.5 (4).

спекания, режимов термообработок как шихты, так и спеченой керамики, введения различных модифицирующих добавок. Это открывает возможности оптимизации позисторных характеристик керамики на основе ФНС и ФТС. Таким образом, ФТС и его твердые растворы могут явиться основой для создания низкотемпературных позисторных материалов.

Литература

- [1] Шефтель И. Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1973. 415 с.
- [2] Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
- [3] Раевский И. П., Емельянов С. М., Тарасенко П. Ф. В кн.: Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М., 1984, с. 46—50.
- [4] Nomura S., Doi K. Jap. J. Appl. Phys., 1970, v. 9, N 6, p. 716—718.
- [5] Богатин А. С., Прокопало О. И. Изв. вузов. Физика, 1970, № 3, с. 96—100.

Ростовский государственный университет
Научно-исследовательский институт физики

Поступило в Редакцию
17 марта 1987 г.

УДК 537.312.62

Журнал технической физики, т. 58, в. 6, 1988

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОТВОДА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ НОРМАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ В ШИРОКИХ ПЛЕНКАХ НИТРИДА НИОБИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТОКА

О. Г. Вендик, С. Г. Колесов, О. В. Пахомов, А. С. Рубан

В настоящей статье приведены результаты экспериментального исследования кинетики разрушения сверхпроводящего состояния в пленке нитрида ниобия под действием импульсов транспортного тока в широком интервале температур. Пленки нитрида ниобия, для которых характерно большое удельное сопротивление, являются удобным модельным материалом для исследования процесса разрушения сверхпроводящего состояния. Известно, что на вид вольт-амперной характеристики сверхпроводниковой пленки существенное влияние оказывает эффективность теплоотвода от пленки в подложку [1], которая при низких температурах определяется контактными термическим сопротивлением [2].

Пленки были получены на подложках из сапфира толщиной 1 мм методом геттерного реактивного распыления ниобиевой мишени [3]. Эксперименты проводились на пленке шириной $W=30$ мкм, толщиной $h=175$ нм, длиной $l=2$ мм с удельным электросопротивлением постоянному току в нормальном состоянии $\rho_N=16$ мкОм·м. Критическая температура T_c определялась по появлению сопротивления в 0.1 Ом и составляла для данного образца 12.4 К. Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной в работе [4]. Прямоугольные импульсы тока длительностью 10^{-6} — 10^{-3} с подавались на пленку от генератора с внутренним сопротивлением $R_p=50$ Ом. Минимальное значение измеряемых напряжения и тока составляли 10^{-3} В и 10^{-4} А соответственно.

При амплитуде импульсов тока $I=I_T$ часть пленки переходила в нормальное состояние. Форма импульсов тока и падения напряжения на пленке при $I=I_T$ в обобщенном виде представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что процесс разрушения сверхпроводящего состояния в пленке состоит из трех этапов. На первом этапе длительностью $\Delta t_{зд}=2\div 5$ мкс напряжение на пленке сохранялось постоянным $U_{зд}$; ток, протекающий через пленку, оставался равным I_T . Величина $\Delta t_{зд}$ определяется величиной тока в начале импульса [4]. В данных экспериментах ток I_T соответствовал максимально возможному значению $\Delta t_{зд}$. На втором этапе длительностью $\Delta t^*=0.08$ мкс имеет место увеличение падения напряжения до величины U^* и уменьшение тока до величины I^* . На третьем этапе напряжение на пленке U увеличилось до стационарного значения, соответствующего установившемуся сопротивлению пленки, а ток при этом уменьшался до величины I_p с характерным временем установления $\tau_v=1\div 3$ мкс.

По осциллограммам тока и напряжения рассчитывалось сопротивление $R_{зд}$, которое имела пленка в течение времени задержки $\Delta t_{зд}$, а также сопротивление $R^*=U^*/I^*$, образующееся к концу интервала Δt^* . При пропускании через пленку импульсов тока амплитудой