

05;06;12

Аномалия электросопротивления в полупроводниковой керамике ниобата–танталата натрия–лития

© И.П. Раевский, М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, М.А. Малицкая

НИИ физики при Ростовском государственном университете,
Ростов-на-Дону
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Кольского научного центра РАН, Апатиты

Поступило в Редакцию 22 октября 1999 г.

В сегнетоэлектрической керамике $\text{Na}_{0.88}\text{Li}_{0.12}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ с повышенной путем восстановления в вакууме электронной проводимостью обнаружена аномалия электросопротивления R позисторного типа в области температур 350–400°С, вблизи которой в невосстановленной керамике происходит переход в состояние с суперионной проводимостью. Аномалия $R(T)$ наблюдается при измерениях как на воздухе, так и в вакууме, а ее величина зависит от степени восстановления и частоты измерительного поля, достигая 4–5 порядков в наиболее проводящих образцах при измерениях на постоянном токе. Предполагается, что аномалия $R(T)$ локализована в приэлектродном слое и обусловлена взаимодействием процессов электронного и ионного транспорта.

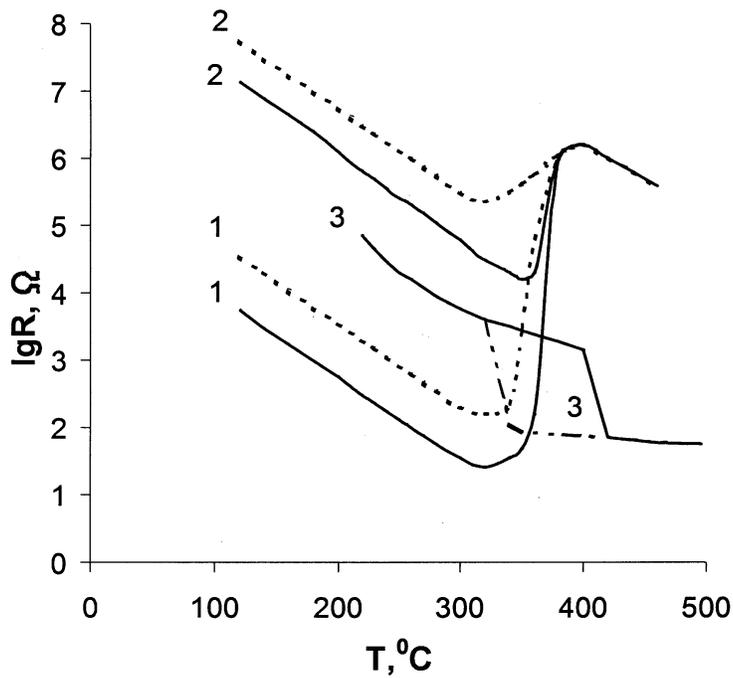
Позисторы-терморезисторы, электросопротивление R которых резко возрастает в определенном температурном интервале, широко применяются в качестве датчиков температуры, саморегулирующихся нагревательных элементов, ограничителей тока и напряжения и т.п. [1,2]. Наибольшее распространение получили позисторы из полупроводниковой сегнетоэлектрической (СЭ) керамики на основе BaTiO_3 , у которых область положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) наблюдается вблизи СЭ точки Кюри. Позисторный эффект в СЭ керамике обусловлен барьерными слоями на границах зерен, сопротивление которых сильно зависит от диэлектрической проницаемости материала [1,2]. Одним из существенных недостатков сегнетокерамических позисторов является невозможность их использования в средах с низким парциальным давлением кислорода, так как при этом происходит деградация барьерных слоев [2,3]. В связи с этим актуальным является

поиск новых физических эффектов, которые могут быть использованы для создания позисторов, свободных от этого недостатка. В данной работе сообщается об обнаружении у полупроводниковой керамики твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ аномалии сопротивления позисторного типа, которая проявляется при измерениях как на воздухе, так и в вакууме.

Керамические образцы твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ с $x = 0.12$ и $y = 0.50$ (NLNT 12/50) получены твердофазным синтезом с последующим обжигом без давления. Рентгенофазовый анализ показал, что все исследовавшиеся образцы являются однофазными и имеют структуру типа перовскита. После шлифовки на образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм вжиганием пасты или магнетронным напылением наносились электроды из платины или серебра. Измерения R проводили на постоянном или переменном токе в ходе непрерывного нагревания и охлаждения со скоростью 2–5 К/мин.

При восстановлении в вакууме (остаточное давление 10^{-3} мм Hg, температура 650–750°C) электрическое сопротивление R образцов керамики NLNT 12/50 уменьшалось на несколько порядков и керамика приобретала полупроводниковые свойства. Восстановленные образцы имели цвет от темно-синего до черного и проводимость n -типа. Эти результаты свидетельствуют о том, что, как и в других оксидах семейства перовскита, полупроводниковые свойства восстановленной в вакууме керамики NLNT обусловлены высокой концентрацией кислородных вакансий, образующих донорные центры [4].

На температурных зависимостях R восстановленной керамики NLNT 12/50, измеренных на постоянном токе как в вакууме, так и в воздухе в области 350–400°C, в ходе нагревания наблюдался участок ПТКС. Этот участок наблюдался и при охлаждении и имел температурный гистерезис, достигающий 15–20 К (рис. 1, кривые 1, 2). Высота максимума $R(T)$ практически не зависит от степени восстановления NLNT, вследствие чего аномалия $R(T)$ сильнее всего выражена в наиболее проводящих образцах (см. рисунок, кривая 1). При измерениях на воздухе имело место частичное окисление образцов, приводящее к постепенному увеличению их сопротивления от цикла к циклу, однако различие в значениях R при нагреве и последующем охлаждении было намного меньше величины скачка R в области ПТКС. Этот факт, а также то обстоятельство, что область ПТКС на зависимостях $R(T)$ наблюдается и при измерениях в вакууме, где окисления не происходит,



Температурные зависимости сопротивления R образцов восстановленной в вакууме керамики $\text{Na}_{0.88}\text{Li}_{0.12}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, имеющих различную величину сопротивления при комнатной температуре, измеренные на воздухе при постоянном токе (1, 2). Для сравнения показана температурная зависимость объемного сопротивления невосстановленной керамики, определенная с помощью дисперсионного анализа комплексного адмитанса по результатам измерений в частотном диапазоне 10 Hz–10 MHz (3). Сплошные линии — нагрев, пунктир — охлаждение.

свидетельствует о том, что эффект ПТКС в восстановленной керамике NLNT не связан с окислением образца.

В составе NLNT 12/50 СЭ фазовых переходов при температурах, близких к области ПТКС, не наблюдается [5], поэтому природа эффекта ПТКС в восстановленной керамике NLNT 12/50, по-видимому, иная, чем в полупроводниковых керамиках других оксидов семейства перовскита [1,2,6]. Вместе с тем в невосстановленной керамике NLNT

12/50 в области 400–450°С происходит переход в состояние с суперионной проводимостью, сопровождающийся скачкообразным увеличением проводимости на 1–2 порядка [7]. На рис. 1 (кривая 3) показана температурная зависимость объемного сопротивления невосстановленной керамики NLNT 12/50, определенная по данным дисперсионного анализа комплексного адмитанса [7], что позволило исключить сопротивление приэлектродного слоя. Нижняя ветвь этой кривой соответствует состоянию с суперионной проводимостью, верхняя — состоянию со смешанной электронной и ионной проводимостью, причем относительный вклад последней увеличивается с ростом температуры. Из рисунка видно, что область ПТКС на зависимостях $R(T)$ восстановленной керамики NLNT приблизительно совпадает с областью температурного гистерезиса перехода в состояние с суперионной проводимостью.

Отметим, что, согласно теории суперионных проводников, при определенных значениях параметров ионно-электронного взаимодействия резкое изменение ионной концентрации может приводить к значительному изменению концентрации электронных носителей [8]. В общем случае это изменение обусловлено образованием вакансионных дефектов и частичным нарушением периодической структуры кристаллической решетки.

В восстановленной керамике NLNT 12/50 аномалия $R(T)$ сильно уменьшается с ростом частоты измерительного поля уже при частотах выше 50–100 Hz, и при 1000 Hz она в 30–100 раз меньше, чем при 50 Hz. Эти данные свидетельствуют о том, что эффект ПТКС обусловлен, скорее всего, приэлектродными слоями. Возможно, это обусловлено тем, что ионно-электронное взаимодействие наиболее сильно проявляется в двойном электрическом слое, образуемом вблизи электрода [7,8]. Таким образом, в керамике $\text{Na}_{0.88}\text{Li}_{0.12}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, обладающей высокими значениями электронной проводимости, в области температур 350–400°С, вблизи которой происходит переход в состояние с суперионной проводимостью, обнаружена аномалия сопротивления R позисторного типа. Тот факт, что эта аномалия устойчива и в вакууме, открывает возможность изготовления на основе $\text{Na}_{0.88}\text{Li}_{0.12}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ позисторов, способных работать в средах с низким парциальным давлением кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проекты № 99–02–17575 и 97–03–33601.

Список литературы

- [1] *Шефтель И.Т.* Терморезисторы. М.: Наука. 1973. 416 с.
- [2] *Полупроводники на основе титаната бария* / Пер. с япон. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
- [3] *Валеев Х.С., Квасков В.Б.* Нелинейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1983. 160 с.
- [4] *Raevski I.P., Maksimov S.M., Fisenko A.V.* et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V 10. P. 6705–6717.
- [5] *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Серебряков Ю.А.* и др. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 1135–1142.
- [6] *Раевский И.П., Павлов А.Н., Прокопало О.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2262–2264.
- [7] *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Серебряков Ю.А.* и др. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 9. С. 1995–1998.
- [8] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. Химия твердого тела. М., 1987. В. 4. С. 128–134.