

**ИЗМЕНЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ КЕРАМИК
ТИТАНАТА БАРИЯ В ДИАПАЗОНЕ 4,2 - 300 К ПРИ
РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ**

Н.В. Аншукова, В.Г. Гавриляченко*, А.И. Головашкин, В.С. Горелик,
Р.У. Девликанова, В.Д. Комаров*, К.В. Мицен, О.Н. Разумовская*,
И.А. Трифонов*, Е.Г. Фесенко*

Установлено, что при определенных условиях легирования и термообработки керамик титаната бария их сопротивление практически не возрастает в интервале температур 300 — 4,2 К и оказывается на 10-11 порядков меньше, чем у номинальных образцов.

Введение гетеровалентных замещающих примесей и редуцирование концентрации кислорода может приводить к резкому повышению электропроводности диэлектрических материалов /1, 2/. Это относится, в частности, к сегнетоэлектрическим материалам типа перовскита: титанату стронция, титанату бария и другим. В работе /3/ показано, что наиболее существенным образом можно влиять на электропроводность титаната бария при замещении бария (Ba^{2+}) ионами Y^{3+} , La^{3+} и Sm^{3+} , а также при замещении титана (Ti^{4+}) ионами Sb^{5+} .

В случае титаната стронция введение легирующих примесей и термообработка позволили довести концентрацию носителей при комнатной температуре до значений $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При низких температурах ($T_c \sim 0,7 \text{ К}$) в таком материале может происходить переход в сверхпроводящее состояние. Аналогичная ситуация реализуется и в некоторых других перовскитах: $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($T_c \approx 10 \text{ К}$), $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($T_c \approx 30 \text{ К}$).

В данной работе получены керамики титаната бария с высокой электропроводностью и проведен анализ их температурной зависимости в диапазоне 300 - 4,2 К.

Керамические образцы были приготовлены методом твердофазной реакции в смеси порошков исходных компонентов ($BaCO_3$, TiO_2 и др.) путем нагревания их до температуры $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов на воздухе. Затем получившийся порошок спекался в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Спекание проводилось в воздушной атмосфере при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение нескольких часов. Редуцирование по кислороду осуществлялось методом термовакuumной обработки (ТВО) путем понижения парциального давления кислорода в окружаю-

* Институт физики РГУ, Ростов-на-Дону.

Удельное сопротивление керамик титаната бария при $T = 300 \text{ K}$

Модификатор	Концентрация, ат. %	ρ_v , Ом·см (до ТВО)	Режим ТВО			ρ_v , Ом·см (после ТВО)
			t, °C	Время, ч	Давление, торр	
1	2	3	4	5	6	7
-	0	$4,50 \cdot 10^{10}$	1200	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,09
La	0,67	$1,09 \cdot 10^9$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,20
	0,13	$2,14 \cdot 10^{10}$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,03
	0,20	$7,72 \cdot 10^3$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,20
	0,27	$5,09 \cdot 10^9$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,97
	0,33	$1,02 \cdot 10^{10}$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,30
Sm	0,67	$1,46 \cdot 10^{10}$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,00
	0,13	$2,41 \cdot 10^{11}$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,74
	0,20	$1,90 \cdot 10^4$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,00
	0,27	$7,34 \cdot 10^3$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,44
	0,33	$5,05 \cdot 10^3$	1275	4	$1,4 \cdot 10$	0,55
Y	0,67	$1,46 \cdot 10^{10}$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,00
	0,13	$2,41 \cdot 10^{11}$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,74
	0,20	$1,90 \cdot 10^4$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,00
	0,27	$7,34 \cdot 10^3$	1275	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,44
	0,33	$5,05 \cdot 10^3$	1275	4	$1,4 \cdot 10$	0,55
In	0,067	$5,22 \cdot 10^9$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,10
	0,13	$3,72 \cdot 10^9$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	3,70
	0,20	$8,67 \cdot 10^9$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	3,10
	0,27	$1,11 \cdot 10^{10}$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,30
	0,33	$4,13 \cdot 10^9$	1205	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	5,40
Bi	0,067	$3,52 \cdot 10^4$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	37,00
	0,13	$1,05 \cdot 10^7$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,30
	0,20	$1,01 \cdot 10^9$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,91
	0,27	$6,17 \cdot 10^{10}$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,50
	0,33	$1,12 \cdot 10^{11}$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,91
Sb	0,08	$1,65 \cdot 10^{10}$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,70
	0,16	$1,87 \cdot 10^4$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,10
	0,24	$6,15 \cdot 10^5$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,70
	0,32	$1,55 \cdot 10^{10}$	1200	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,96

щей среде, повышения температуры и изменения длительности отжига.

Для измерений удельного сопротивления на образцы наносились серебряные или платиновые электроды; сопротивление образцов измерялось по двухэлектродной схеме.

В табл. 1 представлены значения удельного объемного сопротивления ρ_v полученных образцов титаната бария, модифицированных различными примесями и подвергнутых ТВО. Как видно из левой части табл. 1, для всех модификаторов при определенной концентрации примесей наблюдается понижение сопротивления на 6, 7 порядков по сравнению с исходным образцом. После термообработки (правая колонка табл. 1) удельное сопротивление уменьшается до значений $\rho_v = 1 - 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для всех модификаторов, т.е. общее падение сопротивления керамик титаната бария при этом происходит на 10 - 11 порядков.

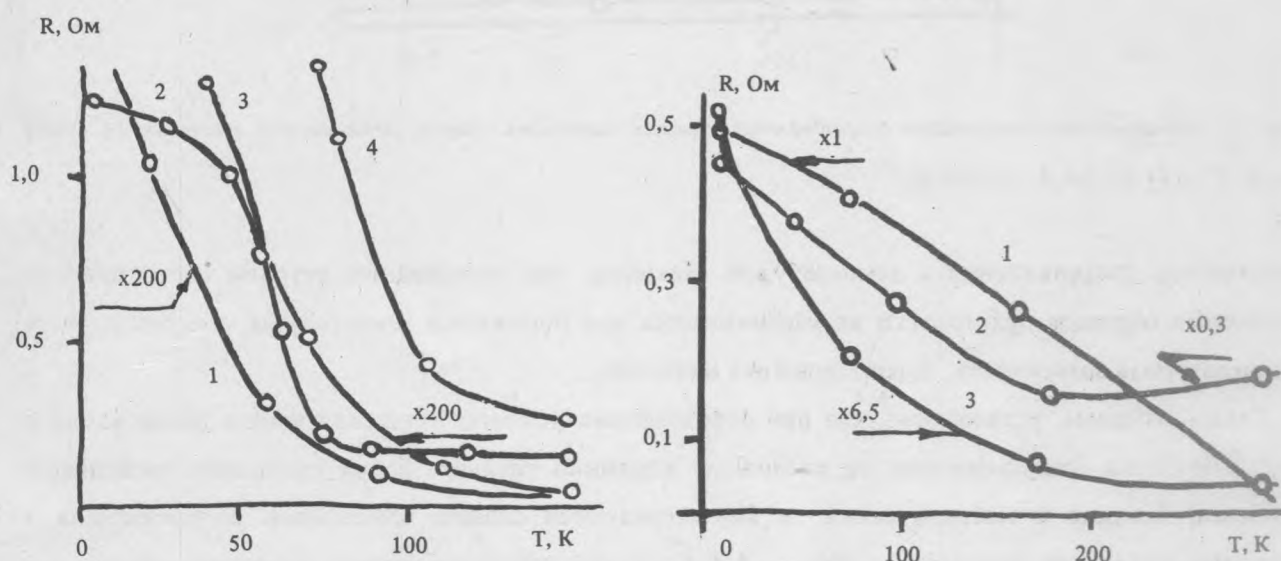


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления керамик титаната бария, легированных индием (1 - 0,08 ат.%; 2 - 0,16 ат.%; 4 - 0,32 ат.%) и сурьмой (3 - 0,08 ат.%)

Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления керамик титаната бария, легированных лантаном (1 - 0,08 ат.%; 2 - 0,24 ат.%; 3 - 0,33 ат.%)

На рис. 1—3 приведены температурные зависимости сопротивлений для керамик титаната бария с различными легирующими примесями в интервале температур 300 — 4,2 К. Для образцов, легированных индием и сурьмой, наблюдается полупроводниковый ход изменения сопротивления с температурой, т.е. при понижении температуры сопротивление керамики возрастает от нескольких Ом до $10^3 - 10^4$ Ом. При легировании лантаном с понижением температуры сопротивление керамики увеличивается не более, чем на порядок. Реализуются также случаи немонотонного

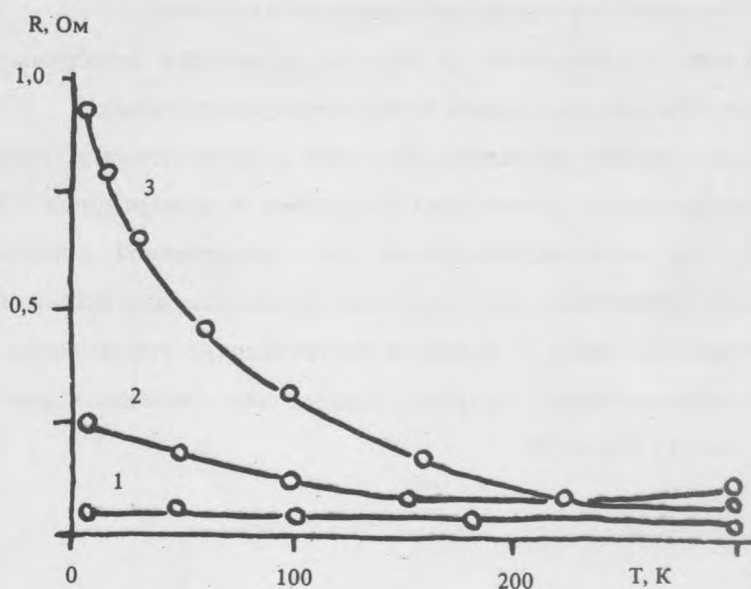


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления керамик титаната бария, легированных иттрием (1 - 0,05 ат.%; 2 - 0,24 ат.%; 3 - 0,4 ат.%).

изменения сопротивления с температурой. Наконец, при легировании иттрием сопротивление некоторых образцов практически не увеличивается при понижении температуры, т.е. реализуется температурная зависимость, характерная для металлов.

Таким образом, установлено, что при определенных режимах гетеровалентного легирования и термообработки (редуцирование по кислороду) керамики титаната бария проявляют проводящие свойства, близкие к металлическим, и характеризуются слабым изменением сопротивления в широком интервале температур: 300 — 4,2 К. Такой результат можно интерпретировать как близость рассматриваемых керамик к сверхпроводящему состоянию /4, 5/. В связи с этим представляется целесообразной дальнейшая вариация типа модификаторов, термообработки и типа перовскитных материалов (PbTiO_3 , LiNbO_3 , CaTiO_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Буйволова Н.М., Сандомирский В.Б. УФН, **97**, 119 (1969).
2. Vervey W. Proc. Conf. Univ. Reading, England, 1951, p. 151.
3. Комаров В.Д. Кандидатская диссертация, Ростов-на-Дону, 1966.
4. Головашкин А.И., Горелик В.С., Гуро Г.М. Препринт ФИАН № 62, М., 1989.
5. Головашкин А.И., Горелик В.С. Краткие сообщения по физики ФИАН, № 8, 6 (1989)

Поступила в редакцию 10 октября 1990 г.