

отличающихся расположением максимумов светового поля относительно электродов. Изменение фазы для основной волноводной моды несколько меньше, чем для моды высшего порядка. Возможная причина этого в большем объеме активной среды, занимаемом такой модой. Кроме того, максимумы светового поля вблизи электродов могут оказывать влияние на приэлектродные слои разряда, вклад которых в  $\chi$  является значительным [3]. Следует отметить, что с повышением точности измерений возможна индикация поперечных мод, основанная на величине фазового сдвига.

Таким образом, экспериментально установлено, что лазерная генерация в ВЧ-разряде приводит к изменению фазы коэффициента отражения. В режимах работы вблизи резонанса это изменение достигает нескольких градусов, что делает фазовые измерения весьма чувствительным методом изучения оптогальванического эффекта.

#### Список литературы

- [1] Очкин В.Н., Преображенский Н.Г. и др. // УФН. 1986. Т. 148. В. 3. С. 473-507.
- [2] Ануфриев Э.В., Бирюлин В.П. и др. // Квантовая электроника. 1988. № 8. С. 1664-1669.
- [3] Калмыков А.В., Смирнов А.С. В кн.: Всесоюзный семинар по высокочастотному пробою газов. Тезисы докладов, Тарту, 1989, С. 183-185.

Ленинградский  
политехнический институт  
им. М.И. Калинина

Поступило в Редакцию  
19 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 10

26 мая 1990 г.

05.2; 05.3

© 1990

ЭФФЕКТ ИОННОЙ КОМПЕНСАЦИИ  
В ВОССТАНОВЛЕННОЙ КЕРАМИКЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

А.Е. Гелясий, И.А. Шкраб

В работе сообщается об эффекте ионной компенсации при легировании ниобием сильновосстановленной керамики титаната стронция, приводящем к переходу от металлического типа проводимости к полупроводниковому.

Известно, что керамический титанат стронция, легированный ниобием, являющейся донорной примесью, обладает полупроводниковым типом проводимости с проявляющимися при температуре ниже 500 К аномалиями [1]. При сильном восстановлении титанат

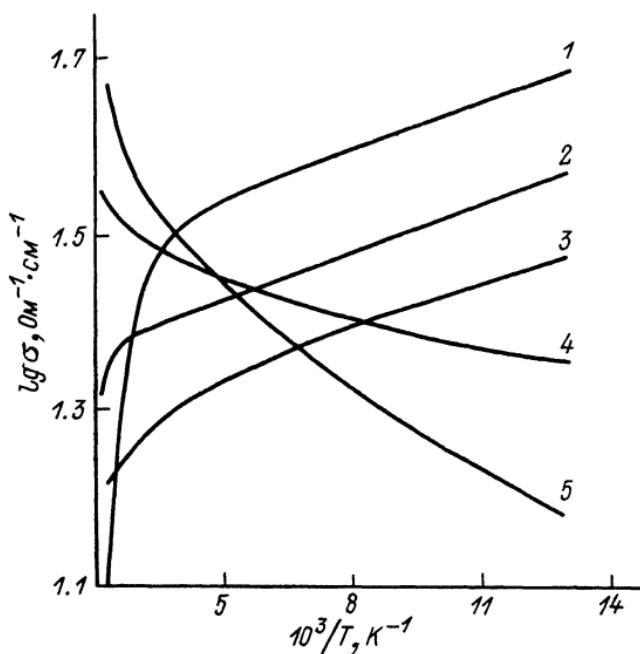


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности восстановленного титаната стронция, содержащего: 1 - 0, 2 - 0.6, 3 - 0.7, 4 - 0.8, 5 - 0.9 ат%  $\text{SrO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

стронция приобретает металлический тип проводимости [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния ниобия на электропроводность восстановленной керамики титаната стронция.

Образцы керамики получали спеканием на воздухе при температуре 1360 °С в течение 3-х часов и восстанавливали при той же температуре в засыпке молотого активированного угля в керамических контейнерах с плавкими затворами. В качестве реактивов использовали титанат стронция марки „Ч”, в которой вводили оксид ниобия марки „ОСЧ” и, для сохранения стехиометрии, в эквимолярном соотношении углекислый стронций марки „ч.д.а.”. Электропроводность измеряли четырехзондовым методом в интервале температур 77–500 К.

На рис. 1 показаны температурные зависимости проводимости легированной ниобием и восстановленной керамики титаната стронция. Как видно из рисунка, для восстановленной керамики чистого титаната стронция и содержащей до 0.7 ат. % ниобия зависимость  $\lg \sigma = f(T)$  имеет вид, характерный для металлического типа проводимости, уменьшение проводимости с увеличением температуры. Образцы, содержащие свыше 0.7 ат. % ниобия имеют полупроводниковый характер проводимости. Следовательно, при увеличении концентрации ниобия наблюдается переход от металлического типа проводимости к полупроводниковому. Поскольку легирование титаната

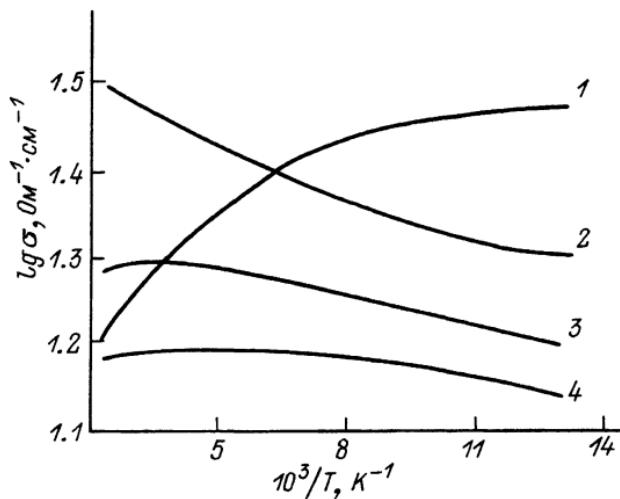


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности восстановленного титаната стронция, содержащего: 1 - 0.5, 2 - 0.8, 3 - 0.6, 4 - 0.7 ат.%  $Nb_2O_5$ .

стронция ниобием является донорным [1], указанное изменение типа проводимости при увеличении концентрации ниobia не является очевидным результатом.

Полученный результат можно объяснить следующим образом. Сохранение электрической нейтральности кристалла при неизовалентном замещении ионов в сложных оксидных полупроводниках может происходить посредством как электронной, так и ионной компенсации примеси [3]. Превалирование того или иного механизма компенсации в сложных оксидных полупроводниках обусловлено, в основном, сочетанием температуры и активностью восстановительной среды. Если процесс рассматривать при одинаковой температуре, то компенсация в сильновосстановительных средах происходит по первому механизму, в слабовосстановительных – по второму. В нашем случае создается необычная ситуация: в результате предельного восстановления электронная компенсация исчерпывает свои возможности и начинает действовать механизм ионной компенсации. Ионная компенсация возможна за счет образования вакансий в стронциевой подрешетке. По аналогии с титанатом бария можно предположить, что стронциевые вакансии, также как и бариевые, играют роль акцепторов [4]. Таким образом, при концентрации ниobia выше 0.7 ат.% число стронциевых вакансий становится достаточным для того, чтобы значительная часть электронов перешла из зоны проводимости на акцепторные уровни.

Если данное предположение является верным, то при дополнительном созданном числе стронциевых вакансий, например при сверхст-

хиометрическом легировании титаната стронция ниобием, переход от металлического к полупроводниковому типу проводимости должен наблюдаться при меньших концентрациях ниobia. Результаты исследования электропроводности на образцах восстановленной керамики титаната стронция, легированного сверхстехиометрии ниобием, представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, восстановленная керамика титаната стронция, содержащая сверхстехиометрии 0.6 и 0.7 ат.% ниobia, имеет слабо выраженную зависимость проводимости от температуры, похожую на зависимость легированных полупроводников в области истощения донорной примеси. Полученный результат подтверждает предположение о механизме ионной компенсации за счет образования вакансий, поскольку изменение типа проводимости в керамике с дополнительными, искусственно созданными вакансиями смещается в сторону меньших концентраций ниobia.

Следует также отметить, что в восстановленной керамике титаната стронция, легированной иттрием, ванадием и лантаном, аналогичных эффектов снятия вырождения носителей не отмечалось. Возможно, это объясняется тем, что лантан и иттрий могут хотя бы частично встраиваться на место титана [5], а ванадий переходит в четырехвалентное состояние [6]. В результате этих процессов большого количества стронциевых вакансий не образуется, а акцепторных уровней, образованных лантаном и иттрием на местах титана, по-видимому, недостаточно, чтобы снять вырождение электронов.

Таким образом, в легированной ниобием восстановленной керамике титаната стронция обнаружен неожиданный для донорного легирования эффект-переход от металлического типа проводимости к полупроводниковому, который можно объяснить образованием вакансий в стронциевой подрешетке. Полученный результат можно использовать в практическом плане при создании керамики титаната стронция с различным типом температурной зависимости проводимости.

#### Список литературы

- [1] Максимов С.М., Раевский И.П. Влияние вакуумного восстановления и легирования на электрофизическую проводимость поликристаллических оксидов семейства перовскита типа  $A^{2+}B^{4+}O_3$  ( $A$  -  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$ ,  $B-Sn$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ) Томск, 1986. Деп. в ВИНИТИ 8.10.86, № 8179-В86.
- [2] Wild R.L., Rockagar E.M., Smith J. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. No 5. P. 3828-3835.
- [3] Приседский В.В., Третьяков Ю.Д. // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 12.
- [4] Kosheek G., Kubalek E. // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68. No 11. P. 582-586.
- [5] Полупроводники на основе титаната бария. М., 1982.