

сталлы РbТе, легированные йодом. Температура источника составляли 1123 К, а температура подложки - 573 К.

Исследование влияния примеси йода на параметр кристаллической решетки РbТе проводили при помощи рентгенографического анализа, для повышения точности которого использовали экстраполяционную функцию Нельсона-Райли. Анализ показал, что примесь йода приводит к понижению параметра решетки от $0,6462 \pm 0,0002$ нм у нелегированного РbТе до $0,6451 \pm 0,0002$ нм у РbТе, легированного йодом при концентрации 0.01 мольн. д. Учитывая, что атомные и ионные радиусы йода и теллура очень близки, данный факт не может быть объяснен только с использованием простых представлений о расположении йода в подрешетке теллура. Исследование типа проводимости и концентрации носителей заряда методом Холла показало, что все образцы имеют n-тип проводимости с концентрациями около $(1 - 5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Такая концентрация электронов примерно на 3 порядка меньше концентрации донорных атомов йода. С позиции теории самокомпенсации, данные факты могут быть интерпретированы возникновением дополнительных вакансий свинца при введении донорной примеси. Образование этих вакансий приводит к уменьшению параметра решетки, а их акцепторное действие понижает концентрацию электронов.

✓ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ В ПРИСУТСТВИИ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ

Шишкин Н.Я., Башкиров Л.А., Богомазова Н.В., Косов Д.В.,
Черкасов В.А., Чеботарь О.А., Комаров А.А., Жарский И.М.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

Интерес к изучению фазовых переходов в настоящее время наблюдается вновь. Это связано с фактически новым состоянием, в котором находится вещество в момент фазового перехода. Это состояние часто нестабильно, но именно это привлекает ряд исследователей, ориентированных на изучение и поиск методов усиленного воздействия внешних сил (обобщенных) на электрофизические параметры вещества. В данной работе приведены результаты исследований по воздействию различной газовой среды на параметры фазовых переходов в ряде оксидных материалов. Интерес представляют прежде всего элект-

тропроводность и термо-ЭДС в области фазовых переходов, поэтому были выбраны вещества, фазовый переход в которых сопровождается изменением указанных величин. К таким веществам относятся следующие группы:

- сегнетоэлектрические полупроводниковые оксиды типа допированного титаната бария, обладающего позисторным эффектом,
- оксиды с гигантским магниторезистивным эффектом типа манганита лантана,
- оксиды с переходом полупроводник (изолятор) – металл типа диоксида ванадия,
- ряд оксидов с дефектами и допированных, где вновь наблюдаются эффекты гигантского изменения электропроводности в узкой температурной области.

Механизм воздействия окружающей среды на электрические параметры вещества в области фазового перехода, по сути, не отличается от такового для любой другой области. Для тонких пленок – это взаимодействие с поверхностными адсорбированными частицами (на воздухе – обычно кислородом в различных заряженных состояниях), либо с поверхностными дефектами кристаллической решетки. Для толстых пленок и массивных образцов – это те же механизмы, только в межзеренных пространствах или на границе зерна. Существенным при этих взаимодействиях является эффект усиления, обусловленный лабильностью кристаллической, электронной структур в области перехода.

Нами исследовано поведение в области фазового перехода позисторного керамического толстопленочного образца полупроводникового титаната бария, допированного церием, при воздействии восстановительной и окислительной атмосферы. Показано, что в области фазового перехода действительно наблюдается сильное изменение электропроводности, причем в области ее роста после позисторного эффекта. Рост электропроводности при воздействии малых количеств СО обусловлен поверхностными взаимодействиями с ионами кислорода, а также поверхностным решеточным кислородом. Причем характер фазового перехода (тип в рамках классификации Эренфеста и по Гинзбургу - Ландау), определяемый по наклону кривых диэлектрической проницаемости образца в сегнетоэлектрической и параэлектрической области, не меняется.

Аналогичным образом исследовано поведение твердых растворов на основе манганита лантана с добавками стронция и свинца в атмосфере восстановительных газов. Твердые растворы составов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,1}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0,6}$

$Pb_{0,4}MnO_3$ были получены по керамической технологии. Образцы состава $La_{0,6}Sr_{0,2}Pb_{0,2}MnO_3$ продемонстрировали наличие перехода металл – диэлектрик. Поведение проводимости образцов такого состава при температуре фазового перехода и воздействии восстановительных газов вполне укладывается в схему, описанную выше для титаната бария. Фазовый переход ферромагнетик – парамагнетик сопровождается изменением проводимости, но существенное изменение проводимости (скачок) наблюдается за максимумом температуры магнитного перехода, как и в случае титаната бария. Это связано с тем, что электрические свойства более заметно меняются в пара- областях магнетиков и диэлектриков. Интересно, что, как отмечалось, в исследованных нами случаях, не наблюдалось заметного температурного сдвига фазового перехода.

Исследовано поведение диоксида ванадия, полутораоксида (III) ванадия, полученных различными методами в присутствии восстановительных и окислительных газов. Образцы оксидов ванадия получались методами отжига оксалатов ванадила в почти инертной атмосфере с последующим получением толстых пленок методами трафаретной печати, а также методами магнетронного распыления металлического ванадия с последующим отжигом в атмосфере азота и паров воды. Воздействие окислительных и восстановительных газов на параметры фазового перехода полупроводник – металл оказалось сравнительно небольшим в области экстремума. Однако в области металлической проводимости вблизи температуры фазового перехода такое воздействие оказалось значительным. Причем, поскольку ванадиевые соединения используются как катализаторы, для них имеются некоторые сведения о взаимодействии газ – твердое тело, которые вполне объясняют наблюдаемые явления.

Из вольфрамата кальция и оксида лантана также по керамической технологии были синтезированы вещества следующих составов $Ca_{1-x}La_xWO_4$, где $x = 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2$. Наибольший интерес представляет температурная зависимость с содержанием 2-х% лантана. При комнатной температуре порядок сопротивления – 10^4 и при нагреве до температуры равной 397К увеличивается до 10^{10} ом. Полученные данные свидетельствуют о наличии фазового перехода, ранее не наблюдавшегося в таких соединениях. В области фазового перехода при воздействии газовых сред с содержанием CO и NO_x изменяется величина проводимости. Причем рост проводимости наблюдается для CO, а снижение – для оксидов азота.

Во всех приведенных экспериментах получены количественные характеристики изменения параметров электропроводности.