

Władysław Osak
 Katedra Fizyki Doświadczalnej
 WSP Kraków

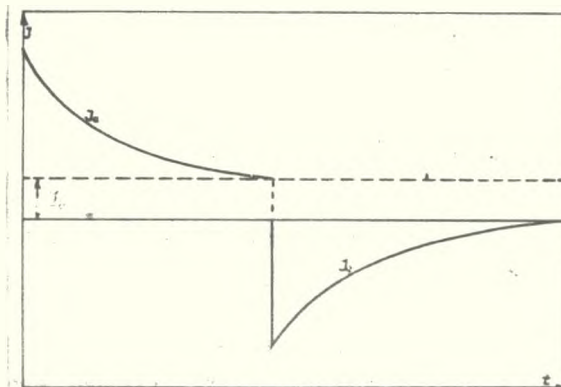
PRĄDY ROZŁADOWANIA W CYRKONIANIE OŁOWIU

Pomiary prądów rozładowania w materiałach ferroelektrycznych pozwalają ustalić wiele ciekawych własności tych materiałów. Ostatnio tego rodzaju pomiary dla cyrkonianu ołowiu zostały przeprowadzone przez Handerka /1-3/. W pracy niniejszej rozszerzono te pomiary w związku z próbą powiązania prądów rozładowania z własnościami elektretowymi.

I. Prądy rozładowania

Jeżeli do okładek kondensatora wypełnionego dielektrykiem przyłożymy stałe napięcie U to stwierdzimy przepływ prądu, który z początku maleje bardzo szybko, potem wolniej a po pewnym czasie osiąga wartość stałą. Stałą wartość osiąga się po kilku godzinach, dniach lub nawet miesiącach, zależnie od rodzaju dielektryka. Może być ona niższa od wartości początkowej 10^4 razy /4/.

Typowy przebieg prądu płynącego przez kondensator, który nazywa się prądem ładowania przedstawiony jest na rys.1.



Rys.1. I_a - prąd absorpcyjny, I_r - prąd rozładow. I_b - prąd przewodnictwa objętościowego.

Całkowity prąd ładowania $I(t)$ możemy rozdzielić na nieustalony prąd absorbcji $I_a(t)$ i stały prąd objętościowy I_b .

$$I(t) = I_a(t) + I_b \quad /1/$$

Zwarcie kondensatora po czasie potrzebnym do jego całkowitego naładowania powoduje przepływ prądu rozładowania $I_d(t)$

$$I_d(t) = - I_a(t) \quad /2/$$

Jeżeli zewrzymy kondensator po czasie t' krótszym od czasu pełnego naładowania, to możemy także wyznaczyć prąd rozładowania w oparciu o zasadę superpozycji Curie-Hopkinson'a /5-7/. Całkowity ładunek zgromadzony w dielektryku można odzyskać przez długotrwałe zwarcie kondensatora

$$Q = \int_0^{\infty} I_a(t) dt \quad /3/$$

Ogólnie prąd absorbcji możemy wyrazić wzorem /7/

$$I_a(t) = C \cdot U \cdot \varphi(t) \quad /4/$$

gdzie C - pojemność geometryczna kondensatora

$\varphi(t)$ - malejąca funkcja czasu.

Jak wynika z prac Schweidlera /8/ Wagnera /9/, Cole-Cole /10/, Grossa /11-14/ znajomość przebiegu prądu rozładowania pozwala przewidzieć zachowanie się dielektryka w polach zmiennych, tj. wyznaczyć jego zespoloną przenikalność elektryczną ϵ^* lub odwrotnie.

Czynione próby znalezienia postaci analitycznej funkcji $\varphi(t)$ przez różnych autorów nie pozwoliły do chwili obecnej dać całkowicie zadowalającej odpowiedzi. L. Hopkinson i J. Curie przyjęli, że przebieg prądu rozładowania może być określony przez funkcję

$$\varphi(t) = A t^{-n} \quad /5/$$

gdzie A i n stałe.

n - prawie nie zależy od temperatury i ma wartość

$$0 < n < 1$$

A - stała zależna od temperatury.

Wyniki pomiarów dla miki, bursztynu, siarki, kwarcu, ebonitu, parafiny, szkła, wosku potwierdzają skusność tego wzoru. Jednakże na ograniczoną

stosowalność tego wzoru wykazały pomiary Voglisa /15/ z których wynika, że wzoru tego nie można stosować do czasów bardzo krótkich mniejszych od sekundy a wogóle nie stosuje się on do materiałów ceramicznych.

Z teorii absorpcji dielektrycznej Maxwella rozwiniętej przez Pelata /16/ i Wagnera /9/ wynika, że prąd absorpcji dielektrycznej powinien mieć przebieg eksponencjalny

$$\varphi(t) = Be^{-\frac{t}{\tau}} \quad /6/$$

Wzór ten został wyprowadzony przez Debay'a w oparciu o teorię dipolową polaryzacji dielektrycznej i potwierdzony w pracach Richardsona/18/, Neumana /19/, Whithead'a /20/ i innych. Schweidler /8/ i Wagner /9/ uogólnili wzór /6/ w ten sposób, że przyjęli zamiast jednego czasu relaksacji kilka czasów $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_n$ względnie w niektórych przypadkach przejęli ciągły rozkład czasów relaksacji wokół pewnej wartości najbardziej prawdopodobnej, podlegających rozkładowi Gaussa.

Powyższy sposób traktowania zagadnienia można jeszcze bardziej uogólnić przez przyjęcie istnienia rozkładu statystycznego czasów relaksacji wokół kilku najbardziej prawdopodobnych wartości $\tau^I, \tau^{II}, \tau^{III}$ tych czasów relaksacji jak to ostatnio uczynił Wild /21/.

K.S. Cole i R.H. Cole /10/ podali wzór na zespoloną przenikalność elektryczną dielektryka w następującej postaci

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

gdzie $0 < \alpha < 1$

Prąd absorpcji $I(t)$ jaki powstaje w dielektryku gdy przyłożymy do niego jednostkową różnicę potencjału w chwili $t = 0$ będzie /10/.

$$I(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon^*(i\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad /8/$$

Rozwiązując to równanie przy pomocy rachunku operatorowego Heavisida otrzymujemy

$$I(t) = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\infty}}{\tau_0} (1 - \alpha) \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n n^{\alpha-1}}{\Gamma(1+n(1-\alpha))} \quad /9/$$

Dla $\alpha = 0$ wzór /7/ pokrywa się ze znanym wzorem Debay'a a wyrażenie /9/ redukuje się do formy eksponencjalnej /6/. Dla czasów obserwacji τ znacznie większych względnie znacznie mniejszych od czasu relaksacji τ_0 wyniki doświadczeń jak to wynika z analizy wzoru /9/ lepiej opisuje funkcja potęgowa.

Dotychczas przeprowadzono stosunkowo mało pomiarów prądów rozładowania w materiałach ferroelektrycznych i ceramicznych. Niektóre z tych materiałów wykazują silny efekt elektretowy. Wyznaczenie z analizy prądów rozładowania sumarycznej polaryzacji relaksacyjnej jak również wartości poszczególnych składowych polaryzacji relaksacyjnych i ich czasów relaksacji τ jako funkcji temperatury $\tau(t)$, może pomóc zrozumieć istotę trwałej polaryzacji elektretów.

II. T e c h n i k a e k s p e r y m e n t u

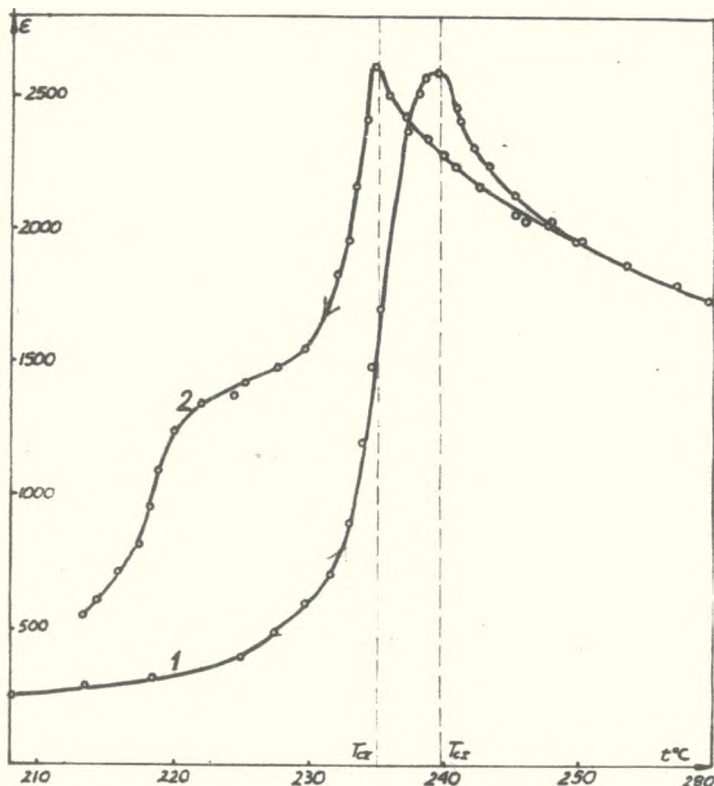
1. Celem otrzymania polikrystalicznego cyrkonianu ołowiu $PbZrO_3$ mieszano dokładnie w stosunku stechiometrycznym cz. d.a ZrO_2 i PbO a następnie przy pomocy odpowiedniej matrycy pod wysokim ciśnieniem formowano krążki o żądanych wymiarach. Krążki spiekano w tyglu niklowym. Pierwszy spiek odbywał się w temperaturze około $900^\circ C$, następne w temperaturze $1200^\circ C$ i $1330^\circ C$. Gęstość ceramiki wynosiła $6,75 \frac{g}{cm^3}$. Na próbki nanoszono elektrody ze złota przez wtapianie odpowiedniej pasty w temperaturze 800° . Próbką używaną do pomiarów miała grubość 2 mm a pole powierzchni $3,2 \text{ cm}^2$. Stabilizację temperatury próbki zapewniało elektroniczne urządzenie termostatujące /22/. Dokładność stabilizacji temperatury wynosiła około $0,1^\circ C$. Temperaturę próbki podczas pomiarów wyznaczono przy pomocy termopary Ch_x-Al używając do tego celu czułego kompensatora. Prądy rozładowania w zależności od czasu wyznaczono za pomocą galwanometru lub przy pomocy urządzenia rejestrującego. W każdej temperaturze znajdowano najpierw warunki maksymalnego spolaryzowania tzn. ustalono czas polaryzacji przy danym natężeniu pola polaryzującego.

Następnie obserwowano zmiany prądu rozładowania aż do całkowitej depolaryzacji. Tego rodzaju doświadczenia wykonano w różnych temperaturach uzyskując dane do określenia charakterystyk temperaturowych wartości i czasów relaksacji poszczególnych składowych polaryzacji.

III. W y n i k i p o m i a r u

1. Zmieniając stopniowo temperaturę próbki z nałożonymi elektrodami złotymi mierzono zmianę jej pojemności C przy pomocy odpowiedniego mostka o częstotliwości pola mierniczego 800 Hz. Z tych pomiarów wyznaczono ϵ jako funkcję temperatury. Przebieg zmian w czasie ogrzewania przedstawia krzywa 1 na rys.2 a w czasie oziębiania krzywa 2. Maksimum wartości ϵ wypada w punkcie Curie, który oznaczamy przez T_{cI} zaś maksimum $\epsilon(T)$ w czasie oziębiania wypada w temperaturze niższej T_{cII} .

2. Podobnie jak w pracy Hańderka /2,23/ zmierzono prąd I_g płynący podczas ogrzewania próbki niespolaryzowanej. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 3. Obliczone energie aktywacji wynoszą $\varphi = 2,8$ eV dla $T < T_{cII}$ i 1 eV dla $T > T_{cI}$.

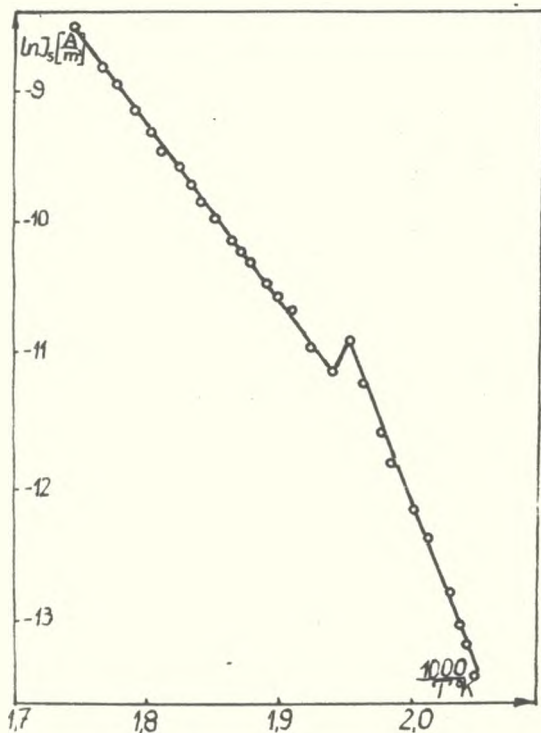


Rys.2. Przebieg zmian przenikalności elektrycznej próbki podczas ogrzewania /krzywa 1/ i ochładzania /krzywa 2/. T_{cI} - temperatura, w której ϵ osiąga maksimum w czasie ogrzewania, T_{cII} - temperatura, w której ϵ osiąga maksimum w czasie ochładzania.

3. Przy pomiarach prądu rozładowania postępowano następująco: próbkę polaryzowano zawsze polem o natężeniu 2,5 kV/cm., po czym wyłączano pole, zwierano próbkę na jedną minutę, celem odprowadzenia ładunku swobodnego elektrod. Następnie mierzono prąd rozładowania w funkcji czasu.

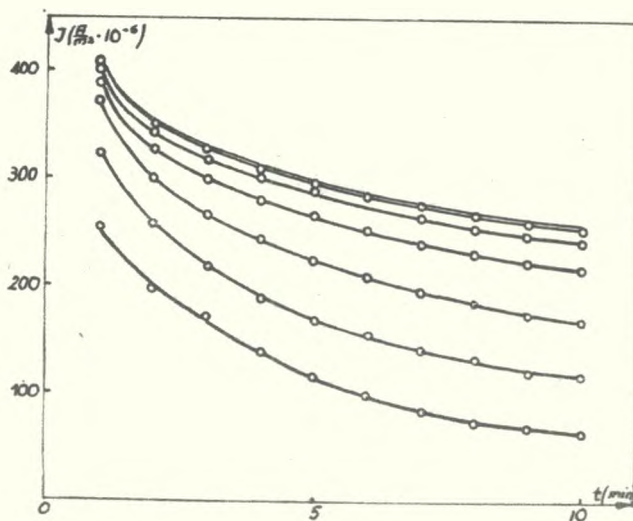
Na rys. 4 przedstawiono przykładowo wyniki pomiarów prądu rozładowania dla temperatury 230°C. Czas obserwacji wynosił każdorazowo 10 min. Wyniki wskazują, że prąd rozładowania początkowo szybko rośnie ze

wzrostem czasu polaryzacji. Po czasie t_{\min} prąd rozładowania osiąga stan nasylenia. Tego typu pomiary wykonano dla temperatury 180, 200, 210, 220, 230, 235, 240, 250, 260, 270 i 280°C.

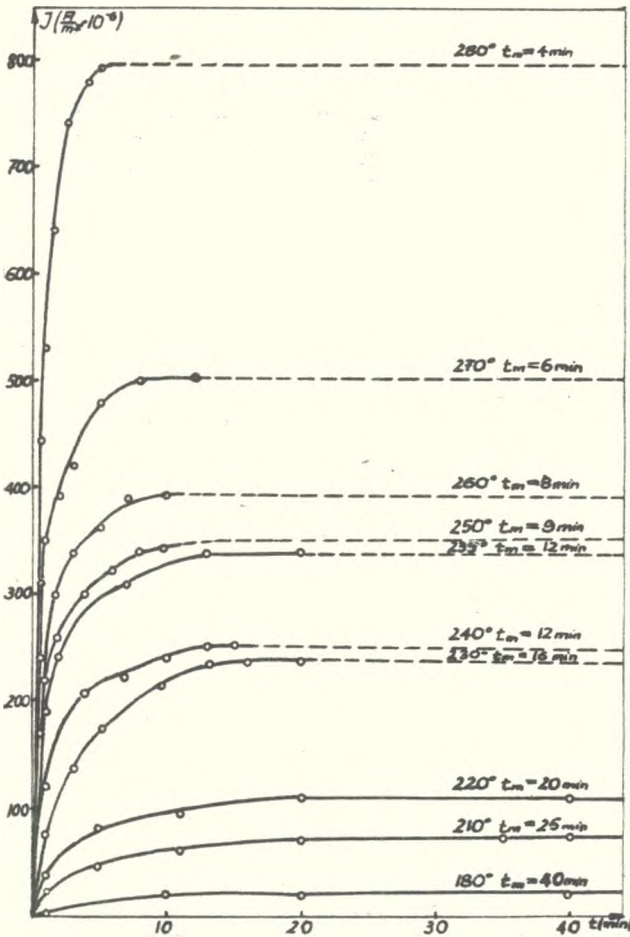


Rys.3. Prąd płynący podczas ogrzewania próbki niespolaryzowanej zewnętrznym polem $\ln j_s = f(1/T)$

Rys.4. Prądy rozładowania $I_r(t)$ w funkcji czasu obserwacji dla temperatury 230°C.



Na rys.5 przedstawiona dla każdej z wyżej wymienionych temperatur wykresy wartości prądu rozładowania po 10 min. obserwacji, przy różnych czasach polaryzowania próbki. Z wykresów 5 widać, że prąd nasycenia wykazuje w temperaturze T_{cII} wyraźne lokalne maksimum zaś w temperaturze T_{cI} minimum. Czas t_{min} jak to widać na rys.6 wyraźnie maleje ze wzrostem temperatury i podobnie jak prąd wykazuje wyraźną anomalię w obszarze przemiany fazowej.



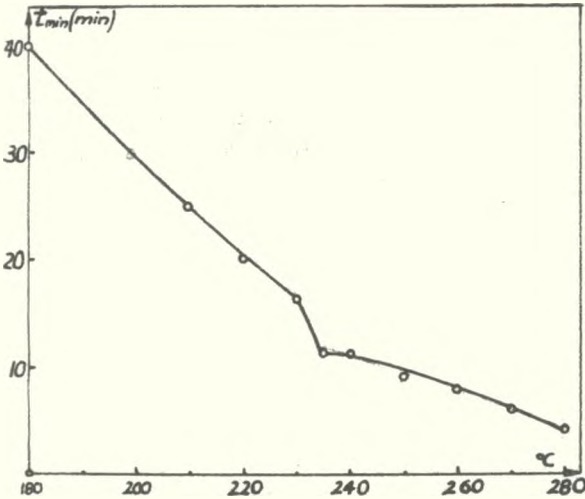
Rys.5.

Wartości prądu rozładowania po 10 min. obserwacji w zależności od czasu polaryzowania próbki. Na każdej krzywej podano temperaturę, w której dokonano polaryzacji próbki.

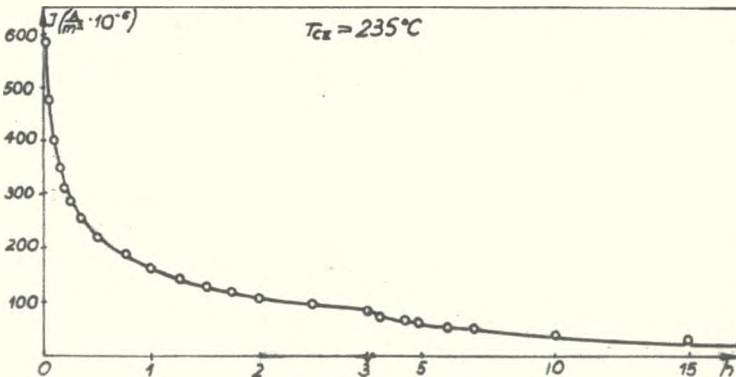
4. Aby otrzymać maksymalne w danej temperaturze spolaryzowanie próbki przykładano do niej pole elektryczne 2,5 kV/cm na okres t_{min} ustalony w poprzednich pomiarach. Następnie utrzymują stałą temperaturę próbki mierzono prąd rozładowania aż do całkowitego zdepolaryzowania. Dla przykładu na rys.7 podano przebieg gęstości prądu rozładowania $J(t)$ dla $T_{cII} = 235^{\circ}C$. Całkowanie graficzne pozwala obliczyć na podstawie tego rodzaju wykresów wartości polaryzacji całkowitej P_c dla każdej temperatury. Jeżeli sporządzić wykres logarytmu naturalnego gęstości prądu rozładowania wyrażony w A/m^2 od czasu, to otrzymamy krzywą podaną na rys.8. Z rysunku tego widać, że końcowa część wykresu jest prostoliniowa, co świadczy o tym, że poczynając od pewnego momentu mamy do

czynienia tylko z jednym przebiegiem czysto eksponencjalnym o czasie relaksacji τ_3 . Zmiany gęstości prądu dla tej części wykresu można przedstawić wzorem

$$I_3(t) = I_{03} e^{-\frac{t}{\tau_3}}$$



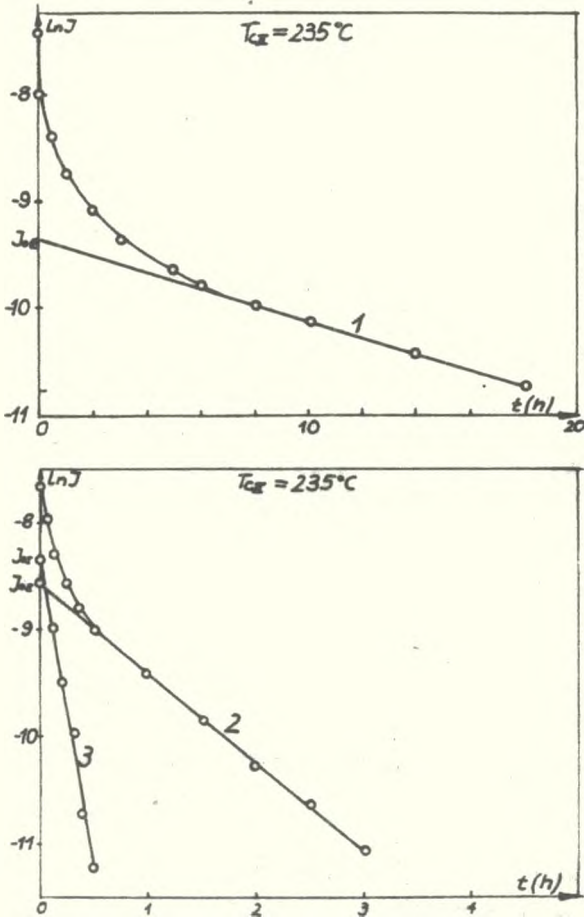
Rys.6.
Zależność minimalnego czasu t_{min} potrzebnego do pełnego spolaryzowania próbki od temperatury, w której odbywa się proces polaryzacji.



Rys.7.
Prąd rozładowania w zależności od czasu obserwacji dla temperatury 235°C.

Wartość J_{03} odczytujemy na osi prądu w punkcie przecięcia się jej z prostoliniową ekstrapolowaną częścią wykresu. Czas relaksacji obliczamy ze wzoru

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln I(t_2) - \ln I(t_1)}$$



Rys.8.

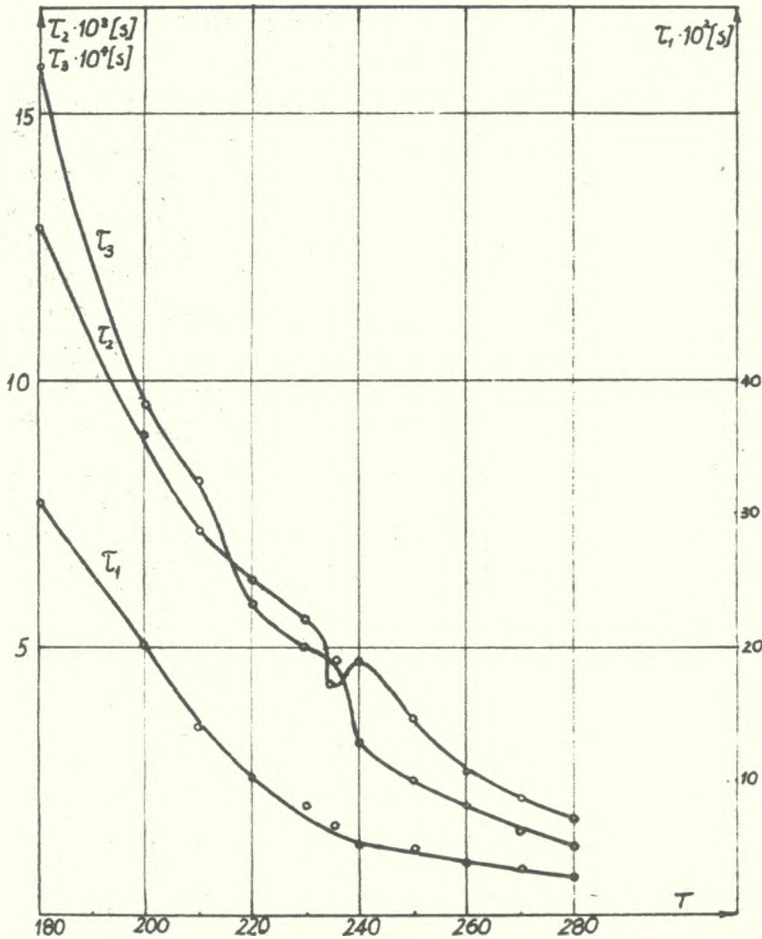
Wykres zależności $\ln I_r(t)$ dla temperatury $235^{\circ}C$. Odcinki 1, 2, 3 odpowiadają różnym składowym prądom.

Obliczamy dla każdej chwili różnicę między gęstością prądu krzywej pierwotnej a ekstrapolowanymi wartościami odpowiadającymi $J_3(t)$ wynikającymi z przedłużenia prostoliniowej części wykresu. Następnie dla dla tak otrzymanych wartości sporządzamy drugi wykres /krzywa 2 na rys. 8/ i podobnie jak poprzednio obliczamy J_{02} i τ_2 . Postępując podobnie dalej otrzymamy jeszcze jedną prostą, z której obliczamy J_{01} i τ_1 . Poszczególne składowe polaryzacji całkowitej obliczamy ze wzoru

$$P = J_0 \tau \quad /12/$$

Zależność wyznaczonych wartości czasów relaksacji poszczególnych składowych polaryzacji od temperatury próbki przedstawiono na rys.9. Z tego rysunku widać, że czasy relaksacji maleją ze wzrostem temperatury a ponadto wykazują anomalię w obszarze przemiany fazowej. Czasy relaksacji odpowiadające drugiej składowej polaryzacji relaksacyjnej wykazują bar-

dzo słabą anomalię polegającą na tym, że w temperaturze wyższej od T_{cI} czas relaksacji jest większy nieco niż w temperaturze niższej T_{cII} . Na rys.10 przedstawiono zależność temperaturową wartości składowych pola-



Rys.9.

Zależność czasów relaksacji τ_1 , τ_2 , τ_3 odpowiednich składowych polaryzacji P_1 , P_2 , P_3 od temperatury polaryzacji próbki

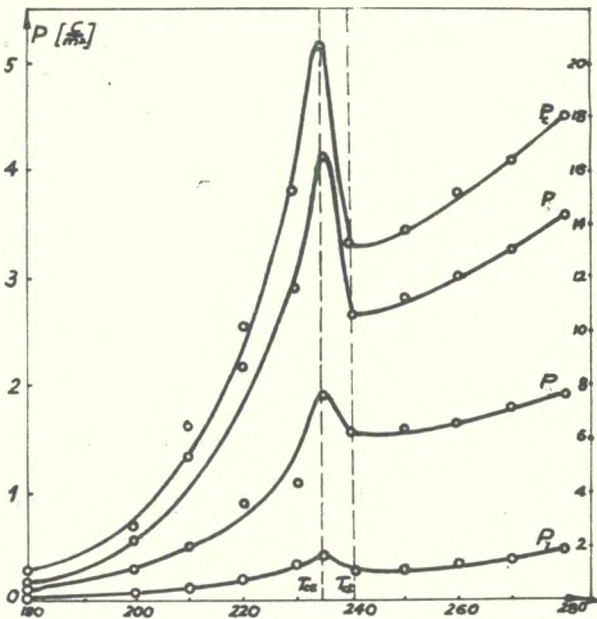
ryzacji relaksacyjnej oraz ich sumę. Również tu obserwujemy charakterystyczne maksima i minima lokalne P_x odpowiednio w temperaturach T_{cII} i T_{cI} . Z danych na rys.10 wykonano wykres $\ln P_x = f(\frac{1}{T})$. Wykres ten przedstawiono na rys.11. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że poszczególne skła-

dowe polaryzacji relaksacyjnej oraz ich suma zmieniają się z temperaturą zgodnie ze wzorem

$$P_T = P_0$$

$T \backslash \varphi$	φ_1	φ_2	φ_{P_2}	φ_{P_3}
$T < T_{cr}$	1,3	1,3	1,2	1,2
$T > T_{cr}$	0,5	0,4	0,4	0,4

Energia aktywacji dla temperatur wyższych od T_{cI} i niższych od T_{cII} dla polaryzacji całkowitej P_c jak i dla jej poszczególnych składowych P_1, P_2, P_3 zestawiono w tabelce 1.



Rys. 10.

Zależność wartości polaryzacji całkowitej P_c i jej składowych P_1, P_2, P_3 od temperatury.

IV. Dyskusja wyników

Prąd absorpcji dielektrycznej jest wynikiem polaryzacji dielektryka. Zależnie od rodzaju dielektryka, natężenia pola polaryzującego, temperatury itp., przebieg polaryzacji może być różny i może być uwarunkowany przez różne mechanizmy. Na ogół rozróżnia się bezintercyjną polaryzację krótkotrwałą /elektro-

nową, atomową i dipolowo-sprężystą/ oraz polaryzację relaksacyjną /dipolowo-relaksacyjną, międzywarstwową Maxwella-Wagnera, polaryzację jonową i elektronowo-relaksacyjną/. W dielektrykach ferroelektrycznych oprócz wspomnianych typów polaryzacji występuje jeszcze polaryzacja spontaniczna. Długotrwałe prądy absorpcyjne związane są z długimi czasami relaksacji polaryzacji relaksacyjnej. Czasowa zależność prądu absorpcji będąca wynikiem wspomnianych wyżej procesów polaryzacyjnych ma mniej lub bardziej skomplikowany przebieg będący wynikiem sumowania przebiegów eksponencjalnych o różnych czasach relaksacji. Prąd rozładowania jak to wynika z rys.5 ma w temperaturze T_{cII} większe wartości a w temperaturze T_{cI} mniejsze wartości. Taki przebieg może być objaśniony w oparciu o model

zastępczy dielektryka /rys.12/ zaproponowany przez Czetkarowa /24/. W oparciu o ten model został wprowadzony wzór na prąd depolaryzacji

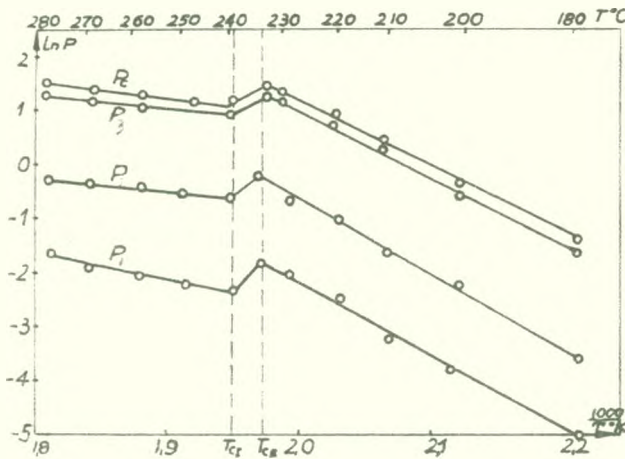
$$I(t) = -\sigma E(1 - \theta) \left(1 - e^{-\theta(1-\theta)\frac{\sigma}{\epsilon} t'} \right) e^{-\theta(1-\theta)\frac{\sigma}{\epsilon} t}$$

gdzie σ - przewodnictwo

ϵ - przenikalność elektryczna

θ - stała, którą wyznaczamy ze stosunku $\theta = \frac{I(\infty)}{I(0)}$

t' - czas ładowania kondensatora.



Rys.11.

Wykres zależności $\ln P = f(1/T)$.

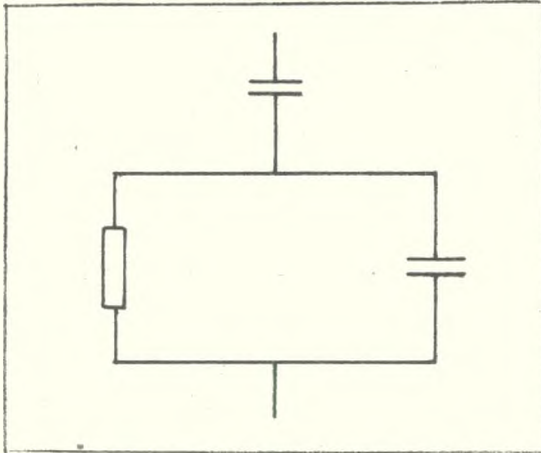
$a \rightarrow 0$ wykazuje bardzo słabe zmiany i ma wartości bliskie jedności. Decyduje o wartości prądu część liniowa, która w temperaturze T_{cII} ma większe wartości niż w T_{cI} . Istotnie taki efekt został zaobserwowany /rys.5/.

Wyrażenie $\frac{\epsilon}{\theta(1-\theta)\sigma}$ przedstawia czas relaksacji, który zgodnie z otrzymanymi wynikami ma w temperaturze T_{cI} nieco większą wartość niż w T_{cII} /rys.9 czasy τ_2 . W temperaturach wyższych od T_{cI} wartości ϵ maleją według prawa Curie-Weissa zaś σ rośnie wykładniczo. Wynika z tego, że czasy relaksacji wyrażone powyższym wzorem w temperaturach $T > T_{cI}$ są mniejsze.

Występujące na początku procesy depolaryzacyjne o stosunkowo krótkich czasach relaksacji mogą być przypisane polaryzacji ładunku przestrzennego. W każdym kryształcie rzeczywistym występują różnego rodzaju

Pomiary przewodnictwa elektrycznego w $PbZrO_3$ wykonane przez Hańderka /25/ wykazały, że przewodnictwo w temperaturze T_{cI} jest znacznie mniejsze od przewodnictwa w temperaturze T_{cII} . Ponieważ zarówno θ jak i $\frac{\sigma}{\epsilon}$ są znacznie mniejsze od jedności dlatego wyrażenie $\theta(1-\theta)\frac{\sigma}{\epsilon}$ jest małe bliskie zeru. Zmiany prądu rozładowania określa iloczyn dwóch funkcji jednej liniowej i drugiej wykładniczej e^{-ax} , która dla

defekty siatki krystalicznej. Defekty te można traktować jako swego rodzaju doły potencjału. Poruszające się nośniki prądu zatrzymują się w pobliżu miejsc o dużych barierach potencjalnych. Powoduje to lokalny



Rys.12.

Układ zastępczy dielektryka według /24/.

wzrost ładunku i powstanie lokalnych pól. Łozowski /26/ przyjmuje, że defekty sieci tworzą doły potencjału z krawędziami skierowanymi wzdłuż pola. Zakładając, że ilość dołów potencjału wynosi m , ilość słabo związanych jonów n a wysokość tych barier jest na tyle duża, że utrudnia dyfuzję poza granicę nośników dołów potencjału można otrzymać wyrażenie na prąd absorpcji

$$J(t) = \frac{dqN\sigma}{\beta} \cdot \sum_k (1 + (-1)^k \beta^m) \cdot \Delta_{1k} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right),$$

gdzie

$$\sigma = \frac{v}{3} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)$$

$$\beta = \exp\left(\frac{\Delta\varphi}{kT}\right)$$

v - częstotliwość drgań słabo związanych jonów

a - odległość między dwoma dołami potencjału

q - ładunek jonu.

Dyskusja tego wyrażenia prowadzi do następujących wniosków:

1. Dla $m = 2$ prąd absorpcji ma dokładnie eksponencjalny przebieg.

2. Dla małej ilości słabo związanych jonów n krzywa prądu absorpcyjnego jest bardzo bliska krzywej wykładniczej.

3. Ponieważ stosunek $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ dla $k = 2, \dots, n$ zwiększa się ze wzrostem m dlatego krzywa eksponencjalna z największą stałą czasową będzie w zasadzie określać przebieg prądu absorpcji dla dużych wartości m .

Można udowodnić, że

$$\tau_2 = \frac{0,3 \exp \frac{\varphi}{kT}}{\nu} \cdot (m^2 + 1)$$

Z czego wynika, że wzrost czasu relaksacji może być spowodowany nie tylko wzrostem wysokości bariery potencjalnej ale także ilością dołów potencjału m .

4. W odpowiednio wysokich polach większość ładunków zostaje przesunięta do granic defektów, co powoduje powstanie stanu nasycenia prądu absorpcji.

Długotrwałe procesy depolaryzacyjne związane są prawdopodobnie z różnymi mechanizmami polegającymi na zaniku warstw powierzchniowych. Dla niektórych dielektryków zauważono anomalie duże wartości depolaryzacyjnych prądów rozładowania /27-34/. Z pomiarów wynikało, że nie są to własności charakterystyczne wyłącznie dla dielektryków ferroelektrycznych czy też związane z własnościami ceramicznymi czy krystalicznymi, bowiem obserwowano te zjawiska zarówno dla monokryształów /27-34/ jak i dla próbek polikrystalicznych.

Jak wykazują wyniki niniejszej pracy proces depolaryzacji jest wrażliwy na przemianę fazową. Zauważono mianowicie, że w punkcie Curie, gdzie zanika lub ma tendencję zaniku polaryzacja spontaniczna występują anomalie wartości prądów, czasów relaksacji i wartości polaryzacji. Ponadto zauważono, że charakter zmian badanych wielkości poniżej i powyżej punktu Curie jest podobny lecz wielkości charakteryzujące poszczególne procesy /czasy relaksacji, energie aktywacji itp./ ulegają w punkcie Curie zmianom. Przykładem efektów absorpcji dielektrycznej w ferroelektrykach jest praca Northripa /28/. Northrip zaobserwował, że prąd rozładowania można przedstawić przez zależność eksponencjalną o dwóch czasach relaksacji τ_1 i τ_2 , których wartości dla ceramiki cyrkonowo-tytanianowej wynoszą $2,1 \cdot 10^{-2}$ i $1,6 \cdot 10^4$ sek. w temperaturze 350°C . Podobne wyniki otrzymali inni wspomniani wyżej autorzy.

Z prac Khenzing'a /35/ i innych wynika, że powierzchnia każdego ziarna kryształu posiada warstwę powierzchniową rzędu 100 \AA o własnościach różnych od reszty kryształu. Jest to warstwa bardzo trudno zniszczalna nawet w temperaturach powyżej punktu Curie. Działania pola zewnętrznego powodować może na tej niejednorodności gromadzenie ładunku elektrycznego. Taka warstewka może być modelem relaksacji dwuwarstwowej typu Maxwella-Wagnera /21, 36, 37, 38/. Niektórzy autorzy uważają, że warstwy powierzchniowe mogą powstać w wyniku dyfuzji materiału elektrod /31/. W niektórych przypadkach proces ten może mieć miejsce. O wiele bardziej prawdopodobnym jak się wydaje jest wprowadzenie do kryształu elektronów i dziur w drodze termoemisji. Tak wytworzone w kryształach nośniki mogą

być wychwytywane przez ładunki polaryzacyjne tworząc przyelektrodowe warstwy ładunku przestrzennego. W ten sposób polaryzacja dielektryka jest częściowo lub całkowicie skompensowana. Badania podobne do przedstawionych w tej pracy mogą umożliwić bliższe poznanie istoty trwałości efektu elektretowego. Wyniki badania tego efektu i próba powiązania go ze zjawiskiem absorpcji dielektrycznej w tym samym materiale stanowi treść odrębnej pracy. Zmiany badanych procesów w obszarze przemiany fazowej mogą być wykorzystane do poznania mechanizmu dodatkowych zjawisk występujących w ferroelektrykach przy działaniu na nie stałego pola elektrycznego. Procesy te zakłócają często przebiegi zależności typowych dla ferroelektryków takich jak $\epsilon(t)$ i $P_s(T)$.

Praca niniejsza została wykonana w Zakładzie Fizyki Ogólnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Doc.dr hab. Janowi Hańderkowi autor składa podziękowanie za ustalenie tematu oraz pomoc w czasie wykonywania pomiarów i opracowywaniu wyników.

Składam także serdeczne podziękowanie prof.dr T. Piechowi za wprowadzenie w ogólną tematykę badań oraz cenne wskazówki w czasie wykonywania pracy.

L i t e r a t u r a

- J. Hańderek, : Acta. Phys. Polon. 34. 267 /1968/.
- J. Hańderek: Dielektryczne i półprzewodnikowe własności polikrystalicznego cyrkonianu ołowiu w otoczeniu punktu przemiany fazowej, Katowice 1968.
- J. Hańderek: Acta. Phys. Polon. 31, 613 /1967/.
- S. Schreiber: Ann. der Physik 41, 767 /1913/.
- L. Hopkinson: Phil. Trans. 166, 489 /1876/; 167, 599 /1878. Phil. Mag. /5/, 2, 314 /1876/. Proc. Roy. Soc. /6/, 25, 496 /1876/.
- J. Curie: Ann. Chim. Phys. /6/ 17, 385 /1899/.
- M.F. Manning and M.E. Bell Rev. Mod. Phys. 12, 215 /1940/.
- E.V. Schweidler: Ann. der Physik 24, 711 /1907/.
- K.W. Wagner: Ann. der Physik 40, 816 /1913/.
- K.S. Cole and R.H. Cole: J. Chem. Phys. 9, 341 /1941/, 10, 98 /1942/.
- B. Gross: Zeit.f. Phys. 107, 217 /1937/.
- B. Gross: Zeit.f. Phys. 108, 598 /1938/.
- B. Gross: Phys. Rev 57, 57 /1940/.
- B. Gross: Phys. Rev 59, 748 /1941/.

- G.M. Voglis: *Zs.f. Phys.* 109, 52 /1938/.
- H. Pellat: *Journ.d. Phys.* 9, 313 /1903/.
- P. Debay: *Polar Molecules*, Chemical Catalog Company New York /1929/.
- W.S. Richardson: *Proc. Roy. Soc. A.* 92, 41 /1915/, 92, 101 /1915/, 107, 101 /1925/.
- H. Neuman: *Zeits.f. Phys.* 45, 417 /1927/.
- S. Whitehead: *Phil.Mag.* 9, 865 /1930/.
- B. Wild: *Z.f. Naturforschung* 21a, 1672 /1966/.
- M. Jachimowski and E. Leja: *Acta Phys. Polonica* 29, 43 /1966/.
- J. Hańderek: *Phys. Status Solidi* 21, 232 /1967/.
- M.L. Czetkarow: *Fiz. Tverd. Tela* 3, 2193 /1961/.
- J. Hańderek: *Acta Phys. Polon.* 31, 632 /1967/.
- W.J. Łazowski: *Izw. A.N. SSSR Ser.Fiz.* 22, 267 /1958/.
- F. Cardon: *J. Appl. Phys.* 33, 3358 /1961/.
- J.W. Northrip: *J. Appl. Phys.* 31, 2293 /1960/.
- E.M. Huey and R. McK. Taylor: *J. Appl. Phys.* 34, 1557 /1963/.
- G. Bullinger: *Z. Angew. Phys.* 12, 410 /1960/.
- A. Branwood O.H. Hughes, J.D. Hurd and R.H. Tredgold: *Proc. Phys. Soc. London* 79, 1161 /1962/.
- H.L. Blood, S. Levine and N.N. Roberst: *J. Appl. Phys.* 27, 660 /1958/.
- J.D. Hurd, A.W. Simson and R.H. Tredgold: *Proc. Phys. Soc. London* 73, 448 /1959/.
- F. Cardon: *Physica* 27, 841 /1961/.
- F. Jona and G. Shirane: *Ferroelectric Crystales*. Pergamon Press Oxford 1962.
- B. Wild und R. Wagner: *Phys. Verh* 11, 80 /1960/.
- B. Wild: *Phys. Verh* 10, 10 /1959/.

DISCHARGE CURRENTS IN PbZrO_3

A b s t r a c t

The evidence of slow discharge currents in PbZrO_3 near the phase change is given. Current measurements were carried out in the temperature range 180°C – 280°C . The results prove the existence of three exponentially decaying polarization components. The absolute value of the total polarization and its components depends on polarization duration, field strength and temperature. For any given temperature and field strength total polarization may be saturated. Total polarization and its components have activation character. Relaxation time values of the components distinctly decrease with temperature increase and are of order 10^2 , 10^3 and 10^5 sec respectively.

"Токи разрядки в "цирконате" свинца"

Резюме

В результате работы оказалось, что для PbZrO_3 существуют долговременные токи разрядки в области фазовой перемены. Для этих же токов /когда температура изменяется с 180° до 280° /, полная поляризация разделяется на три компонента, исчезающие экспоненциально со временем. Как величина полной поляризации, так и её компонент зависят от времени поляризования, натяжения поля и температуры. Они активационной природы.

Для фиксированной температуры и натяжения поля полная поляризация принимает насыщенное состояние.

Величина релаксационного времени для отдельных компонентов полной поляризации резко уменьшается с увеличением температуры. Она /в среднем/ порядка 10^2 , 10^3 и 10^5 сек.