

Czesław Kuś, Jan Hańderek
Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach

CHARAKTERYSTYKI PRĄDOWO-NAPIĘCIOWE I PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE
NIOBIANU SODU NaNbO_3

W S T Ę P

Badania strukturalne, dielektryczne i optyczne wykazały, że w niobianie sodu NaNbO_3 występuje kilka przejść fazowych [1-8]. W zakresie temperatur niższych od minus 200°C niobian sodu wykazuje własności ferroelektryczne, w zakresie od minus 200°C do 360°C antyferroelektryczne, a w temperaturach wyższych od 360°C - paraelektryczne. W obszarze paraelektrycznym posiada ponadto przejścia fazowe w następujących temperaturach: 430°C , $470-480^\circ\text{C}$, 520°C , 580°C , $640-650^\circ\text{C}$ [3,6,7,8].

Ze względu na zbyt szczupłe informacje o własnościach elektrycznych NaNbO_3 autorzy podjęli badanie zmian temperaturowych przewodnictwa elektrycznego i innych własności elektrycznych próbek polikrystalicznych NaNbO_3 . Znaczną ilość informacji odnośnie problemu transportu nośników ładunku w ciałach stałych można uzyskać z badań charakterystyk prądowo-napięciowych. Z obszaru gdzie jest spełnione prawo Ohma można wyznaczyć przewodnictwo właściwe. Mierząc natomiast wartość napięcia U_{TFL} ze znanego prawa TFL zgodnie z teorią A. Rose i M.A. Lamperta [9-10] możemy obliczyć gęstość pułapek N_t oraz energię poziomów pułapkowych E_t .

Pomiary wykonano w zakresie temperatur od 200 do 700°C . Obejmuje one częściowo zakresy w których materiał znajduje się w fazie antyferroelektrycznej i paraelektrycznej. W badanym zakresie temperatur jak już wspomniano występuje kilka punktów przemian fazowych. W niektórych spośród tych punktów nie obserwuje się anomalii $\epsilon(T)$. Jest rzeczą interesującą, czy wystąpią tu zmiany przewodnictwa i innych badanych wielkości.

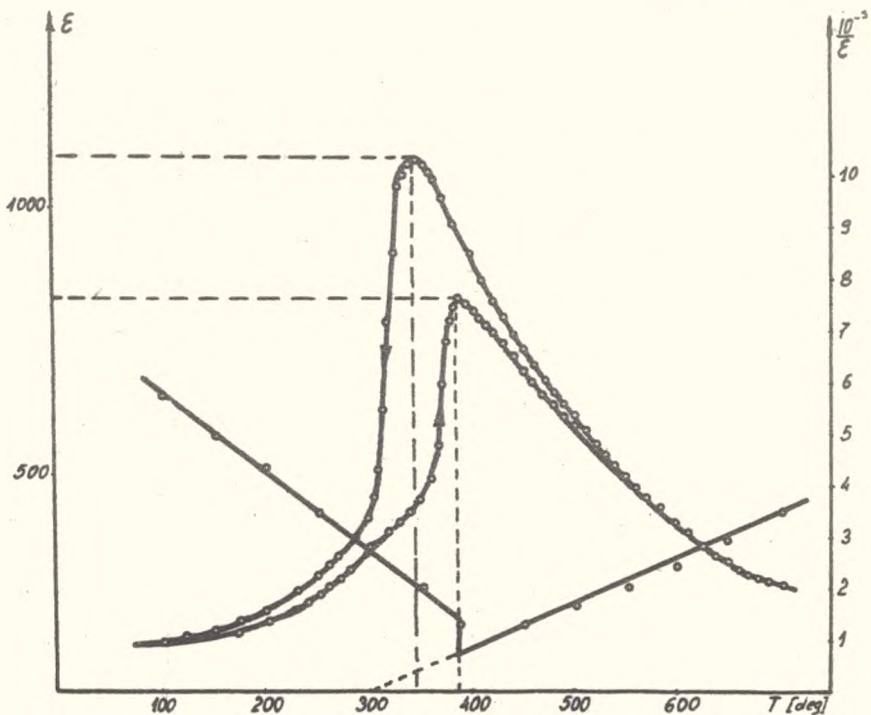
W Y N I K I D O Ś W I A D C Z A L N E

Polikrystaliczne próbki NaNbO_3 otrzymano drogą syntezy składników Na_2CO_3 i Nb_2O_5 cz.d.a. Ilości wagowe dobrano w stosunku stechiometrycznym. Po wymieszaniu tych składników i uformowaniu próbek pod ciśnieniem 5 T/cm^2 spiekano je wstępnie w temperaturze 850°C w atmosferze Na_2CO_3 pod tyglen korundowym przez 3 godziny. Następnie kolejno dwukrotnie rozdrabniano, prasowano i spiekano ponownie w temperaturach 1100°C /przez

3 godziny/ i 1250°C /przez 4 godziny/. Uzyskano w ten sposób próbki ceramiczne w formie krążków o średnicy 1,5 cm i grubości 0,3 cm. Na wyszlifowane powierzchnie próbek nanoszono elektrody z platyny przez wtapianie odpowiedniej pasty.

Celem wykonania pomiarów próbkę umieszczono w termostacie zapewniającym równomierne ogrzewanie całej objętości i stabilizację temperatury z dokładnością do 0,1°C. Po obu stronach próbki umieszczono termopary Pt-PtRh. Do pomiaru prądów i sił termoelektrycznych służyły dwa przewody platynowe mające elektryczny kontakt z elektrodami próbki. Przy badaniu $I=I(U)$ gradient temperatury wynosił zero, co sprawdzano przez pomiar temperatury z dwóch stron próbki przy pomocy wspomnianych termopar.

Celem znalezienia punktu przejścia fazowego ze stanu antyferroelektrycznego do paraelektrycznego dokonano pomiaru ϵ w funkcji temperatury. Pomiar przeprowadzono za pomocą mostka rezonansowego przy częstotliwości pola pomiarowego $f=1$ MHz i amplitudzie $U=0,1V$. Wyniki przedstawiono na rysunku 1 w formie zależności $\epsilon = \epsilon(T)$ i $\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon}(T)$. Z wy-



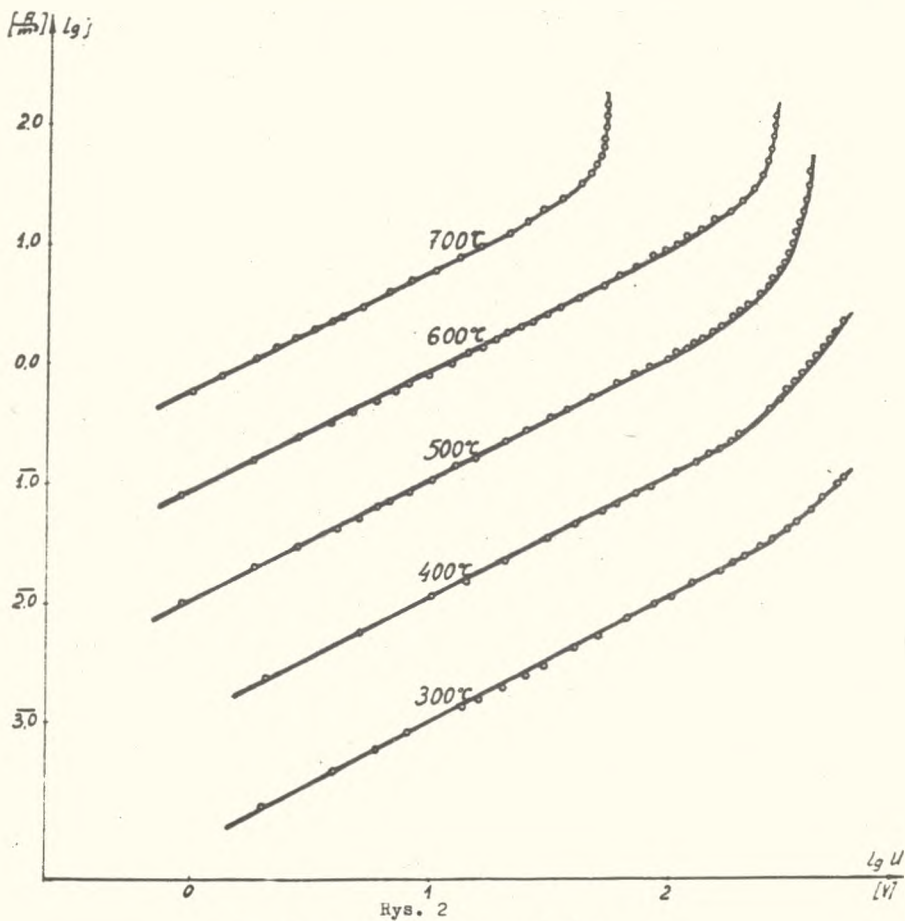
Rys. 1

Zmiany temperaturowe przenikalności elektrycznej przy grzaniu i chłodzeniu

kresu widzimy, że maksimum ϵ w procesie grzania występuje w temperaturze 390°C , natomiast w chłodzeniu w temperaturze 345°C . Obserwujemy tu więc znaczną histerezę temperaturową, której miarą jest $\Delta T_c = 45^{\circ}\text{C}$ i $\Delta \epsilon = 268$. Na podstawie zależności $\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon}(T)$ stwierdzono, że przejście ze stanu antyferroelektrycznego do paraelektrycznego stanowi przemianę I rodzaju, przy czym w otoczeniu punktu przemiany fazowej zmiana ϵ odbywa się zgodnie z prawem Curie Weissa $\epsilon = \frac{C}{T-T_0}$, gdzie $T_0 = 300^{\circ}\text{C}$, a $C = 0,8 \times 10^5$.

Pomiar ϵ przeprowadzono do temperatury 700°C i nie stwierdzono żadnych dodatkowych anomalii.

Charakterystyki prądowo-napięciowe zbadano w zakresie temperatur od 200°C do 700°C co 20°C . Kilka przykładowych charakterystyk I-U przedstawiono na rys. 2. Widzimy, że w całym badanym zakresie temperatur do

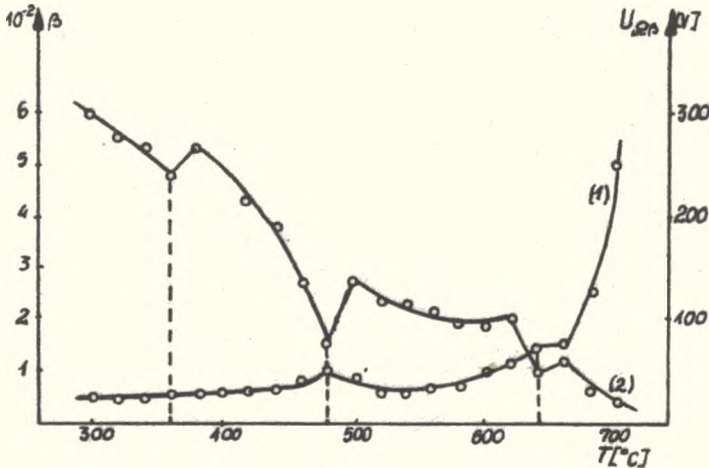


Rys. 2
Charakterystyki prądowo-napięciowe

pewnych wartości napięcia stosuje się prawo Ohma. Napięcia graniczne od których obserwuje się odstępstwa od prawa Ohma wykazują silną zależność temperaturową przedstawioną na rys. 3 /krzywa 2/. Na wykresie tym widać wyraźnie anomalię w otoczeniu punktów o których wiadomo z badań strukturalnych, że są punktami przemiany fazowej [3]. Dla prądów zmierzonych przy napięciach wyższych od wspomnianych napięć granicznych wykonano dodatkowe wykresy $\ln I = I/U$ /. Otrzymano na nich odcinki prostoliniowe aż do napięć w których prąd gwałtownie rośnie według prawa TFL [9,10]. Świadczy to o tym, że dla tego zakresu napięć zależność I-U można przedstawić wzorem

$$I = A U e^{\beta U} \quad (1)$$

Z nachylenia prostych $\ln I = I(U)$ wyznaczono wartość współczynnika β . Jego zależność od temperatury przedstawiona jest na rys. 3 /krzywa 1/. Również na tym wykresie obserwujemy nieznaczne anomalie w otoczeniu punktów przemian fazowych w fazie paraelektrycznej.



Rys. 3

Zmiany temperaturowe współczynnika β /krzywa 1/ i napięcia ograniczającego stosowność prawa Ohma /krzywa 2/

Wartość napięcia od którego zaczyna się szybki wzrost prądu wyraża się zgodnie z teorią Rose i Lamperta [9,10] wzorem:

$$U_{TFL} = \frac{ea^2 N_t}{2 \epsilon} \quad (2)$$

gdzie: U_{TFL} - wartość napięcia przy którym obserwuje się szybki wzrost prądu

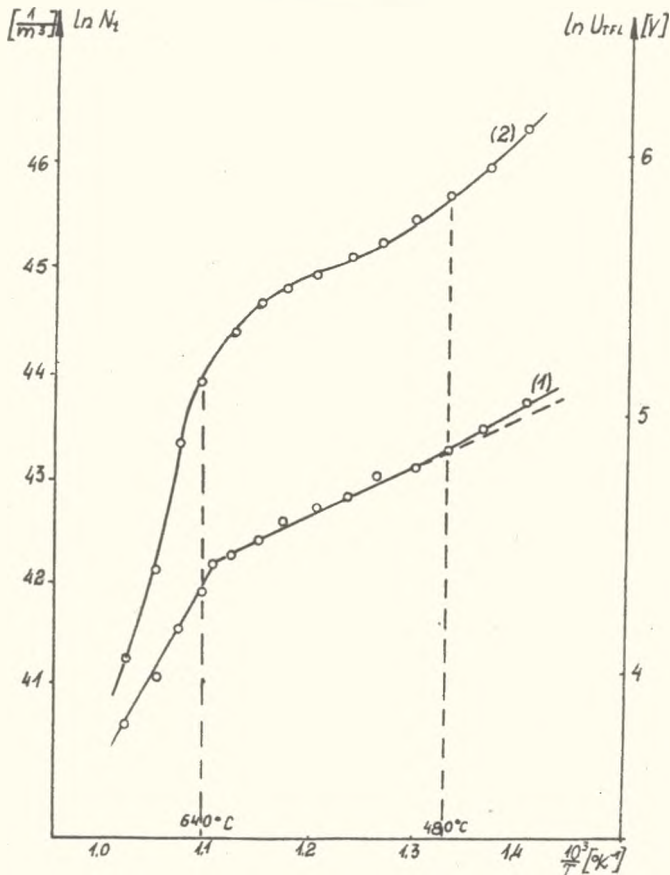
e - ładunek elektronu

a - grubość próbki

N_t - gęstość objętościowa pułapek

ϵ - przenikalność elektryczna

Napięcie U_{TFL} w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 4 /krzywa 2/ w formie zależności $\ln U_{TFL} = U(\frac{1}{T})$. Korzystając z równania 2 możemy dla fazy paraelektrycznej wyznaczyć objętościową gęstość pułapek N_t . Na rys. 4 /krzywa 1/ przedstawiono zależność koncentracji pułapek od temperatury w formie $\ln N_t = N(\frac{1}{T})$. Dla zakresu temperatur gdzie zależ-



Rys. 4

Zmiany temperaturowe gęstości objętościowej pułapek /krzywa 1/ i napięcia U_{TFL} /krzywa 2/

ność ta jest liniowa, zmiany temperaturowe N_t można przedstawić wzorem

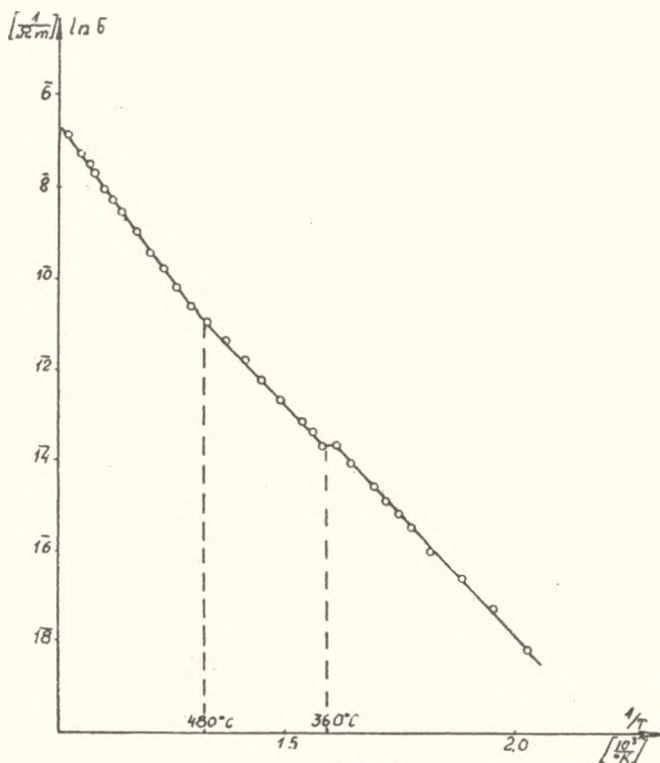
$$N_t = N_0 e^{\frac{E_t}{kT}} \quad (3)$$

Wyliczone wartości E_t wynoszą:

	1,8 eV	dla	$T > 640$
	0,4 eV	dla	$480 < T < 640$
i	0,45 eV	dla	$440 < T < 480$

Ze wzrostem temperatury gęstość pułapek maleje. Dla dolnej granicy badanego zakresu $T = 440^\circ\text{C}$ $N_t \approx 1 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, natomiast dla górnej granicy $T = 700^\circ\text{C}$ $N_t \approx 5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$.

Korzystając z pomiarów $I=I(U)$ w obszarze napięć, gdzie spełnione jest prawo Ohma wyznaczono przewodnictwo w funkcji temperatury. Na rys. 5 przedstawiono zależność $\ln \sigma = \sigma \left(\frac{1}{T} \right)$ dla zakresu temperatur od 200 do 700°C . Pewne nieznaczne zmiany zależności $\ln \sigma = \sigma \left(\frac{1}{T} \right)$ występują w temperaturach 360°C i 480°C stanowiących dwa spośród uprzednio omówionych



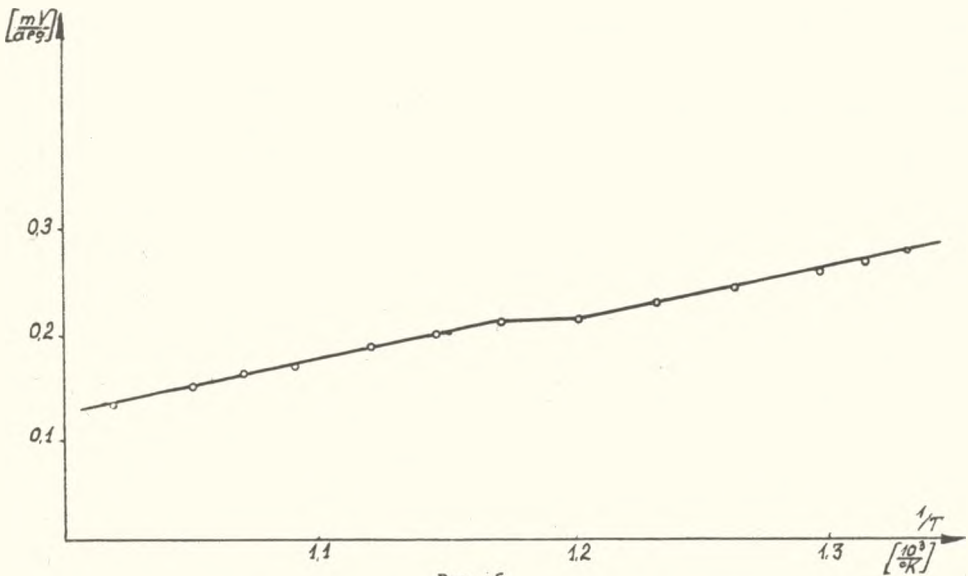
Rys. 5

Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego

punktów przemiany fazowej. Odcinki proste na tym wykresie wskazują na to, że zmiany temperaturowe przewodnictwa można napisać równaniem

$$\sigma_r = \sigma_0 e^{-\frac{\psi}{kT}} \quad (4)$$

Dla tych odcinków obliczono energię aktywacji, która wynosi dla $T > 480^\circ\text{C}$ $\psi = 1,24$ eV a dla $T < 480^\circ\text{C}$ $\psi = 0,84$ eV. W temperaturze 360°C widzimy pewną zmianę zależności $\ln \sigma = \sigma\left(\frac{1}{T}\right)$ lecz bez widocznej zmiany energii aktywacji. Ze znaku siły termoelektrycznej stwierdzono, że w układzie Pt-NaNbO₃-Pt występuje przewodnictwo typu "n". Zmiany temperaturowe współczynnika Seebecka przedstawiono na rys. 6. Współczynnik Seebecka jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury.



Rys. 6

Zmiany temperaturowe współczynnika Seebecka

D Y S K U S J A

W badanym materiale tylko przy ograniczonych wartościach napięcia stosuje się prawo Ohma rys. 3 /krzywa 2/. Dla większych napięć obserwujemy prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym bądź pułapkowaniem. Zależność I-U dla tego obszaru przebiega według wzoru $I = AUe^{BU}$. Zależność ta obowiązuje aż do napięcia, gdzie obserwujemy szybki wzrost prądu zgodnie z prawem TFL. Stwierdzenie zależności $I = AUe^{BU}$ świadczy o

równomiernym ciągłym w pewnym przedziale energii rozkładzie pułapek [4].

Z wykresu przedstawionego na rys. 3 widzimy, że w otoczeniu punktów przemiany fazowej a szczególnie w temperaturach 480°C i 640°C pojawiają się minima lokalne napięcia ograniczającego zakres stosowalności prawa Ohma /krzywa 2/ i nieznaczne lokalne maksima współczynnika β /krzywa 1/.

Z przeprowadzonych badań własności elektrycznych NaNbO_3 wynika, że parametry wyznaczone z charakterystyk I-U przedstawione na rys. 3-5 wykazują anomalie przy przejściu ze stanu antyferroelektrycznego do paraelektrycznego oraz w temperaturze 480°C, w której następuje przejście fazowe w tym samym układzie krystalograficznym, ale ujawniające się skokiem \mathcal{E} i współczynnika dwójłomności [5]. Anomalie te stwierdza się również w temperaturze 640°, w której następuje przemiana fazowa związana z przejściem kryształu do nowego układu krystalograficznego. Natomiast parametry te nie wykazują anomalii w przemianach fazowych zachodzących w temperaturach 430, 520 i 580°C, a związanych ze zmianą parametrów komórki elementarnej przy zachowaniu układu krystalograficznego. Należy zaznaczyć, że przemiany fazowe w 480°C i 640°C nie uwidoczniły się /podobnie jak w pracy [4]/ na temperaturowych zależnościach przenikalności elektrycznej rys. 1. W materiałach typu ABO_3 wykazujących strukturę perowskitu szczególny wpływ na przewodnictwo elektryczne przypisuje się lukom tlenowym [11]. Puste luki tlenowe zdolne do przyłączenia jednego lub dwu elektronów tworzą stany pułapkowe. Odgrywają one rolę akceptorów decydując o przewodnictwie typu "p". Luki zajęte przez dwa elektrony /centra F_2 / tworzą stany donorowe.

Stwierdzono, że w całym badanym zakresie temperatur w NaNbO_3 występuje przewodnictwo typu "n". Wskazuje to na przewagę stanów donorowych. W miarę rosnącej z temperaturą termicznej generacji elektronów efektywna liczba tych stanów maleje, gdyż część luk tlenowych przechodzi w stan centrów F_1 i F_2 . Wyjaśnia to zaobserwowane zmiany $N_t = N_t(T)$ /rys. 4 krzywa 1/. Powinno to prowadzić również do zmniejszenia współczynnika Seebecka ze wzrostem temperatury. Wyniki doświadczalne przedstawione na rysunku 6 potwierdzają tę tezę.

L I T E R A T U R A

- [1] B. Matthias, J. Remeika, Phys. Rev. 82, 727, 1951.
- [2] P. Vousden, Acta Cryst. 4, 545, 1951.
- [3] E. A. Wood, Acta Cryst. 4, 353, 1951.
- [4] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Phys. Rev. 96, 581, 1954.
- [5] L. E. Cross, B. J. Nicholson, Philos. Mag. 46, 453, 1955.
- [6] M. H. Francombe, Acta Cryst. 9, 256, 1956.

- [7] S.P. Solovev, Yu.N. Venevtsev, G.S. Zhdanov Kristallografiya 6, 218, 1961.
- [8] V. J. Tennery, J. Am. Ceram. Soc. 48, 537, 1965.
- [9] A. Rose, Phys. Rev 97, 1538, 1955.
- [10] M. A. Lampert, Phys. Rev. 103, 1648, 1956.
- [11] O. J. Prokopažo Izv A. N. SSSR ser. fiz. 35, 1956, 1971.

Cz. Kuś, J. Hańderek
Institute of Physics, Silesian University, Katowice

CURRENT AND VOLTAGE CHARACTERISTICS AND THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SODIUM NIOBATE NaNbO_3

The temperature changes of electrical conductivity, as well as changes of the Seebeck coefficient and the electrical permeability of sodium niobate NaNbO_3 , have been investigated. The obtained data were used to define the type of conductivity and to determine the activation energy of the charge carriers.

Requirements for an unequivocal determination of the electrical conductivity were defined and attempts made to apply the theory of currents bounded by the space charge to determine the trap density in the investigated material.

Utilizing the results of the investigations of the electrical properties of the material, tests have been carried out to determine the temperature of the phase transitions, known up to now only from X-ray or optical examinations.

Ч. Кузь, Я. Ханьдерек
Институт физики Силезского университета в Катовицах

Вольт-амперные характеристики и электропроводность ниобата натрия

Исследовались температурные изменения электропроводности, коэффициента Зеебека и электропроницаемости ниобата натрия. Полученные данные использовались для определения типа электропроводности и для определения энергии активации носителей заряда. Определены были условия однозначного определения электропроводности, а также предпринималась проба использования теории токов, ограниченных пространственным зарядом, для определения плотности ловушек в исследуемом материале.

Используя полученные результаты исследований электрических свойств материалов, прочедены были пробы определения температур фазовых переходов известных до этого времени только из рентгеновских либо оптических исследований.