

Zygmunt Wróbel, Marian Różycki

Samodzielny Zakład Fizyki
Wyższej Szkoły Pedagogicznej
w Krakowie

W P Ł Y W S K Ł A D U P R O C E N T O W E G O N A W Ł A S N O Ś C I E L E K T R Y C Z N E
R O Z T W O R U S T A Ł E G O $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ dla $0,46 \leq x \leq 0,60$

W S T Ę P

Dotychczasowe badania ferroelektrycznych roztworów stałych $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ charakteryzujących się bardzo dobrymi własnościami piezoelektrycznymi szczególnie w pobliżu morfotropowej granicy $x = 0,50 + 0,55$, rozdzielającej fazę tetragonalną tworzącą się przy dużej zawartości procentowej $PbTiO_3$ od fazy romboedrycznej tworzącej się przy dużej zawartości procentowej $PbZrO_3$, koncentrowały się przede wszystkim na badaniu własności dielektrycznych i piezoelektrycznych [1-3].

Stosunkowo mało uwagi poświęcono dotąd zjawisku transportu w tych materiałach [4]. We wcześniejszych pracach [5,6] przewodnictwo elektryczne roztworów stałych $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ traktowano jako zagadnienie drugoplanowe, przy czym badane było tylko fragmentarycznie.

W znacznym stopniu objaśnić to można tylko tym, że roztwory stałe $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ charakteryzują się stosunkowo dużym właściwym oporem elektrycznym i procesy transportu nośników ładunku nie wpływają w istotny sposób na pomiary innych charakterystyk badanych materiałów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej, przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka dla roztworów stałych $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ w pobliżu morfotropowej granicy $0,46 \leq x \leq 0,60$.

I. T E C H N O L O G I A O T R Z Y M Y W A N I A P R Ó B E K

Przeprowadzenie wymienionych we wstępie badań wymagało odpowiedniego przygotowania próbek ceramicznych. W drodze wielokrotnie powtarzanych prób technologicznych, postarano się o uzyskanie ceramik o możliwie zbliżonej jakości a szczególnie zbliżonej wielkości krystalitów, porowatości itp.

Roztwory stałe $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ otrzymywano mieszając w odpowiednim stosunku molowym cyrkonian ołowiu i tytanian ołowiu. Rozdrobnioną ceramikę $PbZrO_3$ i $PbTiO_3$ dokładnie zmieszano tak, aby otrzymać próbki w zadanym sto-

sunku molowym składników. Następnie prasowano pod ciśnieniem około $p=10^4$ atm. i spiekano je dwukrotnie po 4 godziny w temperaturach, których wysokość była uzależniona od składu ceramiki. Temperatury spieku dla poszczególnych składów $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ dobrano eksperymentalnie - pierwszy spiek $t = 1150 \pm 1180^\circ C$, drugi spiek $t = 1200 \pm 1250^\circ C$. W badanym zakresie składów procentowych uzyskano w ten sposób ceramikę o małej porowatości $\gamma = 7,8 \frac{G}{cm^3}$.

II. TECHNIKA EKSPERYMENTU

Przy wyznaczaniu parametrów charakteryzujących elektryczne własności ferroelektryków należy między innymi określić wielkości charakteryzujące procesy transportu np. ruchliwość i koncentrację swobodnych nośników prądu. Określenie tych wielkości umożliwia znajomość współczynnika Seebecka i przewodnictwa elektrycznego materiału [7].

Pomiar temperaturowych zależności wyżej wymienionych wielkości wymaga spełnienia następujących warunków:

a/ dla współczynnika Seebecka

$$T_1 - T_2 = \Delta T = \text{var.} \quad (1)$$

$$\frac{T_1 + T_2}{2} = T = \text{const.}$$

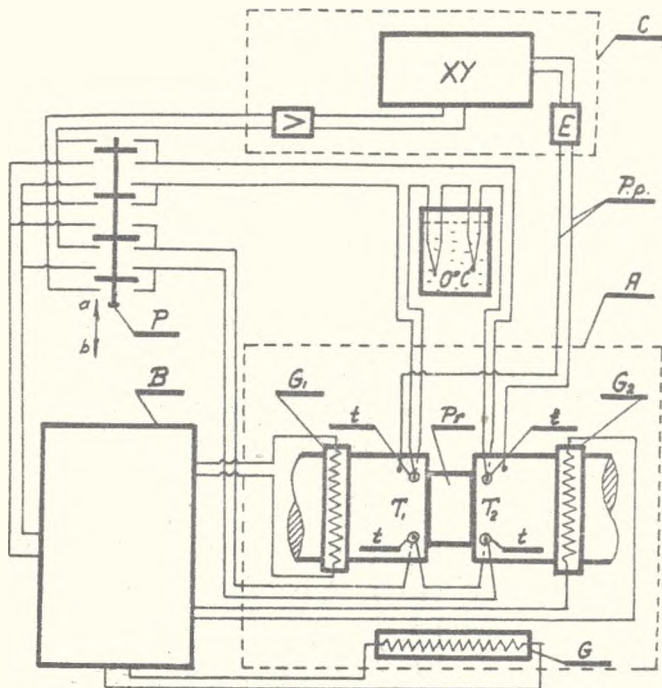
o/ dla przewodnictwa elektrycznego

$$T_1 - T_2 = \Delta T = \text{const.} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{T_1 + T_2}{2} = T = \text{var.}$$

Do pomiarów używano elektronicznego urządzenia umożliwiającego automatyczną zmianę wartości i znaku ΔT przy określonej temperaturze średniej, bądź zmiany temperatury średniej przy zadanej wartości ΔT /np. $\Delta T = 0$ /.

Zasadę działania przyrządu do automatycznego pomiaru wyżej wymienionych zależności pokazano na rys. 1 [8]. Przyrząd składa się z trzech bloków; bloku pomiarowego A, bloku sterującego automatycznie procesem pomiarowym B, oraz bloku rejestrującego C.



Rys. 1

Schemat blokowy układu do automatycznego pomiaru własności termoelektrycznych materiałów półprzewodnikowych

- A - blok pomiarowy /P - próbka, t - termopary, U - uchwyt na próbkę, G, G₁, G₂ - grzałki elektryczne, P - przewody pomiarowe/,
 B - blok sterujący automatycznie procesem pomiarowym,
 C - blok rejestrujący /XY - rejestrator, E - elektrometr, W - wzmacniacz/.

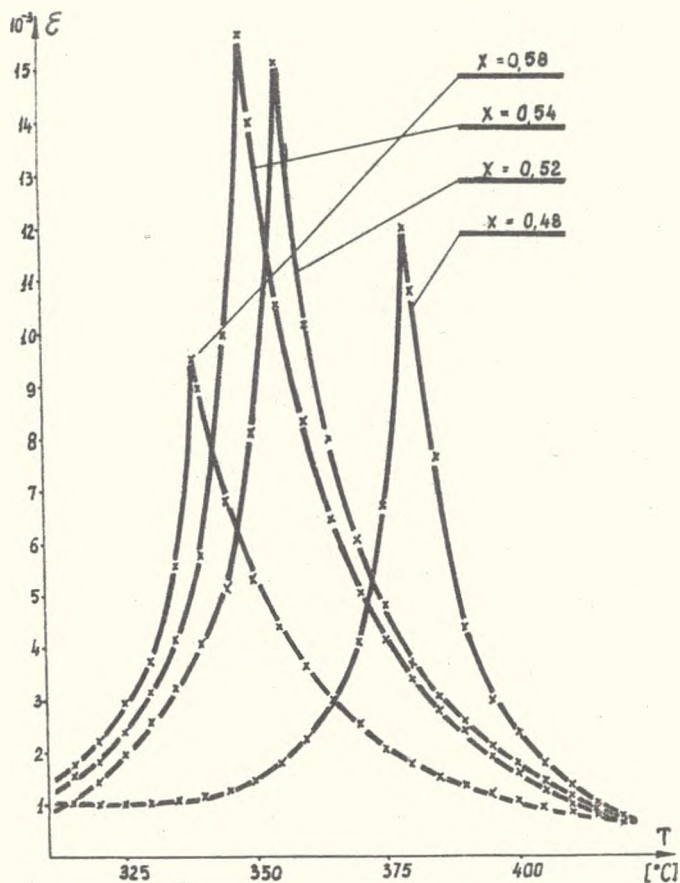
II. WYNIKI DOŚWIADCZALNE

a/ Przenikalność elektryczna

W celu określenia położenia punktu przejścia fazowego zależności od składu procentowego roztworów $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ leżących w pobliżu morfotropowej granicy rozdzielającej fazę tetragonalną od romboedrycznej, zbadano temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej dla poszczególnych próbek. Przenikalność elektryczną mierzono przy częstotliwości pola pomiarowego 1MHz i amplitudzie około 1V. Przebiegi temperaturowe \mathcal{E} zdejmowano zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia, przy czym wartość histerzy temperaturowej wahała się w granicach $\Delta T_2 = 2 \div 8^\circ\text{C}$ w zależności od składu procentowego roztworu.

Charakter zależności $\mathcal{E} = f(T)$ otrzymanej tak w procesie grzania jak i chłodzenia jest taki sam. Na rysunku 2 przedstawiono zależności $\mathcal{E} = f(T)$

dla procesu chłodzenia. Obserwujemy przesunięcie punktu Curie w kierunku wyższych temperatur w miarę wzrostu zawartości PbTiO_3 w roztworze. Jednocześnie następuje zmiana wartości maksymalnej ϵ_{max} w punkcie Curie. Wielkości te $(T_c, \epsilon_{\text{max}})$ w zależności od składu procentowego roztworu $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ przedstawiono na oddzielnym wykresie /rys. 6/.



Rys. 2

Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla niektórych roztworów $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

b/ Przewodnictwo elektryczne

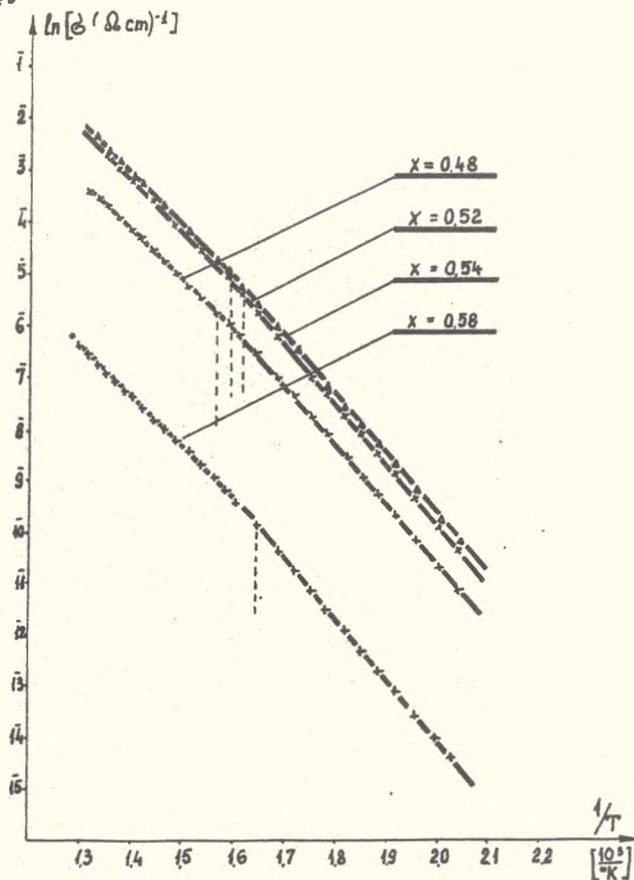
Faktem jest, że tylko przy ograniczonych wartościach pola elektrycznego przykładanego do ferroelektryków o strukturze perowskitu spełnione jest prawo Ohma [4, 9]. Przed przystąpieniem do pomiarów sprawdzono więc dla wszystkich próbek zakres napięć, przy których spełnione jest to prawo.

Przewodnictwo elektryczne można mierzyć w stabilizowanych warunkach

tn. przy ustalonej temperaturze mierząc prąd przy zadanym napięciu oraz w procesie grzania lub chłodzenia - rejestrując prąd płynący przez próbkę przy stałym napięciu w procesie powolnych zmian temperatury. W wyniku przeprowadzonych prób, okazało się, że rezultaty otrzymane tymi dwoma metodami pokrywają się, jeśli tylko zmiany temperatury w czasie były dostatecznie wolne. Doświadczalnie stwierdzono, że przy szybkości chłodzenia mniejszej od $100^{\circ}\text{C}/\text{godz.}$ uzyskane rezultaty są praktycznie identyczne.

Należy zwrócić uwagę, że w celu uzyskania powtarzalnych wyników każdorazowo przed pomiarem próbkę "odmładzano" wygrzewając ją powyżej punktu Curie przez około 1 godzinę.

Przewodnictwo elektryczne roztworów stałych $\text{Pb}/\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ badano w procesie chłodzenia z prędkością chłodzenia około $40^{\circ}\text{C}/\text{godz.}$, przykładając do próbki stałe pole pomiarowe rzędu $E = 10^5/\text{cm}$ i mierząc prąd płynący przez próbkę.



Rys. 3

Zależność $\ln \sigma = f(1/T)$ dla wybranych składów procentowych roztworu stałego $\text{Pb}/\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$

Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla wybranych składów procentowych roztworu stałego $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ przedstawiono na rysunku 3 w formie zależności $\ln \sigma = f/T$.

Prostoliniowe części zależności $\ln \sigma = f/T$ wskazują na to, że w badanych zakresach temperatur przewodnictwo elektryczne zmienia się zgodnie ze wzorem

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (3)$$

gdzie:

σ - przewodnictwo elektryczne w danej temperaturze

σ_0 - przewodnictwo elektryczne gdy $T \rightarrow \infty$

ϕ - energia aktywacji

k - stała Boltzmannna

T - temperatura bezwzględna

Obserwowana zmiana nachylenia prostych w punktach przemiany fazowej jest związana z przebudową struktury krystalicznej przy przejściu z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej.

Na podstawie prostoliniowych części zależności $\ln \sigma = f/T$ wyznaczono energię aktywacji poniżej i powyżej punktu przemiany fazowej dla poszczególnych składów procentowych roztworu stałego $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$. Wyliczone wartości energii aktywacji zawierają się w granicach powyżej; $T_c - \phi = 0,8 + 0,9\text{eV}$, poniżej; $T_c - \phi = 1,0 + 1,1\text{eV}$. Wartości liczbowe energii aktywacji w całym zakresie badanych temperatur są mniejsze od szerokości pasma wzbronionego czystych składników, wynoszącej $\phi = 3\text{eV}$ [10]. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że w badanym zakresie temperatur przewodnictwo elektryczne roztworów stałych $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ ma charakter domieszkowy.

c/ Współczynnik Seebecka

W celu wyznaczenia wartości liczbowych współczynnika Seebecka zmierzano w czasie gradient temperatury na próbce przy zachowaniu stałej średniej temperatury za pomocą opisanego wyżej urządzenia.

Przykład zależności siły termoelektrycznej od różnicy temperatur $E_{\alpha} = f/\Delta T$ dla układu $\text{Pt-Pb/Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}/\text{O}_3$ -Pt pokazano na rysunku 4. Przedstawioną zależność $E_{\alpha} = f/\Delta T$ można zapisać wzorem:

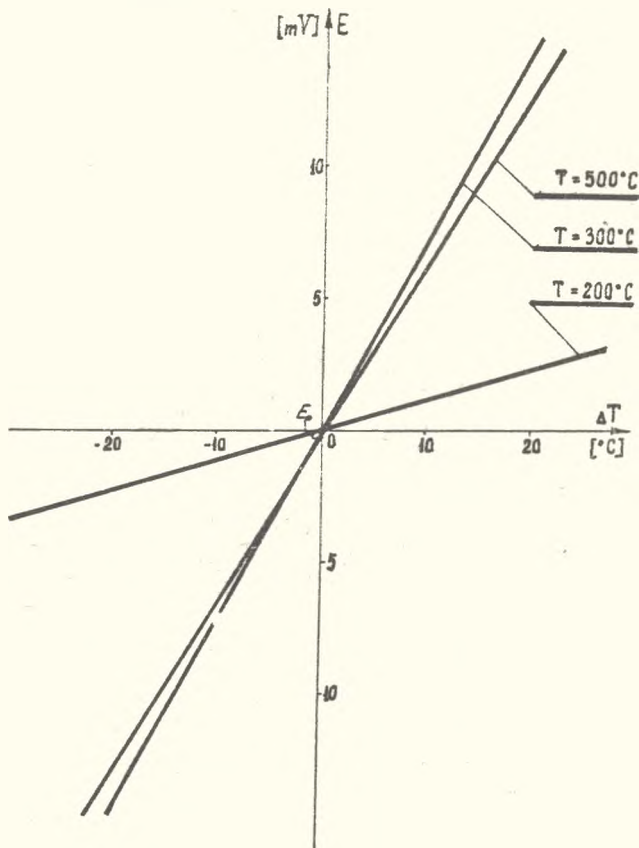
$$E_{\alpha} = E_0 + \alpha \Delta T \quad (4)$$

gdzie: E - mierzona siła termoelektryczna

E_0 - siła "termoelektryczna" gdy $T = 0$

α - współczynnik Seebecka

ΔT - różnica temperatur na próbce



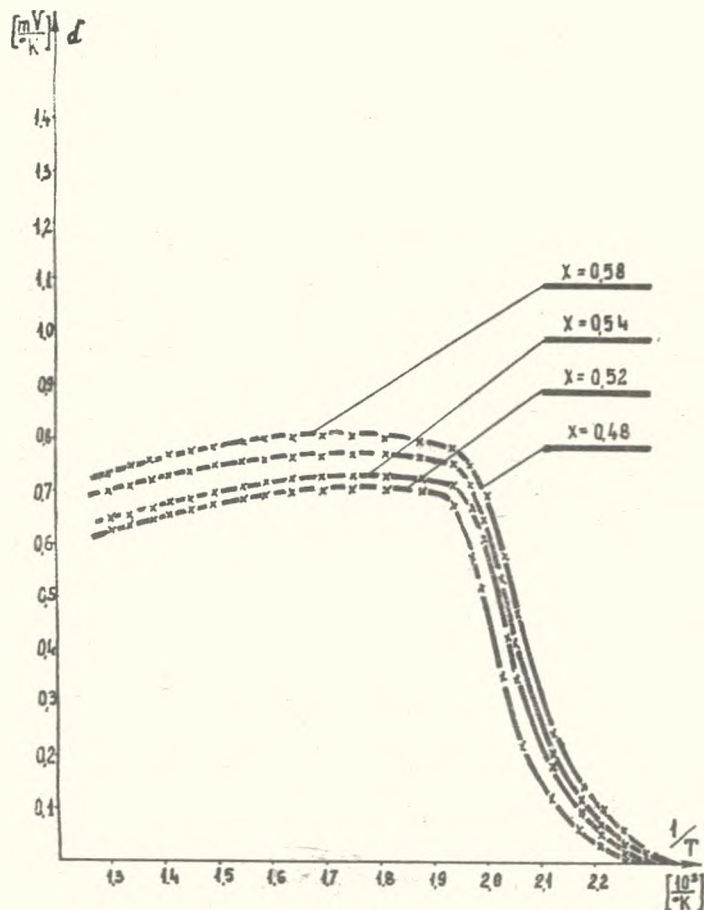
Rys. 4

Przykład zależności $E_{\alpha} = f/\Delta T$ dla roztworu $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}/\text{O}_3$

Stwierdzono, że wartość E_0 zależy od materiału próbki, jej temperatury średniej, technologii otrzymywania próbek, sposobu nanoszenia elektrod, uprzednio prowadzonych badań/przyłożone stałe pole elektryczne powoduje polaryzację ferroelektryka/, efektu Benediksa itp. Należy zwrócić uwagę, że jej wartość zmienia się w czasie.

Współczynnik Seebecka obliczono z kąta nachylenia prostych na wykresach $E_{\alpha} = f/\Delta T$. Badając znak siły termoelektrycznej zimniejszego złącza, stwierdzono we wszystkich próbkach przewodnictwo typu p.

W celu otrzymania zależności współczynnika Seebecka od temperatury średniej układu metal-Pb/ $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ -metal, zbadano każdorazowo zależność $E_{\alpha} = f/\Delta T$. Otrzymane wyniki dla przebadanych próbek przedstawiono na rysunku 5, w funkcji odwrotności temperatury.



Rys. 5

Zależność $\alpha = I/T$ dla wybranych składów procentowych roztworu stałego $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$

IV. D Y S K U S J A

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki doświadczalne pozwalają zaproponować pewien jakościowy model procesów transportu ładunku w badanych roztworach stałych $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$.

Wydaje się, że decydujące role w procesach transportu nośników prądu w roztworach stałych $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ odgrywają defekty strukturalne. Są nimi najprawdopodobniej luki tlenowe i ołowiowe, a także atomy międzywęzłowe. Powstawanie luk tlenowych i ołowiowych jest związane z dużą lotnością PbO w procesie obróbki technologicznej. Wydaje się, że w położenia międzywęzłowe szczególnie łatwo mogą wchodzić atomy tytanu, którego promień jonowy jest niewielki $r_{Ti} = 0,68 \text{ \AA}$, a w mniejszym stopniu - także atomy cyrkonu $r_Zr = 0,80 \text{ \AA}$ [11].

Na procesy transportu nośników prądu wpływają ponadto atomy domieszek zarówno celowo wprowadzanych, szczególnie III i V wartościowych, jak i domieszek /zanieczyszczeń/ zawartych w materiałach używanych do produkcji roztworów stałych $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$. Domieszki te mogą tworzyć dodatkowe centra wychwytu dla elektronów lub dziur, a ponadto wpływać na zmianę wartościowości jonu tytanu lub cyrkonu [11].

Z uzyskanych wartości przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka można obliczyć, korzystając ze wzorów teorii polaronowej zjawisk transportu [12, 13], koncentrację i ruchliwość nośników prądu.

$$\sigma = en\mu \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_0}{n} + A \right) \quad (6)$$

gdzie:

N_0 - liczba centrów akceptorowych

A - stała określająca mechanizm rozproszenia nośników prądu

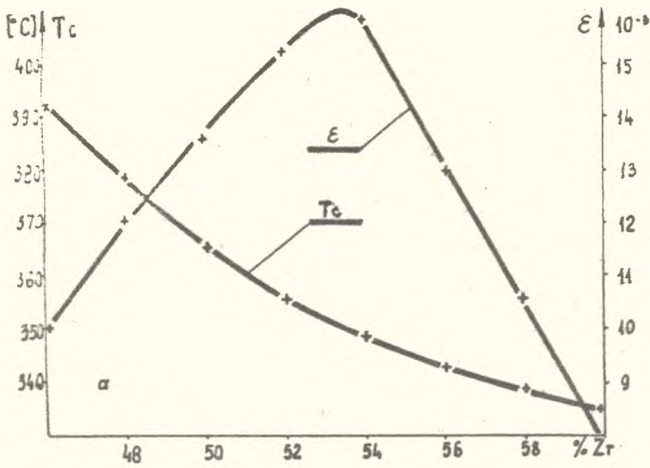
n, μ - koncentracja i ruchliwość nośników prądu

Należy tutaj zaznaczyć, że równania [5] i [6] opisują procesy transportu w półprzewodnikach o przewodnictwie monopolarnym.

Obliczając teoretycznie stałe " N_0 " i " A " dla materiałów perowskitowych autorzy prac [14, 15] podają wartości $N_0 = 1,56 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ $A = 0$ podkreślając przy tym, że obliczone wtedy na podstawie wzorów (5) i (6) wartości koncentracji i ruchliwości nośników prądu są co do rzędu wielkości zgodne z wartościami n i μ otrzymanymi z pomiarów efektu Halla [16]. Potwierdziły to również wyniki badań zamieszczone w pracy [17].

Analizując diagram fazowy stałego roztworu $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ można było oczekiwać, że w pobliżu morfotropowej granicy rozdzielającej fazę tetragonalną od romboedrycznej na wykresach zależności badanych wielkości σ , α od składu procentowego wystąpią lokalne ekstrema, podobnie jak to ma miejsce dla parametrów charakteryzujących własności elektromechaniczne tych materiałów.

Na rysunku 6 zestawiono odpowiednio wartości temperatur Curie $/T_c/$ oraz maksymalnej przenikalności w punkcie Curie $/\epsilon_{\text{max}}/$ - rys. 6a, wartości przewodnictwa elektrycznego $/\sigma/$ i współczynnika Seebecka $/\alpha/$ w punkcie Curie - rys. 6b, oraz obliczone według niżej podanych wzorów wartości ruchliwości $/\mu/$ i koncentracji $/n/$ nośników prądu w punkcie Curie - rys. 6c, w zależności od składu procentowego roztworu $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$. Na wszystkich przedstawionych wykresach można zaobserwować wyraźne "anomalia" badanych wielkości dla roztworów leżących w pobliżu granicy morfotropowej. Wydaje się, że występujące w tym miejscu anomalie własności ele-



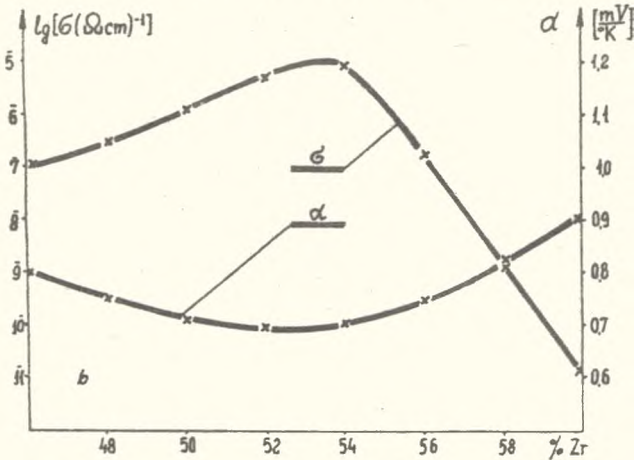
Rys. 6

Wpływ składu procentowego
roztworu stałego
 $Pb/Zr_{1-x}Ti_xO_3$

na:

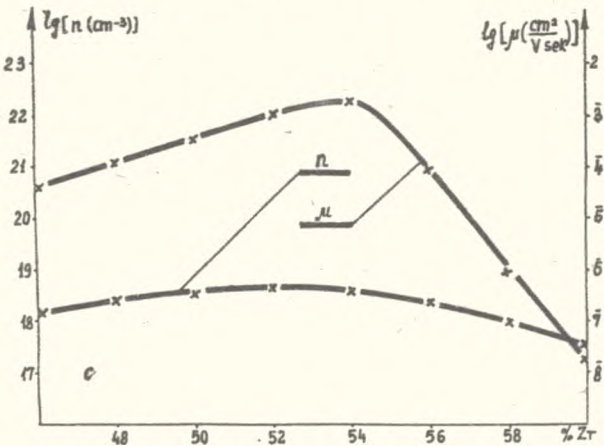
rys. 6a

punkt Curie T_c i maksymalna
przewodność elektryczna ϵ_{max}



rys. 6b

przewodność elektryczna σ
i współczynnik Seebecka α
w punkcie Curie



rys. 6c

uchliwość μ i koncentracja n nośników prądu w temperaturze Curie

ktrycznych można objaśnić przede wszystkim szczególnymi własnościami krystalitów roztworów o składach zbliżonych do roztworu $\text{Pb/Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}/\text{O}_3$. Jak wiadomo roztwór ten leży w pobliżu granicy fazowej układu PbZrO_3 - PbTiO_3 [18, 19], rozdzielającej fazę tetragonalną tworzącą się w układach bogatych w PbTiO_3 od fazy romboedrycznej, powstającej przy dużej zawartości PbZrO_3 . Badania przeprowadzone przez Isupowa [20, 21] i innych [22, 2] wskazują na to, że w roztworach o składach zbliżonych do $\text{Pb/Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}/\text{O}_3$ istnieją zarówno krystality o strukturze tetragonalnej, posiadające otoczkę romboedryczną jak i krystality o strukturze romboedrycznej, posiadające tetragonalną otoczkę. Ponadto w obrębie poszczególnych krystalitów mogą istnieć obie fazy. Pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak: pole elektryczne, naprężenia mechaniczne, temperatura, następują wibracje granic między poszczególnymi częściami krystalitów o budowie tetragonalnej i romboedrycznej. Obserwowane anomalie własności elektromechanicznych i elektrycznych są, jak wynika z powyższych rozważań, wywołane fluktuacjami składu i faz krystalitów pod wpływem temperatury, pola elektrycznego i naprężeń mechanicznych.

L I T E R A T U R A

- 1 B. Jaffe, W. Cook, H. Jafee, "Piezoelectric ceramics" London 1971.
- 2 K. Carl, K. H. Hädtl, Phys. Stat. Sol. a 8, 87 /1971/.
- 3 F. Kulcesar, J. Am Cer. Soc. 42, 343 /1959/.
- 4 W.M. Guriewicz, "Elektroprowodnost segnetoelektrikow", Moskwa 1969.
- 5 R. Gerson, J. Appl. Phys. 31, 188 /1960/.
- 6 R. Gerson, J. Jaffe, J. Phys. Chem. Solids. 24, 979 /1967/.
- 7 A.F. Jaffe, "Fizyka półprzewodników", Warszawa 1962.
- 8 Z. Wróbel, Pomiarzy Automatyka Kontrola 9, 330 /1976/.
- 9 J. Dudek, Z. Wróbel, Ferroelectrics 6, 110 /1973/.
- 10 A. P. Janecko, Izv. A. N. SSSR ser. fiz. 24, 1308 /1969/.
- 11 J. P. Szuchet, "Fizyka i chemia półprzewodników", Warszawa 1966.
- 12 I. G. Austin, N. F. Mott, Advances in Physics 18, 71, 41 /1969/.
- 13 K. D. Schotke, Zeitschrift für Physik Bd 196. 4, 393 /1966/.
- 14 P. Gersthen, K.H. Härdtl, A.Csillag, Phys. Stat. Sol. 13, 127 /1972/.
- 15 A.F. Jaffe, "Termoelementy półprzewodnikowe", Warszawa 1957.
- 16 P. Gersthen, R. Gooth, K.H. Härdtl, Phys. Stat. Sol. 11, 303 /1965/.
- 17 J. Hańderek, Z. Wróbel, Physic Papers 4, 186 /1976/.
- 18 G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda, J. Phys. Soc. Japan 7, 12 /1952/.
- 19 G. Shirane, A. Takeda, J. Phys. Soc. Japan 7, 5 /1952/.
- 20 W. A. Isupow, F.T.T. 12, 1380 /1970/.
- 21 W. A. Isupow, F.T.T. 10, 1244 /1968/.
- 22 N. Uchida, T. Ikeda, Japan, J. Appl. Phys. 6, 1079 /1967/.

Zygmunt Wróbel, Marian Różycki

Institute of Physics, Teachers' Training College, Kraków

A DEPENDENCE OF ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$
SOLIDSOLUTION ON ITS COMPOSITION : $0.46 \leq x \leq 0.60$

Temperature dependence of dielectric constant ϵ , electric conductivity, Seebeck's coefficient, were studied around the morphotropic boundary of the solution. On the ground of polaron theory of transport, charge carrier concentration n and mobility were calculated with the use experimental data on electric conductivity and Seebeck's coefficient reported here.

The results show a dependence of the electrical parameters $\{\epsilon, \sigma, \alpha, n, \mu\}$ on the composition of the $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ solution and clear evidence of their anomalies at the morphotropic boundary $/x \approx 0.53/$ separating the tetragonal phase from rhomboedric.

Э. Врубель, М. Ружицкий

Педагогический институт в Кракове

Влияние процентного состава на электрические свойства твёрдого раствора
 $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ при $0.46 \leq x \leq 0.60$

Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , электропроводности σ и коэффициента Зеебека α в области морфотропной границы твёрдого раствора $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$ при $0.46 \leq x \leq 0.60$.

На основе полученных величин электропроводности и коэффициента Зеебека рассчитана, используя формулы полярной теории явлений переноса, концентрация n и подвижность μ носителей зарядов.

Установлена зависимость электрических параметров $\{\epsilon, \sigma, \alpha, n, \mu\}$ от процентного состава твёрдого раствора $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{O}_3$. Замечены резкие аномалии исследованных величин для растворов вблизи морфотропной фазовой границы $/x \approx 0.53/$ разделяющей тетрагональную фазу от ромбической фазы.