

Charakterystyki prądowo—czasowe w układzie metal— NaNbO_3 —metal

WSTĘP

W materiałach ferroelektrycznych typu ABO_3 badanie procesów transportu i gromadzenia ładunków napotyka na duże trudności związane z wielką różnorodnością zjawisk mogących zachodzić wewnątrz próbki ceramicznej, a także zjawisk kontaktowych na granicy metal—ferroelektryk.

Badania strukturalne, dielektryczne i optyczne wykazały, że w niobianie sodu NaNbO_3 występuje kilka przejść fazowych [1-8]. W zakresie temperatur niższych od -200°C niobian sodu wykazuje własności ferroelektryczne, w zakresie od -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 , $570-580^\circ\text{C}$, $640-650^\circ\text{C}$.

Dane literaturowe dotyczące procesów transportu i gromadzenia ładunku w niobianie sodu są stosunkowo skromne [9,10]. Autorzy prac [11] zwracają uwagę na elektronowo-dziurowy mechanizm przewodnictwa elektrycznego w NaNbO_3 , podkreślając dużą rolę defektów punktowych sieci krystalicznej w procesie transportu nośników ładunku.

Jak wiadomo, prąd płynący po włączeniu stałego pola elektrycznego w obwodzie próbki ferroelektrycznej z naniesionymi elektrodami zawiera następujące składowe:

- prąd ładowania pojemności próbki ferroelektrycznej C o oporze R. Prąd ten maleje eksponentyjnie ze stałą czasową $\tau = RC$,
- prąd związany z pojawieniem się różnych rodzajów polaryzacji, malejący w czasie zgodnie z zależnością

$$I = \sum_{i=1}^n I_{0i} \exp^{-t/\tau_i},$$

- prąd związany z przewodnictwem objętościowym.

Ostatnia składowa, jeżeli jest stała w czasie, jest miarą przewodnictwa właściwego próbki ferroelektrycznej.

Złożony charakter prądu płynącego w obwodzie próbki ferroelektrycznej wymaga więc stosowania odpowiedniej techniki pomiarowej procesów transportu.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie charakterystyk prądowo-czasowych, prądowo-napięciowych a na ich podstawie wyznaczenia temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego niobianu sodu.

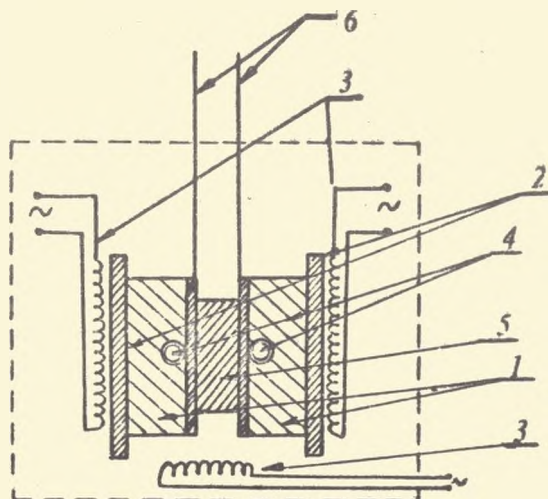
WYNIKI DOŚWIADCZALNE

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 c e r a m i c z n y c h

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 5T/cm^2 spiekano je wstępnie w temperaturze 850°C przez 3 godziny. Następnie dwukrotnie rozdrabniano oraz kolejno prasowano i spiekano w temperaturach $1\ 100^\circ\text{C}$ /przez 3 godz./ i $1\ 250^\circ\text{C}$ /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 наносzono elektrody z platyny, przez naporowywanie.

Celem wykonania pomiarów próbkę umieszczono w termostacie /rys.1/ zapewniającym równomierne ogrzewanie całej ob-

jętości i stabilizację temperatury z dokładnością do $0,1^{\circ}\text{C}$.



Rys. 1 Schemat umocowania próbki

1- bloki metalowe, 2- izolacja elektryczna, 3- grzałki, 4- termopary Pt-Pt-Rh, 5- próbka z elektrodami, 6- platynowe przewody służące jako doprowadzenia do pomiaru prądu

Po obu stronach próbki umieszczono termopary Pt - PtR_h. Do pomiaru prądów służyły jako doprowadzenia dwa przewody platynowe mające elektryczny kontakt z elektrodami próbki.

C h a r a k t e r y s t y k i p r ę d o w o - c z a s o w e

Pomiary $I = f/t/$ wykonano w szerokim zakresie temperatur od 200°C do 700°C .

W badanym zakresie temperatur zaobserwowano dwa typy charakterystyk prądowo-czasowych. W zakresie temperatur od 200°C do 400°C zależność $I = f/t/$ miała charakter typowy dla układu kondensatora z upływnościami - krzywa ładowania plus prąd przewodzenia /rys.2/. Natężenie prądu początkowo malało, a po ustaleniu się polaryzacji relaksacyjnych w dielektryku przyjmowało stałą wartość.

W zakresie temperatur od 400°C do 700°C po przyłożeniu pola elektrycznego prąd początkowo malał a następnie wzras-

stał /rys.3/, krzywe uzyskiwały pewną minimalną wartość. Po zmianie kierunku elektrycznego pola zewnętrznego przebieg był analogiczny. Uzyskiwana minimalna wartość prądu była co do bezwzględnej wartości stała dla danego pola elektrycznego i w danej temperaturze.

C h a r a k t e r y s t y k i p r ą d o w o - n a p i ę - c i o w e

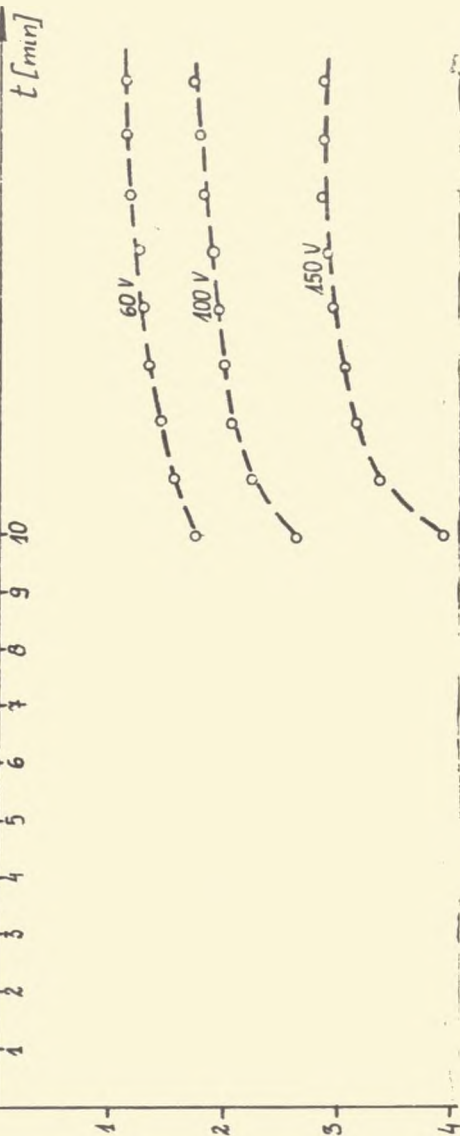
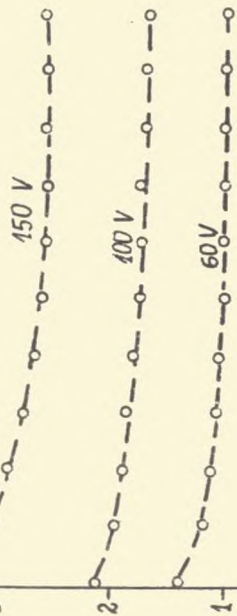
Charakterystyki prądowo-napięciowe zdejmowano w stałej temperaturze, zmieniając skokowo pole przyłożone do próbki. Przykłady zależności natężenia prądu płynącego przez próbkę od wartości przyłożonego napięcia ukazano na rys.4. Na przedstawionych charakterystykach prądowo-napięciowych można wyróżnić dwa obszary zależności prądu od napięcia. W pierwszym obszarze zależność między prądem płynącym przez próbkę a napięciem do niej przyłożonym spełnia prawo Ohma. Wynika stąd, że z nachylenia prostoliniowych części charakterystyk $I = f/U$ można obliczyć przewodnictwoobjętościowe badanego materiału w danej temperaturze. W tym obszarze napięc na przedstawionych charakterystykach prądowo-czasowych /rys. 2 i 3/ nie obserwowano wzrostu prądu obszar od 200°C do 400°C lub uzyskiwano powtarzalne minima wykorzystane przy konstrukcji charakterystyk $I = f/U$.

Obszar drugi charakteryzuje się bardziej złożoną zależnością prądu od napięcia - wzrost prądu jest szybszy niż odpowiadający mu wzrost napięcia. Na badanych w tym obszarze napięć charakterystykach prądowo-czasowych obserwowano, po pewnym czasie zależnym od temperatury i napięcia, ciągły wzrost prądu w czasie. W związku z tym charakterystyki prądowo-napięciowe, otrzymane w tym obszarze napięć, nie są jednoznaczne.

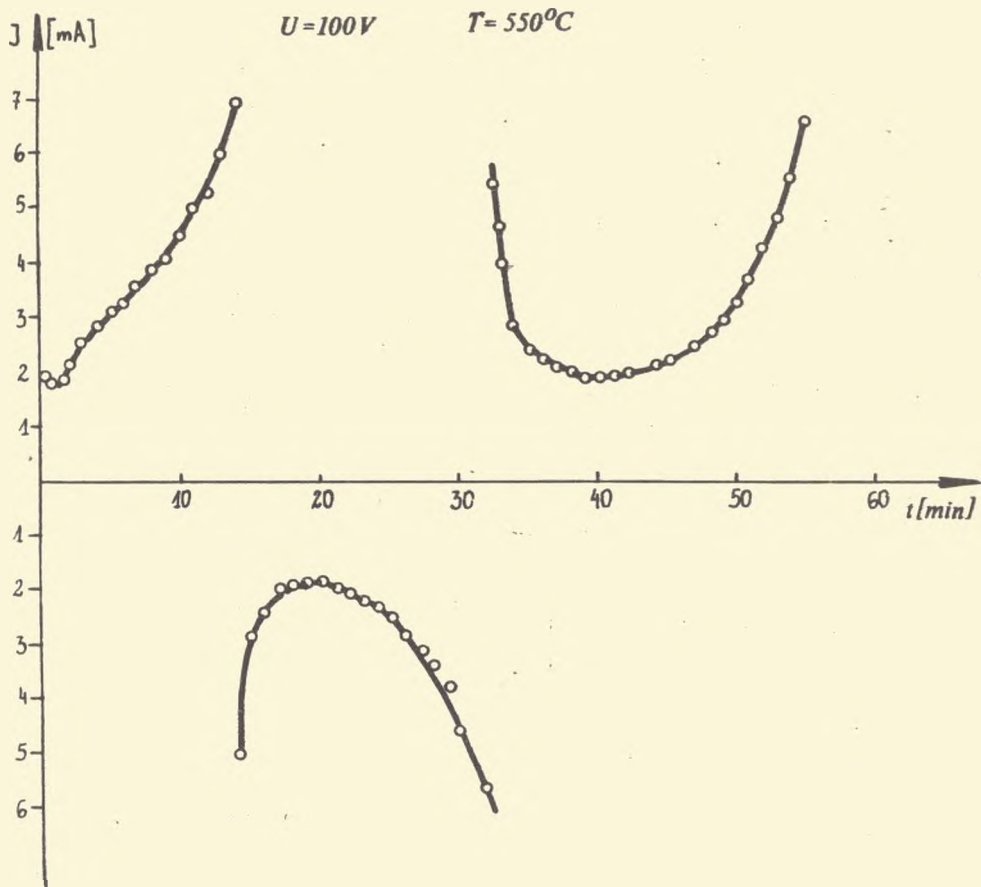
Wynika stąd, że w celu uzyskania jednoznacznych wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury należy stosować napięcia, których wartość nie przekracza zakresu stosowalności prawa Ohma w danej temperaturze.

J \uparrow [μ A]

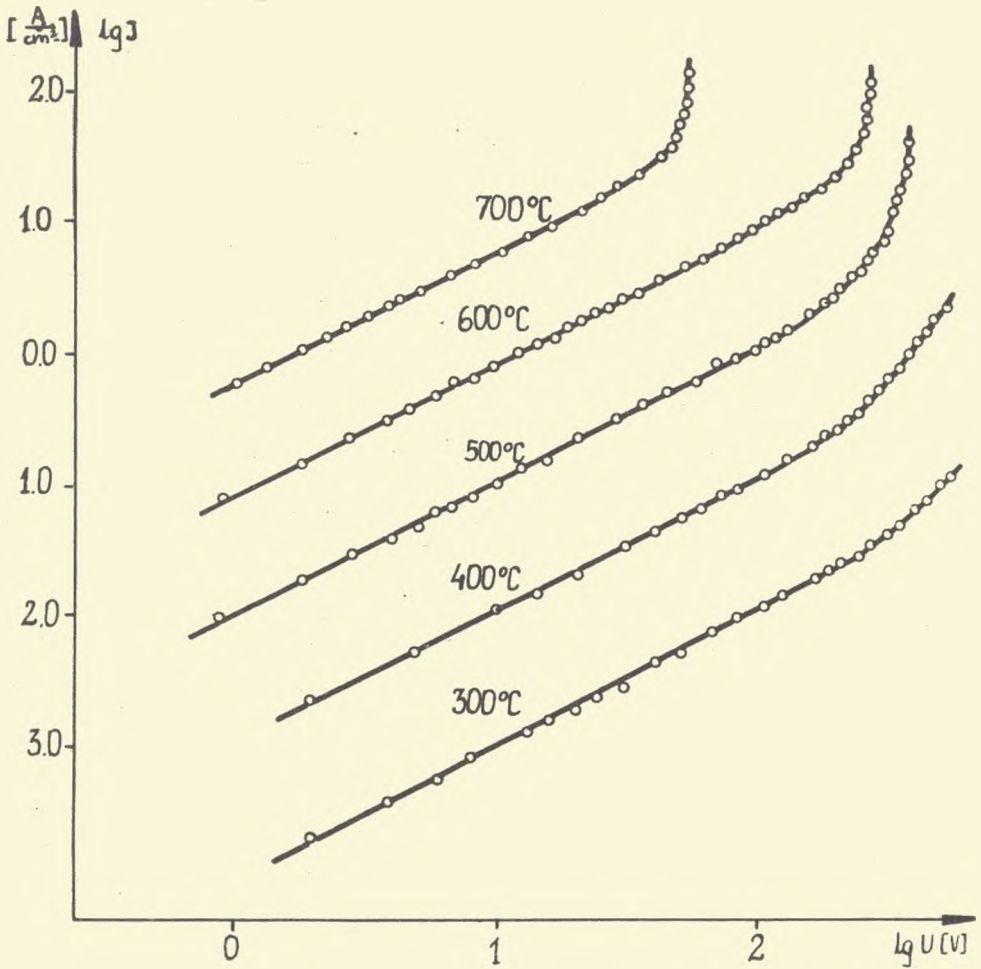
$T = 280^{\circ}\text{C}$



Rys.2 Zmiany czasowe prądu przy napięciu $U = 100$ V i temp. $T = 550^{\circ}\text{C}$



Rys.3 Zmiany czasowe prądu przy różnych wartościach napięć
w $T = 280^{\circ}C$



Rys.4 Charakterystyki prądowo-napięciowe

Przewodnictwo elektryczne

Przewodnictwo elektryczne określano przy ustalonej temperaturze, mierząc prąd przy zadanej wartości napięcia spełniającej prawo Ohma.

Prostoliniowe części zależności $\ln \sigma = f / \frac{1}{T}$ /rys.5/ wskazują na to, że w danym zakresie temperatur przewodnictwo elektryczne zmienia się zgodnie z prawem, gdzie:

σ - przewodnictwo elektryczne

σ_0 - przewodnictwo elektryczne, dla $T \rightarrow \infty$

ψ - energia aktywacji nośników prądu

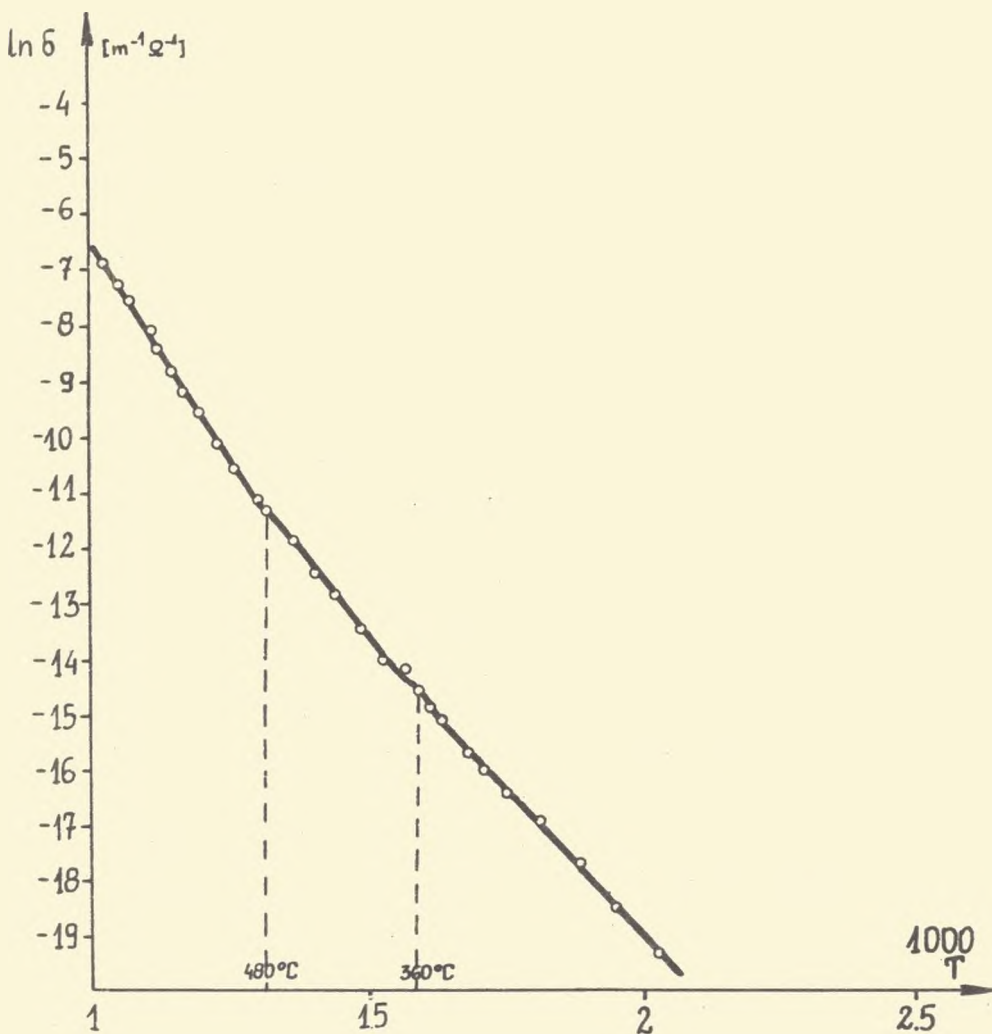
k - stała Boltzmanna

T - temperatura w skali bezwzględnej.

Pewne nieznaczące zmiany nachylenia krzywej zależności $\ln \sigma = f / \frac{1}{T}$ występują w temperaturach 360° i 480°C stanowiących dwa spośród uprzednio omawianych punktów przemiany fazowej. Wyznaczone wartości energii aktywacji wynoszą: dla $T < 360^\circ$ - $\psi = 0,87$ eV, dla $360 < T < 480^\circ$ - $\psi = 1,06$ eV i dla $T > 480^\circ$ - $\psi = 1,35$ eV.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wydaje się, że tę skomplikowaną zależność natężenia prądu w czasie, przy stałej wartości pola elektrycznego przyłożonego do próbki w stałej temperaturze, można prawdopodobnie wytłumaczyć istnieniem w badanym materiale NaNbO_3 pustych węzłów anionowych i kationowych, których koncentracja jest uwarunkowana niewielkimi odstępstwami od stechiometrii, związanej przede wszystkim z ulatnianiem się CO_2 w procesie technologicznym. Prowadzić to będzie do powstania samoistnego zdefektowania typu Schottky'ego lub Frenkla. Wiadomo, że odchylenia od stechiometrii występują w wielu materiałach typu ABO_3 , co znacznie komplikuje wyjaśnienie obserwowanych w nich podstawowych własności elektrycznych. Badania zja -



Rys.5 Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego

wiska Seebecka opisane w pracy [9] wykazały, że w badanym zakresie temperatur od 200°C do 700°C w niobianie sodu występuje przewodnictwo typu "n".

Wynika stąd, że ceramikę NaNbO_3 charakteryzuje nadmiar luk kationowych. Podczas obróbki ceramiki powstaje określona liczba defektów wynikających z równowagi termodynamicznej. Jest rzeczą bardzo prawdopodobną istnienie większej koncentracji tych defektów w obszarach przyelektrodowych, ponieważ prawdopodobieństwo ich powstania w tym obszarze jest większe [12]. W wyniku ochłodzenia ceramiki po obróbce cieplnej i po procesie nanoszenia elektrod, część defektów ulegnie "zamrożeniu" stając się centrami wychwytu dla elektronów lub dziur, emitowanych z elektrod bądź generowanych w objętości próbki. Luki anionowe wraz z pułapkowanymi przez nie elektronami stanowią centra F, zaś luki kationowe z wychwyconymi dziurami - centra V [12].

Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, wyżej wymienione defekty będą mogły przesuwac się na makroskopowe odległości. Ukierunkowany ruch defektów jest funkcją natężenia pola elektrycznego istniejącego w danym obszarze próbki. Powstałe defekty będą przesuwane do obszarów przyelektrodowych. Do obszaru przyanodowego będą przesuwane aniony oraz luki kationowe, natomiast do obszaru przykatodowego - kationy oraz luki anionowe, powodujące powstawanie w pobliżu anody - ujemnego, a w pobliżu katody - dodatniego jonowego ładunku przestrzennego.

Występowanie w próbkach NaNbO_3 defektów i ich przemieszczanie pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego do obszarów przyelektrodowych prowadzi do obserwowanych czasowych zmian prądu przy ustalonej wartości napięcia i stałej temperaturze. Istniejące we wnętrzu próbki zdysocjowane defekty wraz z generowanymi termicznie elektronami i dziurami mogą bowiem, w sprzyjających warunkach, przemieszczac się pod wpływem pola elektrycznego do obszaru przyelektrodowego.

Tworzą one w obszarach przyelektrodowych warstwy ładunku przestrzennego. Natężenie pola elektrycznego w obszarze przyelektrodowym może osiągnąć znaczne wartości rzędu $10 \frac{7V}{m}$ [137], co prowadzi do termopolowej emisji z elektrod. Przemieszczanie się pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego ładunku przestrzennego powoduje obserwowane zmiany prądu w czasie.

Prezentowane wyniki badań dowodzą, jak dużą rolę w procesach zachodzących w próbkach NaNbO_3 z naniesionymi elektrodami metalowymi odgrywają przyelektrodowe warstwy ładunku przestrzennego. Wydaje się, że ich istnienie determinuje występowanie skomplikowanych zależności prądowo-czasowych i prądowo-napięciowych.

Autorzy pragną złożyć serdeczne podziękowanie Panu prof. dr hab. Janowi Hańderkowi za pomoc i cenne rady w czasie wykonywania tej pracy.

BIBLIOGRAFIA

1. Matthias B., Remcik J., Phys.Rev.82,727, 1951.
2. Vouden B., Acta Cryst. 4, 545, 1951.
3. Wood E.A., Acta Cryst. 4, 353, 1951.
4. Shirane G., Pepinsky R., Phys.Rev.96,581, 1954.
5. Cross L.E., Nicholson B.J., Philos. Mag. 46, 453, 1955.
6. Francombe M.H., Acta Cryst. 256, 9, 1956.
7. Solvev S.P., Veneutsev Yu.N., Zhdanov G.S., Kristallografija 6, 218, 1961.
8. Tennery V.J., J. Am. Ceram. Soc. 48, 537, 1965.
9. Hańderek J., Badurski M., Kuś Cz., Prace Fizyczne 4, 107, 1967 US.
10. Łapszini W.J., Fizika dielektryków i perspektiwy jej rozwoju. Leningrad 1973.

11. G u r i e w i c z W.M., Elektroprowodnośc сегнетоелектриков, Москва 1969.
12. S u c h o t I.P., Fizyka i chemia półprzewodników. Warszawa 1966.
13. H i p p e l A. i inni, Phys. Rev. 91, 581, 1953.

Czesław Kuś, Zygmunt Wróbel

CURRENT - VOLTAGE AND CURRENT - TIME CHARACTERISTICS
METAL - NaNbO_3 - METAL

The temperature changes of current - voltage and current - time characteristics having been investigated, data are used to define the type of conductivity and to determine the activation energy of the charge carriers. Requirements for precise measurement of the electrical conductivity are defined.

Чеслав Кузь, Зигмунт Врубель

ВОЛЬТ - АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА
ОТ ВРЕМЕНИ ДЛЯ МЕТАЛЛ - NaNbO_3 - МЕТАЛЛ

Исследованы температурные зависимости тока от времени и вольт - амперные характеристики. Полученные данные использовались для определения типа электропроводимости и энергии активации носителей заряда. Определены были условия однозначного обозначения электропроводимости.