ZYGMUNT WRÓBEL, MARIAN RÓŻYCKI

Własności elektryczne roztworu stałego PLZT

WSTĘP

Ferroelektrycznymi materiałami o własnościach elektrooptycznych są ceramiki przepuszczające światło w obszarze widzialnym i podczerwieni oparte na roztworach stałych $PbZrO_3$-$PbTiO_3$. Najczęściej modyfikuje się je takimi pierwiastkami jak La, Y, Hf, Bi, Nb, Ta, [1]. Cechą charakterystyczną ceramiki elektrooptycznej jest to, że jej własności optyczne /między innymi przepuszczalność światła, dwójłomność/ pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego ulegają zmianie w sposób ciągły lub skokowy. Własności elektryczne, piezoelektryczne, elektrooptyczne ceramiki PLZT są uwarunkowane przede wszystkim jej budową tj. mikrostrukturą, składem chemicznym, teksturą, a ponadto zależą od natężenia światła, pola elektrycznego, naprężeń mechanicznych, temperatury [1 ÷ 5].

Ceramiki PLZT mogą się różnić między sobą stosunkiem Zr/Ti oraz zawartością lantanu. Zależnie od składu procentowego krystalizują w trzech układach, romboedrycznej, tetragonalnej lub kubicznej. Składy ze stosunkiem Zr/Ti =65/35 oraz lantanem od 6 - 12% atomowych są najczęściej badane, ze względu na możliwość uzyskania przez nie optymalnych własności optycznych i elektrooptycznych [6,7].

Lantan zastępuje ołów w sieci krystalicznej związku $Pb/Zr_xTi_{1-x}/O_3$ i powoduje istotną zmianę jego podstawowych własności.

Dotychczasowe badania ceramiki PLZT koncentrują się przede wszystkim na badaniu własności dielektrycznych, optycznych i piezoelektrycznych [1-7].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie własności elektrycznych między innymi przenikalności elektrycznej, przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Seebecka w funkcji temperatury, roztworu stałego $/Pb_{0,92}La_{0,08}/\ /Zr_{0,65}Ti_{0,35}/O_3$.

WYNIKI DOŚWIADCZALNE

Otrzymywanie próbek i technika eksperymentalna

Technologia otrzymywania próbek. Jak wynika z danych literaturowych, własności elektryczne polikrystalicznych próbek materiałów ferroelektrycznych w znacznym stopniu zależą od technologii ich otrzymywania. Badane w niniejszej pracy próbki ceramiczne o składzie $/Pb_{0,92}, La_{0,08}/\ /Zr_{0,65}Ti_{0,25}/O_3$ zostały otrzymane w Akademii Górniczo-Hutniczej metodą prasowania na gorąco, opracowaną przez Haertlinga [1]. Metoda ta pozwala na uzyskiwanie znacznie lepszych parametrów elektrooptycznych, wyróżniających dany materiał wśród dotychczas stosowanych [12]. Próbki ceramiczne o grubości 1 mm i polu powierzchni około 50 mm^2 pokryto pastą platynową, a następnie wypalano je w temperaturze $t = 700^oC$.

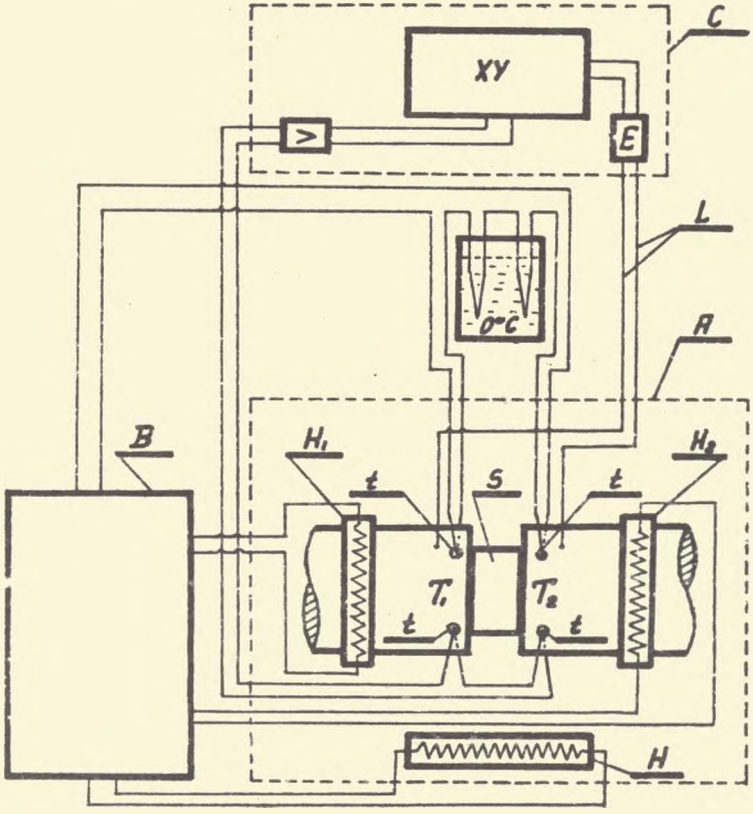
Badana ceramika miała kolor jasnożółty, była przeźroczysta o znacznej twardości, oraz małej porowatości. Gęstość jej wynosiła 7,9 g/cm^3.

Technika pomiaru. Dla określenia parametrów charakteryzujących elektryczne własności ferroelektrycznej ceramiki PLZT, między innymi stałej Curie, ruchliwości i koncentracji nośników prądu, zmierzono przenikalność elektryczną /ε/,

charakterystyki prądowo-napięciowe I= f/U/, przewodnictwo elektryczne /σ/ oraz współczynnik Seebecka /α/.

Przy pomiarach używano elektronicznego urządzenia umożliwiającego zmianę wartości i znaku przyrostu temperatury ΔT przy określonej temperaturze średniej $T_{śr}$, bądź zmianę temperatury średniej przy zadanej wartości gradientu temperatury ΔT.

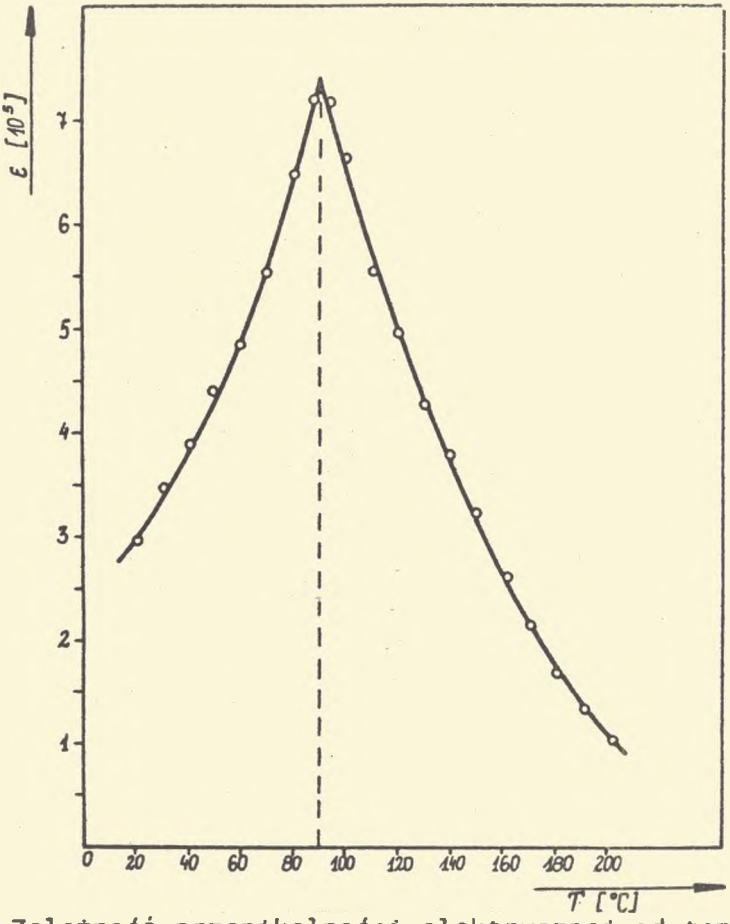
Zasadę działania przyrządu do automatycznego pomiaru własności elektrycznych badanych materiałów przedstawiono na rysunku 1 /13/.



Rys. 1. Schemat blokowy układu do automatycznego pomiaru własności elektrycznych

W y n i k i d o ś w i a d c z a l n e

Przenikalność elektryczna. Przenikalność elektryczną mierzono przy częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz i amplitudzie około 1 V. Badania prowadzono zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia z szybkością zmian temperatury około 50°C/godz. Temperaturową zależność przenikalności elektrycznej /ε/ w procesie chłodzenia pokazano na rysunku 2.

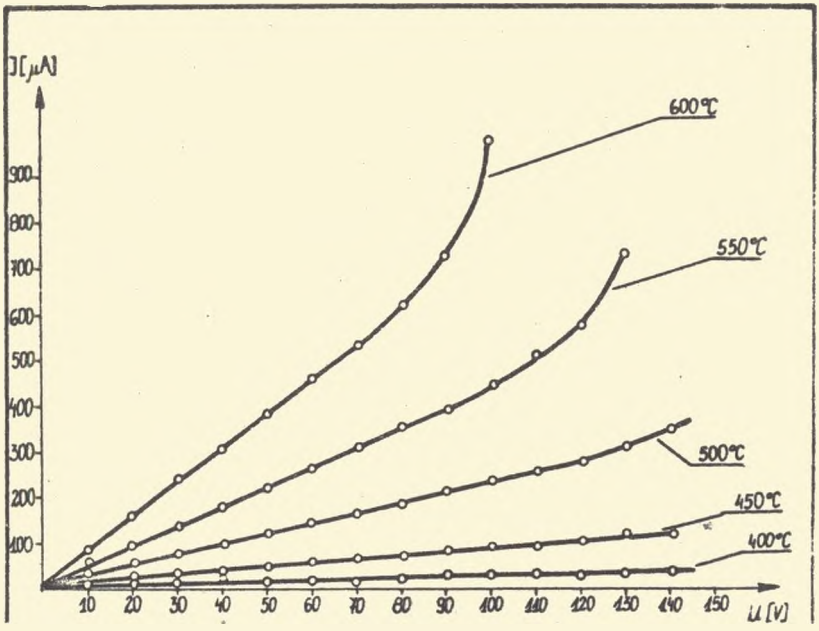


Rys.2 Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów określono temperaturę przejścia fazowego, wynoszącą około 90°C. Określono również parametry temperaturowej histerezy przenikalności elek-

trycznej: $\Delta T = 5^{o}C$, $\Delta\varepsilon = 80$. Z nachylenia prostej $1/\varepsilon = f/T/$ określono stałą Curie - Weissa, która wynosiła $C = 2{,}4 \cdot 10^{5}$ deg.

Charakterystyki prądowo-napięciowe. Cennych informacji o procesach zachodzących w układzie metal-ferroelektryk-metal można uzyskać badając charakterystyki prądowo-napięciowe. Charakterystyki prądowo-napięciowe zdejmowano w stałej temperaturze, zmieniając skokowo pole przyłożone do próbki. Przykład zależności natężenia prądu płynącego przez próbkę od wartości przyłożonego napięcia przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Charakterystyki prądowo-napięciowe

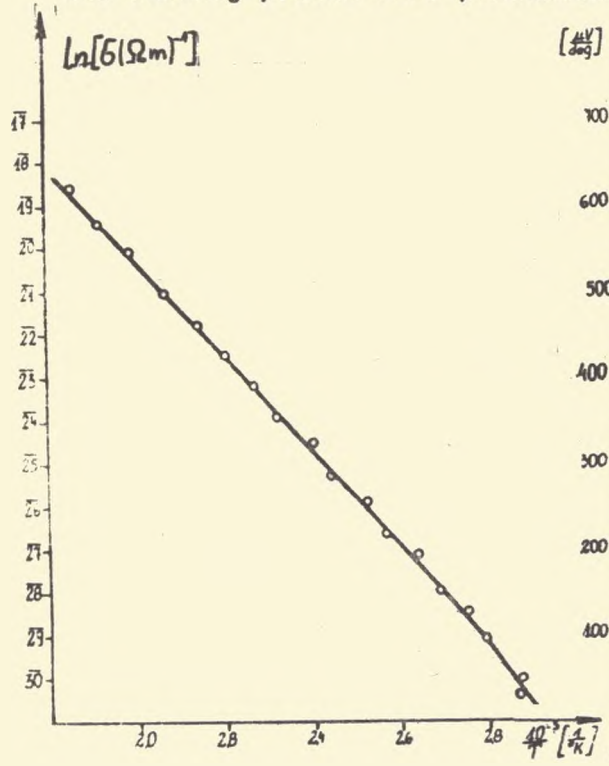
Na przedstawionych charakterystykach prądowo-napięciowych można wyróżnić dwa obszary zależności prądu od napięcia.

W obszarze pierwszym zależność prądu płynącego przez próbkę od napięcia do niej przyłożonego spełnia prawo Ohma.

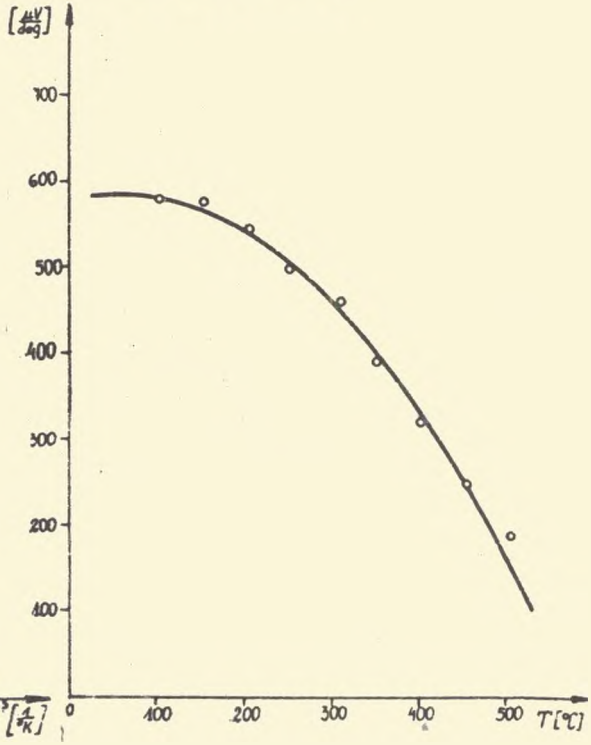
Wynika stąd, że z nachylenia prostoliniowych części charakterystyki I = f/U/ można obliczyć przewodnictwo objętościowe badanej próbki.

Obszar drugi charakteryzuje się bardziej złożoną zależnością prądu od napięcia - wzrost prądu jest szybszy niż odpowiadający mu wzrost napięcia. Jest to obszar prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym [14].

Przewodnictwo elektryczne. Przewodnictwo elektryczne ceramiki PLZT badano w procesie chłodzenia z prędkością zmian temperatury około 10 K/h, przykładając do próbki stałe pole pomiarowe E = 10 V/cm, przy którym jak wcześniej stwierdzono, spełnione jest dla badanych próbek prawo Ohma. Zależność przewodnictwa elektrycznego /σ/ od temperatury dla badanej próbki PLZT przedstawiono na rysunku 4.



Rys.4 Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury



Rys.5 Zależność współczynnika Seebecka od temperatury

Prostoliniowe części zależności $\ln\sigma = f(\frac{1}{T})$ wskazują na to, że w badanych zakresach temperatur przewodnictwo elektryczne można przedstawić wzorem:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\phi}{kT}} \qquad (1)$$

gdzie:

σ_0 - przewodnictwo elektryczne, gdy $T \to \infty$

T - temperatura bezwzględna

ϕ - energia aktywacji

k - stała Boltzmanna.

Z zależności $\ln\sigma = f(\frac{1}{T})$ wyznaczono energię aktywacji powyżej i poniżej punktu Curie, która wynosiła odpowiednio $\phi = 1{,}1$ eV dla $T > T_c$, oraz $\phi = 1{,}2$ eV dla $T < T_c$.

Wartości liczbowe energii aktywacji w całym badanym zakresie temperatur, są mniejsze od szerokości pasma wzbronionego czystych składników, wynoszącego $\phi = 3$ eV [15].

Stąd można wyciągnąć wniosek, że w badanym zakresie temperatur przewodnictwo elektryczne ceramiki PLZT ma charakter domieszkowy.

Współczynnik Seebecka. W celu wyznaczenia wartości liczbowych współczynnika Seebecka zmieniano automatycznie gradient temperatury na próbce, przy zachowaniu stałej średniej temperatury urządzeniem elektronicznym opisanym wyżej [13]. Współczynnik Seebecka obliczano z kąta nachylenia prostych na wykresach $E_\alpha = f/\Delta T/$. Badając znak siły termoelektrycznej $/E_\alpha/$ zimniejszego złącza, stwierdzono, że ceramika PLZT charakteryzuje się przewodnictwem typu p.

W celu otrzymania zależności współczynnika Seebecka od temperatury średniej, zbadano każdorazowo zależność $E_\alpha = f/\Delta T/$. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 5. Dolny zakres średnich temperatur, w których można było wykonać pomiary $E_\alpha = f/\Delta T/$, był ograniczony przez szybki wzrost oporu elektrycznego próbki z obniżeniem temperatury średniej.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki doświadczalne pozwalają zaproponować pewien jakościowy model procesów transportu ładunku w ceramikach PLZT. Model ten zakłada możliwość współistnienia zarówno przewodnictwa elektronowo-dziurowego jak i przewodnictwa jonowego.

Z uzyskanych wartości przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka można obliczyć, korzystając ze wzorów teorii zjawisk transportu [18], koncentrację i ruchliwość nośników prądu

$$\alpha = \frac{k}{e}\left(\ln \frac{N_o}{p} + A\right) \qquad (2)$$

Na podstawie wzorów (1) i (2) otrzymujemy

$$p = \frac{N_o}{e^{\frac{e}{k}\alpha - A}}$$

$$\mu = \frac{\sigma}{e \cdot p}$$

gdzie: N_o - liczba centrów akceptorowych

A - stała określająca mechanizm rozproszenia nośników prądu

p, μ - koncentracja i ruchliwość prądu.

Obliczając teoretycznie stałe N_o i A dla materiałów perowskitowych autorzy prac [18] podają wartości

$$N_o = 1{,}56 \cdot 10^{22}\ cm^{-3},\ A = 0$$

podkreślając, że obliczone na podstawie powyższych wzorów wartości koncentracji i ruchliwości nośników prądu są co do rzędu zgodne z wartościami p, μ otrzymywanymi z pomiarów efektu Halla [19]. Uzyskano w przedziale temperatur 400 - 500°C wartości ruchliwości rzędu 10^{-6} - $10^{-7}\ cm^2/V.sek$ a wartości koncentracji rzędu 10^{18} - $10^{19}\ cm^{-3}$.

Wydaje się, że rownorzędną rolę w procesach transportu nośników prądu w ceramikach PLZT oprócz składowej elektronowo-dziurowej odgrywają też defekty strukturalne, przede wszystkim puste węzły anionowe i kationowe. Jak wiadomo, ich koncentracja jest uwarunkowana niewielkimi odstępstwami od stechiometrii związanymi przede wszystkim z lotnością PbO w procesie technologicznym, jak również istnieniem zdefektowania samoistnego, typu Schottky'ego lub Frenkla. Koncentracja defektów Schottky'ego /luki anionowe i kationowe/ zależy eksponencjalnie od temperatury. Powstałe luki anionowe i kationowe przyciągają się wzajemnie, dążąc do utworzenia elektrycznie obojętnej pary. Energia dysocjacji takiej pary luk jest niewielka, szczególnie w przypadku materiałów o wysokiej przenikalności elektrycznej /$E \sim \frac{1}{\varepsilon}$ / [16].

W badanej ceramice PLZT wydaje się prawdopodobne istnienie oprócz defektów Schottky'ego, także defektów Frankla, gdyż małe jony $Ti^{+4}/R_{Ti} = 0{,}68$ Å/ mogą łatwo przechodzić w położenia międzywęzłowe [17]. Należy podkreślić istotną rolę luk tlenowych oraz wakansów ołowiowych. Ich ilość oraz stan energetyczny wpływa na transport nośników prądu. Luki tlenowe mogą być puste lub zapełnione jednym elektronem /centra F_1/, lub dwoma elektronami /centra F_2/. Luki z dwoma elektronami tworzą poziom donorowy, a puste lub posiadające jeden elektron poziom akceptorowy. Doświadczalnie stwierdzony typ p przewodnictwa elektrycznego świadczy o tym, że w badanym materiale za przewodnictwo elektryczne odpowiadają stany akceptorowe.

Mamy nadzieję, że dalsze badania prowadzone przez nas, jak rozkład potencjału, charakterystyki prądowo-czasowe, własności elektryczne w zmiennym polu elektrycznym oraz badania mikrostruktury, pozwolą na pełniejszy obraz procesów transportu nośników ładunku w ceramikach PLZT.

BIBLIOGRAFIA

1. Haertling G.H., Wesson Technical Papers 31/1, 1-8, /1971/.
2. Erneta M., Stockler H.A., J.Amer.Ceram. Soc. 56, 394-395 /1973/,
3. Bradey F.N., J. Amer. Ceram. Soc 7, 404 /1973/.
4. Salaneck W.R., J. Appl. Phys. 43, 11 4468-4473 /1972/.
5. O' Bryan H.M.,J.Amer. Ceram. Soc. 56, 7, 385-388 /1973/.
6. Haertling G.H., Land G.E., Ferroelectrics 3, 269-280, /1972/.
7. Carl K., Geiesen K., Procedings of the IEEE 61, 7, 967-974, /1973/.
8. Maldonado J.R., Fraser D.B., Procedings of the IEEE 61,7, 975-981, /1973/.
9. Micheron F., Ronchon J.M., M. Verguolle Applied Physics Letters 24, 12, /1974/.
10. Maldonado J.R., O' Bryan H.M., Ferroelectrics 5, 281-286, /1973/.
11. Smolińska K., Materiały konferencji "Dielektryki ceramiczne w elektronice". Jadwisin /1975/.
12. Okadzaki K., Tiechnologia kieramiczeskich dielektryków. Moskwa /1976/.
13. Wróbel Z., Pomiary, Automatyka, Kontrola. 9, 330-331, /1976/.
14. Lampart M.A., Mark T., Curvent injection in solids. Londyn, /1970/.
15. Jacenko A.P., Izw. AN SSSR ser. fiz. 24, 1308, /1969/.
16. Mott N.F., Gurney R.W., Zjawiska elektronowe w kryształach jonowych. Warszawa /1954/.

17. S u c h e t J.P., Fizyka i chemia półprzewodników. Warszawa /1966/.
18. A u s t i n J.G., M o t t N.F., Advances in Phys. 18, 41 /1969/.
19. G e r t h s e n P., G r o t h R., H ä r d t l K.H., Phys. Stat. Sol. 11, 303, /1965/.

Zygmunt Wróbel, Marian Różycki

ELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION PLZT

The temperature dependences of the electric permeability, electric conductivity, Seebeck coefficient and current - voltage characteristics for the solid solution $/Pb_{0,92}La_{0,08}/ /Zr_{0,65}Ti_{0,55}/O_3$, were studied. The results obtained were used to find and determine the type of conductivity, to find the activion energy of the charge carviers. The admixture nature of the conductivity at the entire temperature range under investion was stated. A major part of the oxygen and lead vacancies in the process of conducting of current was shown.

Зигмунт Врубель, Мариан Ружицки

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО РАСТВОРА ЦЛТС

Исследовалась температурная зависимость диэлектрической проницаемости, электропроводности, коэффициента Зеебека, а также волы-амперные характеристики для твёрдого

раствора $(Pb_{0,92}La_{0,08})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$. На основе полученных результатов определён тип электропроводности, а также энергия активации носителей заряда. Установлен примесный характер электропроводности в целом исследованном интервале температур. Обращено внимание на важную роль кислородных и свинцовых вакансий в процессе электропроводности.