

Prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym
dla $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05} / \text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47} / \text{O}_3$
z domieszkami 3% mol PbO , 1% mol La_2O_3 , 1% mol Nb_2O_5

WSTĘP

Roztwory stałe $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ znane są w technice przede wszystkim jako materiały o bardzo dobrych własnościach piezoelektrycznych, przy czym własności elektromechaniczne ceramiki $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ zależą od składu procentowego roztworu. Wyniki prac [1 + 11] wskazują, że roztwór $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ zawierający około 53% mol PbZrO_3 ma najlepsze własności elektromechaniczne. Dalszy wzrost modułów piezoelektrycznych, zmniejszą skłonność do starzenia i lepszą stabilność temperaturową można osiągnąć przez wprowadzenie do podsięci jonów Pb około 5% mol strontu [12,13].

Roztwór stały $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ rzadko bywa stosowany w czystej postaci. Wiele jego parametrów ulega korzystnym zmianom, jeśli wprowadzi się do niego niewielkie ilości domieszek. W charakterze takich modyfikatorów wprowadza się najczęściej następujące tlenki:

Tlenek ołowiu PbO - wpływa na zmniejszenie odstępstw od stechiometrycznego stosunku $\text{Pb} : \text{Zr} : \text{Ti} : \text{O}_3$, które wywołane są sublimacją tlenu i ołowiu w procesie technologicznym. Autorzy prac [14, 15] stwierdzili, że dodatek w ilości około 3% mol PbO do roztworu stałego $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ wpływa zdecydowanie na poprawę własności piezoelektrycznych, elektrycznych i mechanicznych.

Tlenek lantanu La_2O_3 - którego dodatek w ilości około 1% mol La_2O_3 do roztworu stałego $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ wpływa przede wszystkim na wzrost współczynnika sprzężenia elektromechanicznego [13, 167].

Pięciotlenek niobu Nb_2O_5 , którego wpływ na własności piezoelektryczne roztworu stałego $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ zbadali autorzy prac [13,16,17]. Stwierdzili oni, że optymalna zawartość domieszki Nb_2O_5 dla powyższego roztworu stałego wynosi około 1% mol. Należy podkreślić, że dodatek 1% mol Nb_2O_5 do roztworu $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ powoduje znaczne opóźnienie procesów starzenia oraz wpływa na stabilizację własności piezoelektrycznych.

Na własności piezoelektryczne mają wpływ procesy zachodzące w układzie metal-ferroelektryk-metal. Informacje takie można uzyskać badając prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym.

Badanie prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym polega na pomiarze natężenia prądu w funkcji przyłożonego napięcia przy ustalonych pozostałych warunkach. Przyłożone pole elektryczne wpływa na rozkład ładunku przestrzennego w próbce, a tym samym na transport nośników prądów. Zasadniczą rolę w badaniach prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym odgrywa kontakt między ferroelektrykiem, a naniesioną elektrodą metaliczną. W zależności od wielkości prac wyjścia z ferroelektryka i z metalu oraz od typu większościowych nośników prądu w ferroelektryku kontakt ten może być kontaktem omowym, zaporowym lub inwersyjnym. Po przyłożeniu do próbki zewnętrznego pola elektrycznego następuje wstrzykiwanie nośników ładunku z metalu ferroelektryka. Możliwe są dwa przypadki:

- wstrzykiwanie nośników jednego rodzaju /np.: elektronów/,
- wstrzykiwanie nośników obu rodzajów /elektronów i dziur z obu kontaktów.

Wpływ pola elektrycznego na rozkład ładunku przestrzennego został opracowany w teorii prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym podanej dla dielektryków przez Motta i Gurnay [1] Rose [2], Lamperta [3,4] i innych [5,6], Fridkin i Kreher [7] oraz Krapiwin i Czenski [8] tę teorię zmodyfikowali dla ferroelektryków, uwzględniając częściowo ich specyficzne własności. Dla układu metal-ferroelektryk-metal przedstawili oni następujący układ równań:

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \dots \quad (1)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = en \quad (2)$$

$$j = en\mu E + eD \frac{\partial n}{\partial x} \quad (3)$$

$$U = \int_0^L E(x) dx \quad (4)$$

gdzie:

E - natężenie pola elektrycznego

U - napięcie

α, β - współczynniki rozkładu energii swobodnej w ferroelektryku

n, μ - koncentracja i ruchliwość elektronów w pasmie przewodnictwa

j - gęstość prądu

L - grubość próbki

D - współczynnik dyfuzji spełniający zależność

$$D = \frac{\mu kT}{e} \quad (5)$$

Zależność natężenia prądu od napięcia uzyskuje się rozwiązując układ równań (1-4) oraz uwzględniając warunki graniczne

$$\frac{\partial P}{\partial x} /_{x=0} = en_0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} /_{x=L} = en_L \quad (7)$$

gdzie:

n_0, n_L - koncentracja swobodnych elektronów odpowiednio na lewym i prawym kontakcie.

Rozwiązując analitycznie układ równań (1-4), rozpatrzono między innymi następujące przypadki:

Dla małych prądów, gdy koncentracja wstrzykniętego ładunku nie przewyższa koncentracji ładunku generowanego termicznie można w równaniu (3) zgodnie z Lampertem [3,4] opuścić człon dyfuzyjny. Wtedy zależność $I = f(U)$ spełnia prawo Ohma $I \sim U$.

Dla słabych pól elektrycznych, gdy zależność między E i P w równaniu (1) można przyjąć za liniową oraz jeśli ładunek wstrzyknięty ma koncentrację większą od koncentracji ładunku generowanego termicznie, uzyskano prawo Childsa dla ciała stałego $j \sim U^2$.

W materiałach zawierających poziomy pułapkowe, przy niskich napięciach, ładunek wstrzyknięty z elektrod gromadzi się w pułapkach i nie bierze udziału w przewodnictwie. Powoduje to podwyższenie zakresu stosowalności prawa Ohma. Szybki wzrost prądu $j \sim U^m$, $m > 2$ - zaczyna się dopiero po przekroczeniu pewnej wartości napięcia zwanego w literaturze [1-8] (traps filled limit). Wartość tego napięcia zależy od koncentracji pułapek N_T i zgodnie z pracami [2-6] wyraża się wzorem:

$$U_{TFL} = \frac{eL^2 N_T}{2\epsilon} \quad (8)$$

Należy podkreślić, że teoria prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym jest teorią uproszczoną, nie uwzględniającą wielu czynników, np.: roli warstw przyelektrodowych, ruchu jonów pod wpływem pola elektrycznego itp., które w realnym materiale, a w szczególności w materiałach ferroelektrycznych, mogą determinować charakter zależności prądu od napięcia.

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesów transportu ładunku przestrzennego w roztworach stałych typu $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ domieszkowanych 3% mol PbO , 1% mol La_2O_3 , 1% mol Nb_2O_5 , które charakteryzują się optymalnymi własnościami elektromechanicznymi.

TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA PRÓBEK

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

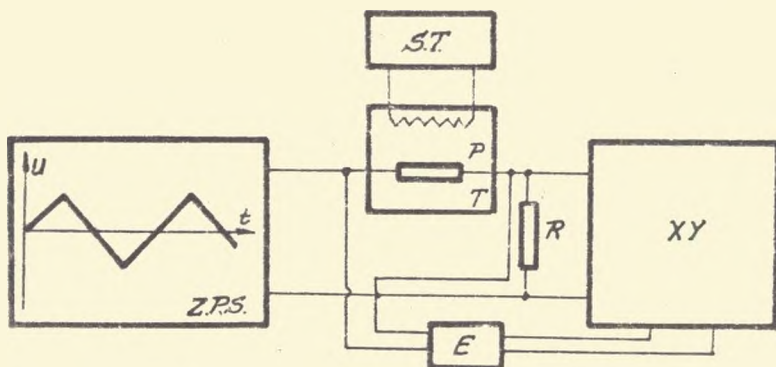
W celu uzyskania roztworu stałego $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, poddawano zmieszaniu odpowiednie ilości dokładnie rozdrobnionych ceramiek SrTiO_3 , PbZrO_3 oraz PbTiO_3 i po sprasowaniu wypiekano w temperaturze $t=1200^\circ\text{C}$ przez ok. 3 godz. Otrzymany roztwór stały $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ po rozdrobnieniu podzielono na dwie części. Pierwszą z nich, po sprasowaniu, spiekano w temperaturze $t = 1210^\circ\text{C}$ przez około 3 godz. Drugą część spiekano w temperaturze 1280°C .

Aby ograniczyć do minimum występującą w wysokich temperaturach sublimację PbO , próbki spiekano w grubościowych tyglach korundowych. W tyglach umieszczono dodatkowe niewielkie ilości PbO lub mieszaniny $\text{PbO} + \text{PbO}_2$. Atmosfera nasyciona parami PbO zabezpieczała przed ubytkiem tlenku ołowiu, a ponadto część PbO stapiała się ze ściankami tygla, tworząc uszczelniające szkliwo.

Roztwory stałe o składach $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ + 3% mol PbO oraz $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ + 1% mol Nb_2O_5 zostały wyprodukowane w pracowni technologicznej Uniwersytetu w Rostowie nad Donem /ZSRR/, metodą prasowania na gorąco [18].

Gotowe próbki poddawano szlifowaniu w celu nadania im kształtu prostopadłościanu o grubości około 2 mm i powierzchni około 50 mm^2 . Następnie wyszlifowane powierzchnie pokryto pastą platynową, którą wypalano w temperaturze około 700°C .

Układ pomiarowy stosowany do zdejmowania charakterystyk prądowo-czasowych, prądowo-napięciowych oraz przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury dla układu metal-ferroelektryk-metal przedstawiono na rys.1. Próbkę P umieszczono w termostacie T i ustalano w nim żadaną temperaturę.



Rys.1. Schemat blokowy układu do badania prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym. P- próbka, T- termostat, St- stabilizator temperatury, XY- rejestrator, Z.P.S.- regulowany elektronicznie zasilacz prądu stałego, E- elektrometr.

W czasie pomiaru prądu utrzymywano jednakową temperaturę obu stron próbki z dokładnością około $0,1^{\circ}\text{C}$, przy pomocy elektronicznego stabilizatora. Napięcie na próbkę przykładano z regulowanego elektronicznie stabilizowanego zasilacza prądu stałego, dającego na wyjściu symetryczny przebieg, "piłokształtny" o regulowanym nachyleniu zbocza, bądź stałe napięcie. Badane zależności prądowo-napięciowe rejestrowano za pomocą rejestratora XY. Na jedną oś rejestratora XY podawano spadek napięcia na próbce, mierząc go przy pomocy elektrometru o oporze wejściowym $R = 10^{14}\Omega$, na drugą oś rejestratora XY podawano spadek napięcia na oporze wzorcowym o co najmniej trzy rzędy wielkości od oporu próbki.

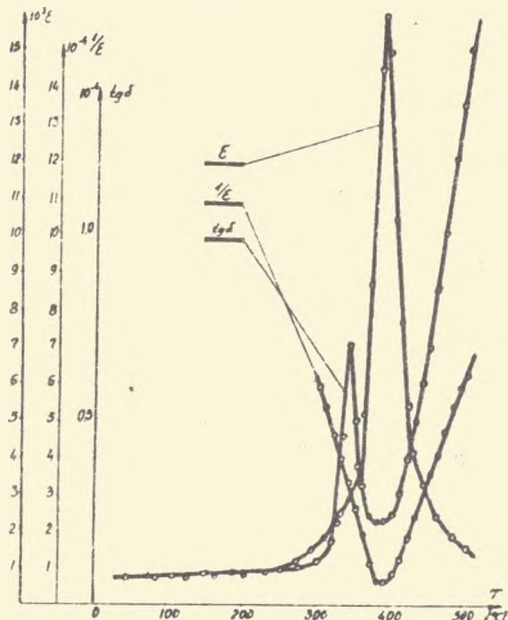
WYNIKI DOŚWIADCZALNE

P r z e n i k a l n o ś ć e l e k t r y c z n a

W celu wyznaczenia położenia punktu przejścia falowego dla poszczególnych ferroelektrycznych roztworów stałych zbadano ich zależność przenikalności elektrycznej od temperatury.

Przenikalność elektryczną i tangens kąta strat mierzone za pomocą mostka rezonansowego przy częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz i amplitudzie około 1 V. Zależność przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat od temperatury badano w zakresie $t = 20 - 500^{\circ}\text{C}$, koncentrując pomiary przede wszystkim w okolicy punktu Curie danego roztworu.

Badania przeprowadzono zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia próbek, przy czym temperaturę zmieniano w sposób ciągły z szybkością około 40 deg/godz. Przykład temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej, jej odwrotności oraz tangensa kąta strat dla roztworu stałego $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ w procesie grzania jak i chłodzenia pokazano na rys.2.



Rys. 2. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ϵ / jej odwrotności $1/\epsilon$ oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ dla przykładowego materiału $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$

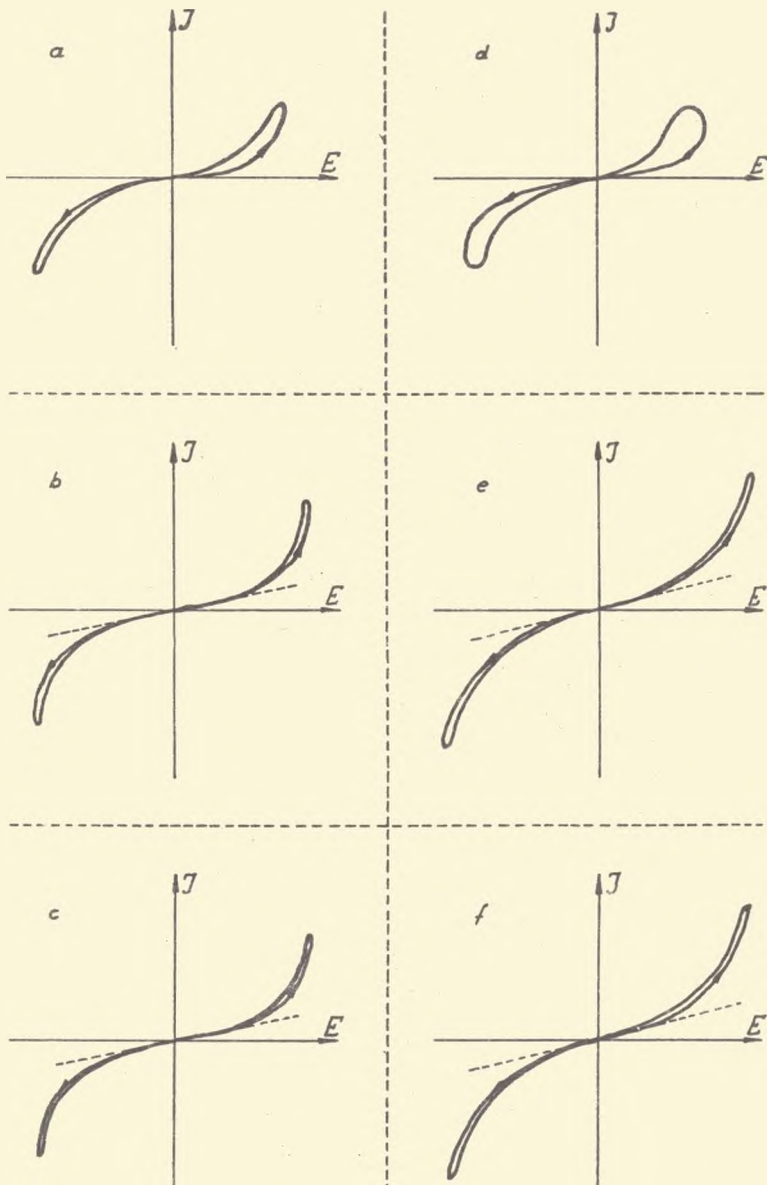
Na podstawie tego wykresu można ocenić histerezę temperaturową ΔT , T_{\max} oraz stałą Curie-Weissa C .

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

Badanie zależności prądowo-napięciowych jest jedną z metod umożliwiającą określenie szeregu wielkości charakteryzujących mechanizm generacji i transportu nośników prądu jak np.: istnienie stanów pułapkowych, ich gęstość i energetyczny rozkład [1-8]. Ponadto badania $I = f(U)$ pozwalają również określić zakresy napięć, w których zależności prądowo-napięciowe zgodne są z prawem Ohma. Jak wiadomo, znajomość takiego zakresu jest niezbędna dla uzyskania jednoznacznych wyników przy wyznaczaniu zmian temperaturowych przewodnictwa elektrycznego.

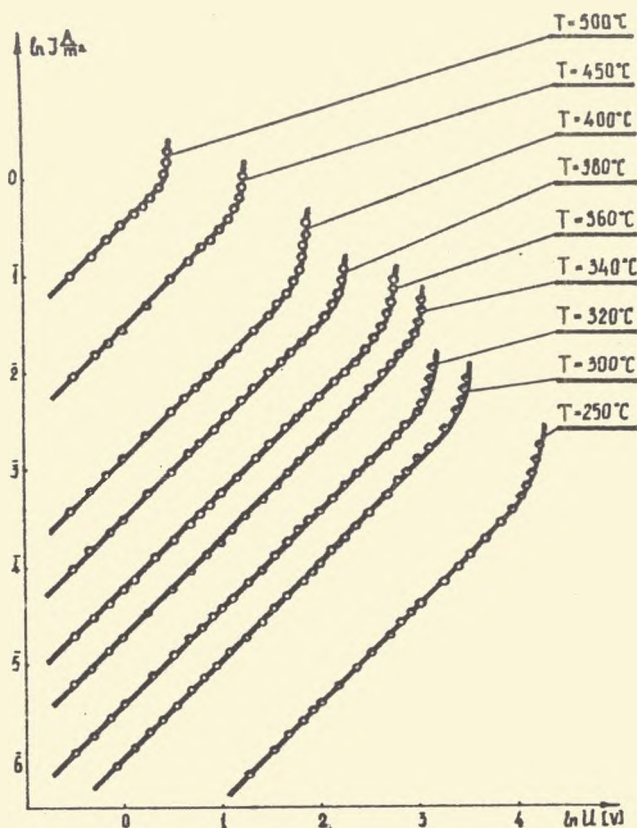
Przykład zależności prądu od napięcia dla jednego z przebadanych materiałów perowskitowych o składzie $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3 + 3\% PbO$ w fazie ferro-i paraelektrycznej przedstawia rysunek 3. Napięcie zmieniano ze stałą szybkością i równocześnie rejestrowano wartości prądu płynącego w obwodzie próbki. Czas pełnego cyklu zmian napięcia wynosi 1 godzinę. Rysunki 3a,b,c obrazują trzy kolejne cykle dla fazy paraelektrycznej, a rysunki 3d,e,f - dla fazy ferroelektrycznej. Widoczna na rysunku histereza prądowa maleje z czasem (w następujących po sobie cyklach); przy czym jest ona wyraźniejsza dla fazy ferroelektrycznej.

Z omawianych rysunków wynika, że warunkiem jednoznacznego wyznaczania przewodnictwa elektrycznego jest uzyskiwanie powtarzalności przebiegów charakterystyk $I = f(U)$. Dobrą powtarzalność, szczególnie w obszarze stosowalności prawa Ohma można uzyskać poddając próbkę kilku kolejnym cyklom zmian pola elektrycznego. Kilka tak uzyskanych przykładów charakterystyk prądowo-napięciowych powyżej i poniżej



Rys.3 Zależność $J = f(E)$ dla trzech kolejnych zmian pola elektrycznego; a,b,c - dla fazy paraelektrycznej $T=400^{\circ}\text{C}$, d,e,f, - dla fazy ferroelektrycznej $T=300^{\circ}\text{C}$ w przykładowym materiale $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 3\% \text{ mol PbO}$.

punktu przemiany fazowej przedstawiono w skali logarytmicznej na rysunku 4.



Rys.4 Charakterystyki prądowo-napięciowe dla przykładowego roztworu stałego $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 3\% \text{ mol PbO}$

Na przedstawionych charakterystykach prądowo-napięciowych można wyróżnić dwa obszary zależności prądu od napięcia. W pierwszym obszarze zależności 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 przewodnictwo objętościowe badanego układu w danej temperaturze.

Obszar drugi charakteryzuje się bardziej złożoną zależnością prądu od napięcia - wzrost prądu jest szybszy niż odpowiadający mu wzrost napięcia. W związku z tym charakterystyki prądowo-napięciowe otrzymane w tym obszarze napięć nie są jednoznaczne, ale zależą od szybkości zmian napięcia. Dlatego też, aby otrzymać prawidłowe dane o przewodnictwie objętościowym ferroelektryka, którego miarą jest nachylenie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz, aby określić przejście z obszaru spełniającego prawo Ohma do obszaru prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym zbadano charakterystyki prądowo-czasowe.

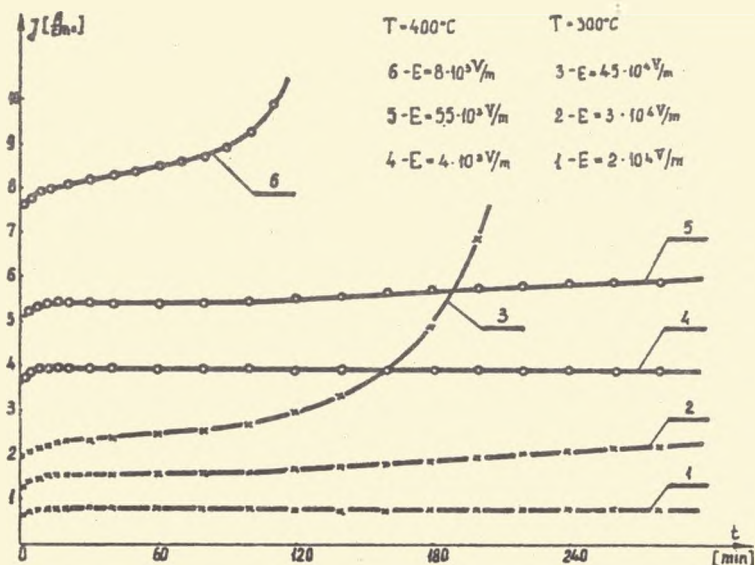
C h a r a k t e r y s t y k i p r ą d o w o - c z a s o w e

Jak wiadomo z danych literaturowych [19] prąd płynący w obwodzie próbki ferroelektrycznej (kondensator ferroelektryczny) po włączeniu napięcia zasilającego składa się z następujących składowych:

- prądu ładowania pojemności ferroelektrycznej C o oporze R . Prąd ten maleje eksponencjalnie ze stałą czasową,
- prądu związanego z pojawieniem się różnych rodzajów polaryzacji, malejący w czasie zgodnie z zależnością,
- prądu przewodnictwa objętościowego.

Dopiero ostatnia składowa, jeśli jest stała w czasie, może być miarą przewodnictwa właściwego.

Przykład zależności $I = f(t)$ dla $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ pokazano na rysunku 5. Krzywe przedstawione na rysunku otrzymano w temperaturze $T_1 = 400^\circ C$ i $T_2 = 300^\circ C$ powyżej i poniżej punktu Curie ($T_C = 365^\circ C$) po uprzednim wygrzaniu próbki w temperaturze $T_w = 600^\circ C$ (odmłodzenia). Po przyłożeniu do próbki stałego napięcia obserwowano początkowo szybki wzrost natężenia prądu, a następnie (w pew-



Rys.5 Charakterystyki prądowo-czasowe dla przykładowego roztworu stałego $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3 + 3\% \text{ mol PbO}$

nym przedziale czasowym, zależnym od wartości napięcia i temperatury) nie wzrasta gęstość prądu praktycznie dla dużych wartości napięć prąd ponownie zaczyna wzrastać i wtedy wyłączono napięcie zasilające, gdyż szybki wzrost natężenia prądu powoduje nagrzewania próbki i jej przebicie.

Można stwierdzić, że w pierwszym obszarze zależności $I = f(U)$, w którym spełnione jest prawo Ohma, na prezentowanych charakterystykach $I = f(t)$ nie obserwuje się wzrostu prądu w czasie (wartości prądu nie uległy zmianie w czasie zdejmowania charakterystyk prądowo-czasowych trwającym trzy godziny). W drugim obszarze zależności $I = f(U)$ obserwuje się bardziej złożoną zależność prądu od napięcia $j \sim U^m$; $m > 2$. Na badanych charakterystykach prądowo-czasowych w tym obszarze napięć obserwowano (po pewnym czasie zależnym od temperatury i napięcia) ciągły wzrost prądu z upływem czasu.

Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz prądowo-czasowe otrzymane dla innych składów procentowych roztworu $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ mają podobny przebieg.

P r z e w o d n i c t w o e l e k t r y c z n e

Jak wynika z wyżej przedstawionych zależności $I=f(U)$ oraz $I=f(t)$ w celu uzyskania jednoznacznych wyników wartości przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury należy stosować napięcia, których wartość nie przekracza zakresu stosowalności prawa Ohma w danej temperaturze.

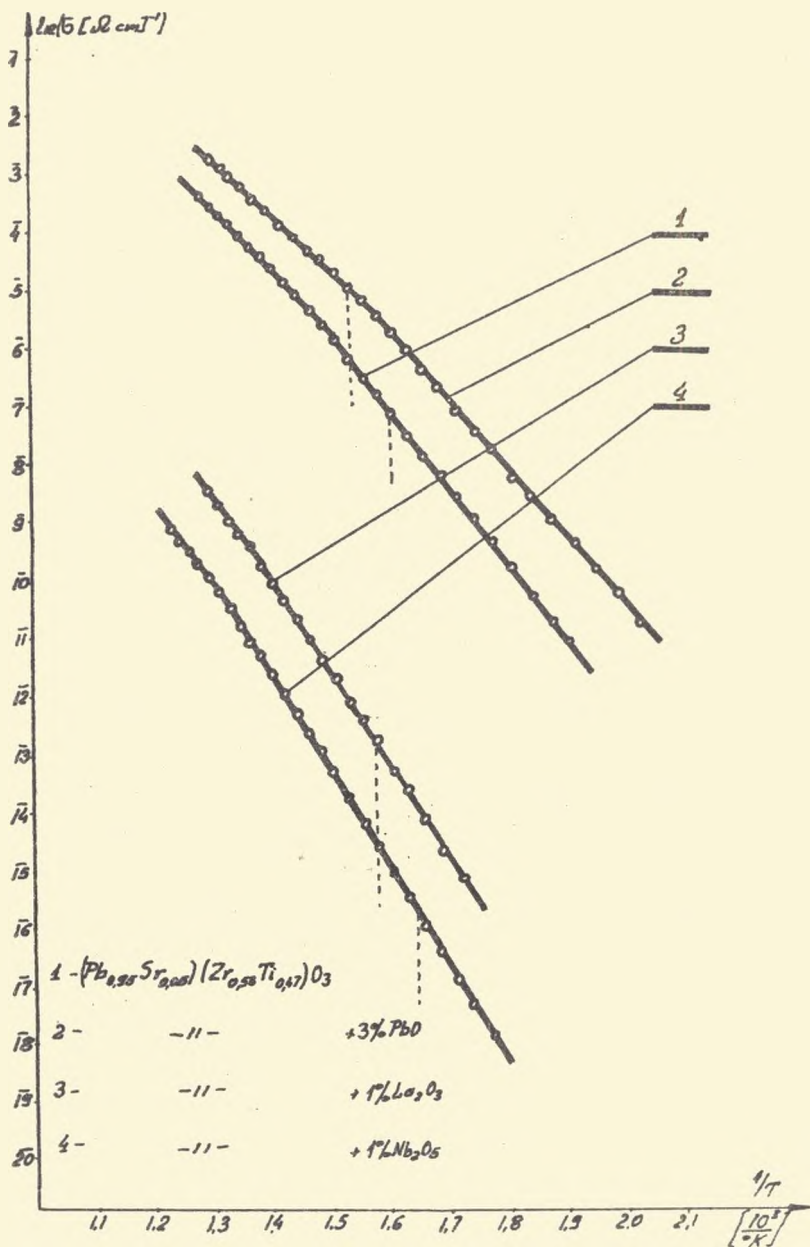
Przewodnictwo elektryczne można mierzyć w stabilizowanych warunkach tzn. - przy ustalonej temperaturze, mierzyć prąd przy zadanym napięciu, oraz w procesie grzania lub chłodzenia tzn. rejestrując prąd płynący przez próbkę przy zadanym napięciu w procesie powolnych zmian temperatury.

W wyniku przeprowadzonych prób okazało się, że rezultaty otrzymane zarówno w stabilizowanych warunkach jak i w procesie chłodzenia pokrywają się, jeśli tylko proces spadku temperatury w czasie przebiegał dostatecznie wolno. Doświadczalnie stwierdzono, że przy szybkościach chłodzenia 0 - 100 drg/godz. uzyskane rezultaty są praktycznie identyczne.

Przewodnictwo elektryczne badanych materiałów mierzono w procesie chłodzenia z prędkością chłodzenia około 40 deg/godz, przykładając do próbki stałe pole pomiarowe rzędu $E=10$ V/cm. Należy zwrócić uwagę, że w celu uzyskania powtarzalności wyników każdorazowo przed pomiarem "odmładzano" próbkę, wygrzewając ją powyżej punktu Curie (praktycznie wygrzewano do około $t=600^\circ\text{C}$).

Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla poszczególnych nadanych roztworów stałych przedstawiono na rys.6 w formie zależności $\ln\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Prostoliniowe części zależności $\ln\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ wskazują na to, że w badanych zakresach temperatur przewodnictwo elektryczne zmienia się zgodnie ze wzorami:



Rys.6. Zależność $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dla badanych roztworów stałych typu $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ + domieszki

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (10)$$

gdzie:

- σ - przewodnictwo elektryczne
- σ_0 - przewodnictwo elektryczne, gdy $T \rightarrow \infty$
- ϕ - energia aktywacji nośników prądu
- k - stała Boltzmana
- T - temperatura bezwzględna.

Na podstawie prostoliniowych części zależności $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ wyznaczono energię aktywacji poniżej i powyżej przemiany fazowej poszczególnych układów. Wyliczone wartości zestawiono w tabeli 1.

Wartości liczbowe energii aktywacji poszczególnych roztworów są mniejsze od szerokości pasma wzbronionego dla czystych składników, wynoszącego $\phi_0 = eV/207$.

Ponadto badając współczynniki Seebecka stwierdzono typ p przewodnictwa elektrycznego [21]. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że w badanym zakresie temperatur przewodnictwo elektryczne badanych roztworów ma charakter domieszkowy.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Biorąc pod uwagę charakter zależności prądu płynącego przez próbkę od czasu $I = f(t)$ (rys.5) oraz napięcia $I = f(U)$ (rys.4) w różnych temperaturach, zarówno w fazie paraelektrycznej jak i ferroelektrycznej, można podać następujący model procesów zachodzących w układzie metal - $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ - metal.

Przyłożone do próbki pole elektryczne powoduje powolne gromadzenie się defektów w warstwach przyelektrodowych. Przy małych wartościach pola, dla których obowiązuje jeszcze prawo Ohma emisja elektronowa z elektrod jest stosunkowo niewielka, przy czym elektrony są częściowo pułapkowane przez istniejące centra wychwytu. Ustala się pewnego rodzaju

Tabela 1

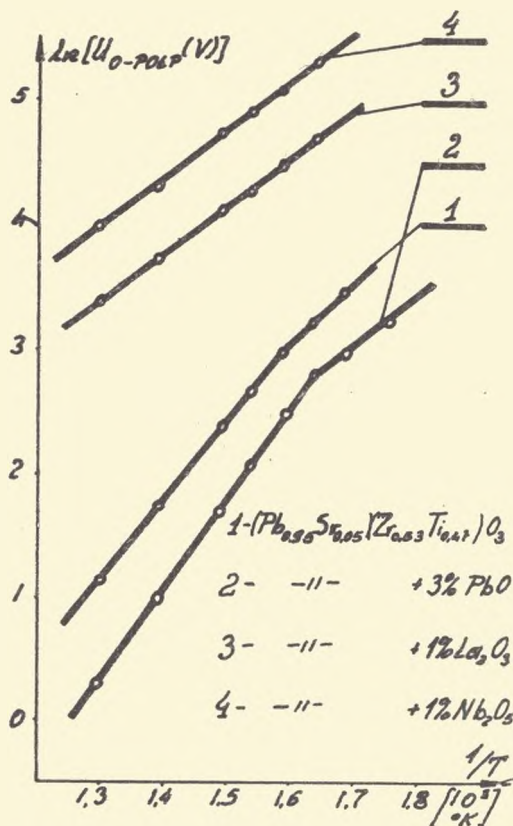
Badana wielkość	T_c °C/	C	$\phi_{\sigma}/T > T_c$ /eV/	$\phi_{\sigma}/T < T_c$ /eV/	ϕ_{0-TL}/T_c /eV/	ϕ_{0-TL}/T_c /eV/
Materiał						
(Pb _{0,95} Sr _{0,05}) (Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃	365	8 · 10 ⁵	0,8	1,0	0,5	0,4
(Pb _{0,95} Sr _{0,05}) (Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃ + 3% PbO	342	2,5 · 10 ⁵	0,9	1,05	0,55	0,35
(Pb _{0,95} Sr _{0,05}) (Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃ + 1% Nb ₂ O ₅	325	1,1 · 10 ⁵	1,35	1,40	0,3	0,25
(Pb _{0,95} Sr _{0,05}) (Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃ + 1% La ₂ O ₃	350	3,3 · 10 ⁵	1,3	1,35	0,3	0,25

równowaga termodynamiczna w rozmieszczeniu defektów w objętości próbki, będąca wynikiem działania zewnętrznego pola elektrycznego, przesuwającego naładowane defekty do warstw przyelektrodowych, oraz działania pola depolaryzacji (pochodzącego od polaryzacji jonowego ładunku przestrzennego). Szczególnie dużą rolę w transporcie nośników ładunku odgrywają defekty przesunięte do warstwy przykatodowej. Świadczy o tym rozkład potencjału obserwowany w materiałach typu ABO_3 [22-24]. Przesunięte do katody luki tlenowe, lub dodatnio naładowane jony międzywęzłowe stają się pułapkami dla elektronów pochodzących z objętości próbki, oraz elektronów emitowanych z elektrody. W wyższych temperaturach zachodzić będzie intensywne emisja elektronów z katody oraz dziur z anody, gdyż zewnętrzne pole elektryczne oraz przesunięte naładowane defekty mogą spowodować obniżenie bariery potencjału na styku metal - ferroelektryk. W wyniku tego warstwa przykatodowa wzbogaca się w elektrony mniejszościowe nośniki ładunku, a warstwa przyanodowa w dziury. Warstwa przykatodowa ma własności warstwy zaporowej, natomiast warstwa przyanodowa wzbogaca w większościowe nośniki prądu i ma własności złącza omowego.

Z powyższego rozumowania wynika, że na procesy transportu nośników prądu w układzie metal $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ - metal istotny wpływ będzie wywierać zaporowy charakter warstwy przykatodowej. Autorzy prac [22-24] istotnie stwierdzili znacznie większą oporność warstwy przykatodowej w materiałach typu ABO_3 .

Przy dostatecznie dużej wartości zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do próbki, pole w obszarze przykatodowym może spowodować jonizację defektów - energia jonizacji defektów w materiałach o wysokiej przenikalności elektrycznej jest niewielka $E \sim \frac{1}{\epsilon}$ (1). Następuje wówczas wzrost koncentracji elektroń pochodzących zarówno z opóźnienia pewnej liczby centrów pułapkowych, jak i wstrzykniętych

z elektrod. Jeśli koncentracja elektronów wstrzykniętych z elektrod jest większa od koncentracji elektronów generowanych termicznie w objętości próbki, to prawo Ohma przestaje obowiązywać, rozpoczyna się obszar prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym TTL zmieniającym się z temperaturą wg funkcji eksponencjalnej (rys.7). Prostoliniowe części zależności $\ln U_{O-TFL} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ wskazują na to, że w badanym zakresie temperatur przejście od prawa Ohma do obszaru prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym ma charakter aktywacyjny. (Wyliczone wartości energii aktywacji zestawiono w tabeli 1). Wiąże się to z ze zmianą prawdopodobień-



Rys.7. Zależność $\ln \cdot U_{O-TFL} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

stwa opuszczania pułapki przez elektron. Wiadomo bowiem [4,5], że przy braku zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do próbki, prawdopodobieństwo opuszczenia pułapki przez elektron jest proporcjonalne do $\bar{U}_0 e^{-\frac{\bar{U}_0}{kT}}$. Przy przyłożeniu zewnętrznego pola o natężeniu E, położenie poziomu pułapkowego zmienia się odpowiednio o wartość proporcjonalną do natężenia pola elektrycznego, istniejącego w danym obszarze próbki. Prawdopodobieństwo wyjścia elektronu z pułapki wyraża się wówczas wzorem

$$\bar{U} = \bar{U}_0 e^{-\frac{\bar{U}_0 - eaE}{kT}} \quad (4,5)$$

gdzie: a- pewna stała charakteryzująca pułapkę. Wynika stąd, że napięcie przejścia z obszaru Ohma do obszaru prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym U_{O-TFL} powinno rzeczywiście eksponentalnie maleć ze wzrostem temperatury, co jest zgodne z uzyskanymi danymi doświadczalnymi. Widoczna na rysunku 7 zmiana nachylenia zależności $\ln U_{O-TFL} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ przy przejściu przez punkt Curie jest związana ze zmianą struktury krystalitów przy przejściu fazowym między stanami: ferro- i paraelektrycznym oraz z istnieniem w fazie ferroelektrycznej polaryzacji spontanicznej wytwarzającej dodatkowe pole przyelektrodowe.

Autorzy serdecznie dziękują Panu prof. dr hab. Janowi Hańderkowi oraz doc. drowi Julianowi Dudkowi za cenne dyskusje i wskazówki udzielone przy wykonywaniu niniejszej pracy.

BIBLIOGRAFIA

1. M o t t N.F., G u r n e y R.W., Zjawiska elektronowe w kryształach jonowych. Warszawa /1954/.
2. R o s e A., Phys. Rev. 97, 6, 1538 /1955/.
3. L a m p e r t M.A., Phys. Rev. 103, 6, 1648 /1956/.

4. L a m p e r t M.A., M a r k P., Curvent injection in solids. Londyn /1970/.
5. G o l d m a n A.G., Ż ó ł k i e w i c z G.A. Stimulizowanyje toki i elektroluminescencja. Kijów /1972/.
6. J a k u b o w s k i W., Postępy fizyki. 22, 1, 85 /1971/.
7. F r i d k i n W.M., K r e c h e r K., Phys.Stat.Sol. /a/ 2, 281 /1970/.
8. K r a p i w i n W.F., C z e n s k i j E.W.: F.T.T.12, 2, 597, /1970/.
9. J a f f e B., C o o k W., J a f f e H., Piezoelektrická cerámica. Londyn /1971/.
10. B e r l i n c o u r t A.D., S m o l i e C., J a f f e H., Proc. IRE 48, 220 /1960/.
11. C a r l M., H a r d t l K.H., Phys. Stat. Sol. /a/ 8, 87 /1971/.
12. K u l o s o v F., J.Am. Cer. Soc. 42, 49 /1959/.
13. K u l o s o v F., J. Am. Cer. Soc. 42, 434 /1959/.
14. S t o ł y p i n J.A., J s u p o w W.A., Izv. AN SSSR 33, 1184 /1969/.
15. G r i n i e w S.A., Izv. AN SSSR 33, 1200, /1969/.
16. G e r s o n R., J. Appl. Phys. 31, 188 /1960/.
17. T a k a h a s k i M., T a k a h a s k i S., Japan J. Appl. Phys. 9, 1006 /1970/.
18. H a e r t l i n g G.H., J.Am. Cer. Soc. 54, 303 /1973/.
19. G u r i e w i c z W.M., Elektroprowodnost segnictoelektrikow. Moskwa /1969/.
20. J a c e n k o A.F., Izv. AN SSSR, seria fiz. 24, 1308, /1969/.
21. W r ó b e l Z., Praca doktorska UŚ, Katowice /1975/.
22. F i e s i e n k o E.G., D a n n g e r A.J., B o r o d i n W.Z., T u r i k A.W., Polaryzacja piezokieramik. Rostow/Donem /1968/.
23. W ó j c i k K., Praca doktorska, UŚ, Katowice /1974/.
24. U j m a Z., Praca doktorska, UŚ, Katowice /1975/.

THE SPACE - CHARGE LIMITED CURRENTS
FOR $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$
WITH ADMIXTURES OF 3% PbO, 1% La_2O_3 , 1% Nb_2O_5

The influence of the admixture of 3% PbO, 1% La_2O_3 and 1% Nb_2O_5 on the electric properties /electric permeability, electric conductivity, Seebeck coefficient and current - voltage, current - time characteristics/ of the solid solution $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ was investigated. The results obtained were used to find and determine the type of conductivity, and the activation energy of the charge carries. An attempt was made to apply the theory of space - charge limited currents to the analysis of selective characteristics of the materials tested.

Зигмунт Врубель, Чеслав Куś

ТОКИ, ОГРАНИЧЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ, ДЛЯ
 $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ С ПРИМЕСЯМИ
3% PbO, 1% La_2O_3 и 1% Nb_2O_5

Исследовано влияние примесей 3% PbO, 1% La_2O_3 , 1% Nb_2O_5 на электрические свойства (диэлектрическую проницаемость, электропроводность, коэффициент Зеебека, вольт-амперные характеристики и зависимость тока от времени) твёрдого раствора $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$. Была сделана попытка применить теорию токов, ограниченных пространственным зарядом для анализа электрических характеристик исследованных материалов.