

Fizyczne własności ferro-piezoelektrycznych ceramik rodziny perowskitu

WSTĘP

Fizyczne (mechaniczne, cieplne, elektryczne, optyczne) własności ciał stałych poznaje się badając procesy fizyczne celowo wywoływane i rejestrowane. Zarówno ze względów praktycznych jak i teoretycznych prowadzone są szerokie badania wszystkich własności fizycznych ferro-piezoceramik oraz ich wzajemnych związków. W przedstawionym artykule skupiono główną uwagę na własnościach związanych z elektrycznymi oddziaływaniami i procesami elektrycznymi.

Własności elektryczne związane są z procesami indukowanymi poprzez elektryczne oddziaływania (przewodnictwo elektryczne, polaryzacja). Do tych własności zalicza się także te, które są wynikiem elektrycznej reakcji ferro-piezoceramiki na oddziaływania natury nieelektrycznej (własności piezoelektryczne, termoelektryczne, fotoelektryczne, magnetoelektryczne). Własności te rozpatrywane są głównie na przykładzie mającej szerokie praktyczne zastosowanie ceramiki ferro-piezoelektrycznej otrzymywanej na bazie roztworów cyrkonianu-tytanianu ołowiu (PZT).

WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE

Własności elektryczne ceramiki ferro-piezoelektrycznej uwarunkowane są procesami transportu ładunków i procesami wewnętrznego przemieszcze-

* Uniwersytet w Rostowie, Instytut Fizyki

** Uniwersytet Śląski, Wydział Techniki

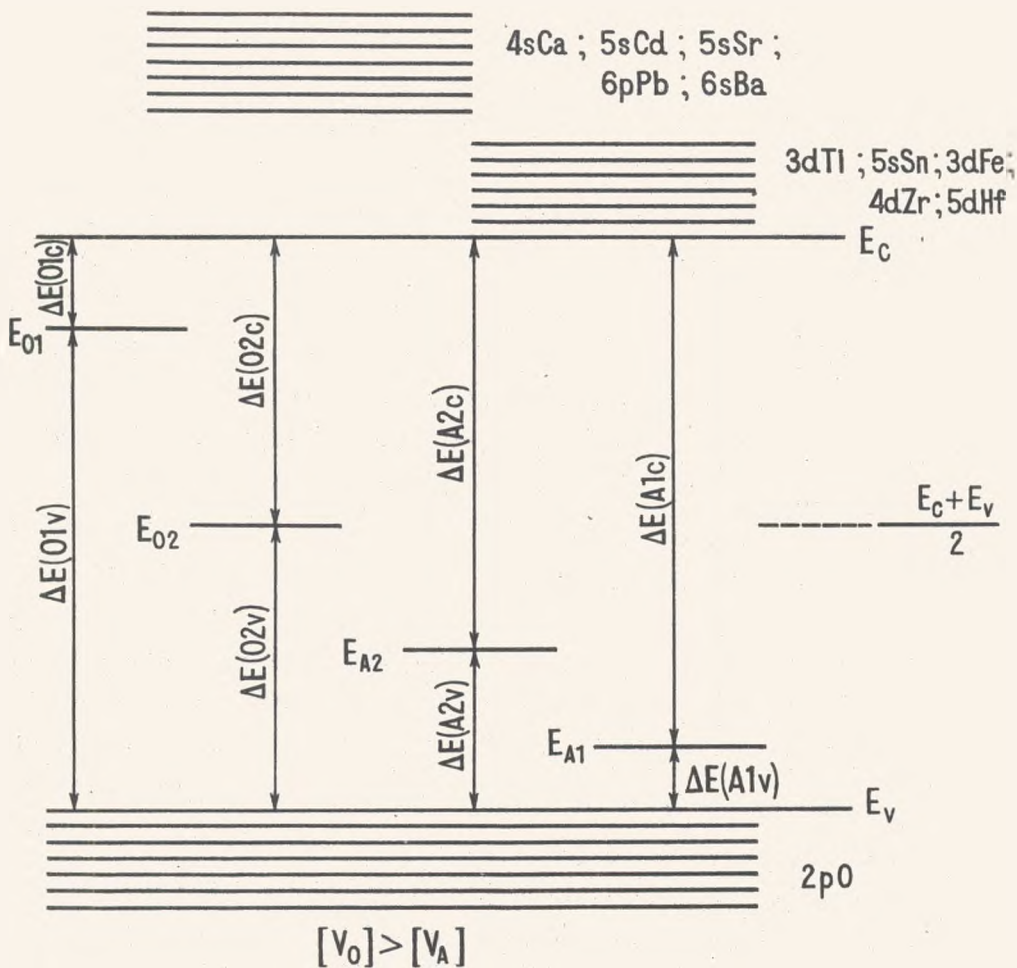
nia ładunków. Rozpatrując zatem własności elektryczne tych ceramiek należy badać: a) przewodnictwo elektryczne, b) polaryzację.

a. Przewodnictwo elektryczne. Przewodnictwo elektryczne tlenków rodziny perowskitu oznaczane dalej przez TRP, posiada złożony elektrono-jonowy charakter [1]. Główny wkład do przewodnictwa wnosi składowa elektronowa, jednakże warunki jej przepływu w różnych częściach próbki TRP określane są poprzez obecność i rozkład jonowych wakansów.

W najbardziej interesujących dla badań i praktycznego wykorzystania temperaturowych przedziałach przewodnictwo elektryczne w TRP ma głównie domieszkowy charakter. W TRP, do których nie wprowadzano chemicznych domieszek, na przewodnictwo wpływa własne nieuporządkowanie. Ustalono [2], że najbardziej charakterystycznymi dla TRP defektami punktowymi są wakansy tlenu (V_O) i jonu A (V_A). W próbkach TRP zawierających ołów (np. $PbTiO_3$ i $PbZrO_3$, będących podstawą ceramiki $Pb(Ti,Zr)O_3$ - FZT), w odróżnieniu od tytanianów i cyrkonianów baru, strontu, wapnia [2], koncentracja wakansów jonu A (V_{Pb}) jest stosunkowo duża i przy wysokich temperaturach zbliża się (ilością) do koncentracji wakansów tlenowych.

Obecność w próbkach z Pb wakansów V_O i V_A , mogących przechwytywać elektrony lub dziury, warunkuje powstawanie w pasmie zabronionym odpowiednich lokalnych poziomów energetycznych E_{O1} , E_{O2} , E_{A1} , E_{A2} (rys. 1). Poziomy E_{O1} (E_{A1}), związane z wakansami V_O (V_A), leżą w pobliżu E_C (E_V) i po wypełnieniu ich przez elektrony (dziury), występują jako poziomy donorowe (akceptorowe) [2]. Danych, dla ilościowego określenia w $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ głębokości zalegania poziomów E_{O2} i E_{A2} , na razie jest niewiele, jednakże stabilność przewodnictwa typu "p" próbek TRP i niewielka jego wartość, pozwala przypuszczać, że E_{O2} i E_{A2} leżą nieco poniżej środka pasma wzbronionego.

Typ przewodnictwa "p" jest charakterystyczny dla wszystkich TRP zawierających Pb, dla prawie wszystkich ich możliwych stanów. Doprowadzenie $PbTiO_3$ do stanu o przewodnictwie typu "n" udało się [4] zrealizować



Rys. 1. Energetyczny model elektronowych poziomów tlenków rodziny perowskitu typu $A^{2+}B^{4+}O_3$

tylko przy pomocy próżniowej temperaturowej obróbki. Ponowne wygrzewanie próbki $PbTiO_3$ w powietrzu powoduje powrót do przewodnictwa typu "p". Doświadczalnie uzyskane wartości E_g i głębokości zalegania lokalnych poziomów ΔE można określić z rezultatów badań spektralnej zależności foto-przewodnictwa oraz temperaturowej zależności "ciemnego" i termostymulowanego przewodnictwa. Z temperaturowych zależności przewodnictwa elek-

trycznego tak dla ceramiek jak i kryształów PbTiO_3 określano [5,6] wartości energii aktywacji ΔE ; dla temperatur niższych od $125 \div 200^\circ\text{C}$

$\Delta E = 1,6 \div 1,7 \text{ eV}$; a dla przedziału temperatur od $125 \div 200^\circ\text{C}$ do $400 \div 500^\circ\text{C}$ wartości $\Delta E = 2,7 \div 2,8 \text{ eV}$, co można uważać za przejście do obszaru przewodnictwa samoistnego.

Tworzące się w TRP jonowe wakansy V_O i V_A są jednocześnie mechanicznymi i elektrycznymi defektami, w rezultacie czego nawet niedomieszkowane TRP mogą mieć znaczną domieszkową przewodność. Wprowadzenie do TRP niewielkich ilości donorowych (akceptorowych) domieszek daje wkład do przewodnictwa dzięki zmianie stopnia zapełnienia elektronami poziomów, uwarunkowanych wakansami. Przy zwiększeniu koncentracji, wprowadzonych do PbTiO_3 , PbZrO_3 , $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ nieizowalentnych jonów, zdolnych do rozmieszczania się w węzłach kationowych podsieci, tworzą się dodatkowe donorowe (E_d) lub akceptorowe (E_a) poziomy (rys. 1), które pełnią określoną rolę w procesie przewodnictwa.

Na podstawie analizy danych bibliograficznych i własnych wyników badań przeprowadzono klasyfikację modyfikatorów wywołujących zmianę własności elektrycznych ceramiek PZT [7]. Można zatem sformułować następującą hipotezę wyjaśniającą wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne TRP. Przy zwiększaniu koncentracji atomów substancji domieszkowanej zachodzi:

- 1) zmiana stopnia zapełnienia nośnikami poziomów energetycznych utworzonych przez defekty własne (wakansy jonowe),
- 2) zapełnienie nośnikami ładunku poziomów utworzonych przez domieszkowane atomy,
- 3) utworzenie w anionowych i kationowych podsieciach dodatkowych wakansów V_O i V_A , zmniejszających wpływ domieszkowanych atomów na przewodnictwo elektryczne [8,9].

Można zauważyć następującą osobliwość przewodnictwa elektrycznego wspomnianych próbek BaTiO_3 : Chociaż strefowy energetyczny model BaTiO_3 jest taki sam, jak w pozostałych próbkach TRP typu $A^{2+}B^{4+}O_3$ (rys. 1), to jednak dzięki stosunkowo niewielkiej koncentracji V_A i łatwości przejścia jonu tytanu do stanu trójwalencyjnego, BaTiO_3 , w odróżnieniu od

$PbTiO_3$, można łatwo doprowadzić do stanu o przewodnictwie typu "n" poprzez wprowadzenie domieszek lub poprzez obróbkę cieplną w odtleniających środowiskach [2,10].

Dla $NaNbO_3$, jak i dla wszystkich ceramiek typu $A^{1+}B^{5+}O_3$ charakterystyczne jest większe prawdopodobieństwo powstania V_A niż dla TRP typu $A^{2+}B^{4+}O_3$ jako że dla przejścia w stan atomowy (co konieczne jest dla opuszczenia kryształu) jonów A^{1+} , wystarczy przechwycenie tylko jednego elektronu. Oprócz tego, w $A^{1+}B^{5+}O_3$ centrum związane z V_A jest jednowalencyjne i jemu odpowiadać będzie tylko jeden poziom lokalny w modelu lokalnych poziomów defektów samoistnych, analogicznym jak na rys. 1. Osobliwości owe prowadzą do tego, że tlenki typu $A^{1+}B^{5+}O_3$ pod względem charakteru zmian przewodnictwa elektrycznego w różnych warunkach zewnętrznych (domieszko-
wanie, redukcja) zajmują przejściowe położenie pomiędzy $BaTiO_3$ i TRP zawierającymi ołów [10].

W ceramikach $PbTiO_3$ i $Pb(Zr,Ti)O_3$ odkryto [11] elektryczne starzenie polegające na wzroście w czasie prądu płynącego przez próbki utrzymywane w stałym polu elektrycznym. Ustalono, że w TRP z ołowiem elektryczne starzenie jest jakościowo analogiczne do tego, jakie wcześniej obserwowano i badano w $BaTiO_3$.

b. P o l a r y z a c j a. Dla badania polaryzacji TRP w stałych polach elektrycznych proponuje się [12] wykorzystanie wartości P'_m równej różnicy potencjałów na elektrodach kondensatora trzymanego wstępnie pod napięciem U i chwilowo zwartego. Porównując wartości P'_m i U można ustalić zależność między ładunkami uwarunkowanymi powolnymi i szybkimi mechanizmami polaryzacji. W paraelektrycznych TRP ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$) zależność ta nie zmienia się ze wzrostem pola aż do natężenia rzędu kilku $\frac{kV}{cm}$. W tytanianach baru i ołowiu przy $E = 800$ V/cm występuje nasycenie zależności $P'_m(U)$, co świadczy o zmniejszeniu wkładu do ogólnej polaryzacji jej powolnych procesów. Stosowanie ferroceramiki jako piezoelementu wymaga doprowadzenia jej do metastabilnego polarnego stanu o wysokim czasie relaksacji w przedziale roboczych temperatur. Na ogół przypuszcza się, że pod-

czas polaryzacji piezoceramiki pole polaryzacyjne rozkłada się w niej równomiernie. Jednakże ustalono, że przy wysokich temperaturach ($T > 300^{\circ}\text{C}$) w TRP w rezultacie wywołanego polem przetasowania wakansów występuje odejście od liniowego rozkładu potencjału. Doświadczalnie ustalono [14], że podczas polaryzacji ceramiki PZT przy $T > 240^{\circ}\text{C}$, ze wzrostem czasu rośnie spadek napięcia na katodzie, a na anodzie maleje. W czasie "zimnej" polaryzacji piezoelementów z ceramiki PZT przy $T < 200^{\circ}\text{C}$ ruch wakansów jest utrudniony i tym samym zabezpieczona jest równomierna polaryzacja w objętości piezoceramiki.

Stopień stabilności stanu polarnego piezoceramik na działanie pól elektrycznych zależy od ruchliwości ścian domenowych. Współdziałanie elektrycznie naładowanych ścian domenowych i defektów może zmieniać warunki przemieszczenia się ścian i tym samym może wpływać na (segnetotwardość) ferrostabilność. Ustalono, że segnetotwardość piezoceramik na bazie PZT można podwyższyć przez zwiększenie w nich koncentracji V_0 [7]. Szereg dielektryków po ich obróbce w stosunkowo wysokich temperaturach i przy silnych polach elektrycznych, przechodzi w stan elektretowy, tj. mogą one przez dłuższy okres tworzyć w otaczającej przestrzeni stabilne pola elektryczne. Wcześniej zbadano elektretowy efekt w tytanianach wapnia, magnezu, baru [15]. Ustalono [16], że stabilne elektretowe pole może wytworzyć uprzednio spolaryzowana ceramika $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3 + 1\% \text{Bi}_2\text{O}_3$. W zależności od sposobu polaryzacji (A - silne pole przykładane jest przy temperaturze pokojowej; B - w procesie ochładzania próbki pole przykładane jest w temperaturze wyższej niż temperatura Curie i zdejmowane jest dopiero w ferroelektrycznym obszarze) gromadzi się homo- lub heteroładunek [17]. Czasowe zależności wielkości tych ładunków i wytworzonych przez nie pól, w stałej albo zmieniającej się temperaturze, różnią się między sobą. Pod względem wielkości i stabilności elektretowego ładunku, szereg TRP zawierających Pb nie ustępuje elektretom z tytanianów metali alkalicznych.

W polach elektrycznych o niskich częstotliwościach ($1 \cdot 10^1 \div 1 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) w TRP występuje dyspersja parametrów dielektrycznych. W tytanianie baru

wykryto trzy obszary niskoczęstotliwościowej dyspersji [18,19]. Mogą być one związane z polaryzacjami: cieplną, elektronową, migracyjną elektronową i migracyjną jonową polaryzacją - uwarunkowanymi wakansami tlenowymi. W PbTiO_3 i PbZrO_3 przy $350 \pm 550^\circ\text{C}$ rejestruje się wyraźnie występujące minima na wykresach zależności $\text{tg}\delta$ od częstotliwości ν , lecz maxima $\text{tg}\delta$ zaznaczone są słabo. Może to być związane ze zwiększonymi wartościami ich przewodnictwa elektrycznego. Jednakże udało się zarejestrować [19] przesunięcie maksimum $\text{tg}\delta$ ze wzrostem T w stronę wysokich częstotliwości, co wskazuje na ich relaksacyjną naturę.

PIEZOELEKTRYCZNE WŁASNOŚCI SZKŁO - CERAMIK

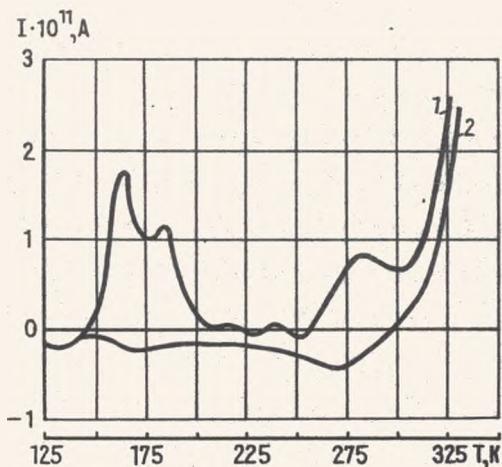
Szkło - ceramiki (po ros.: stiełkokeramiki lub sitalły) zajmują pośrednie miejsce między zwykłymi szklami a polikryształami. Okazało się, że jeśli do podatnego do krystalizacji szkła wprowadzić domieszki stanowiące zarodzie krystalizacji, to sprzyjają one krystalizacji szkła w całej objętości i otrzymuje się materiał o jednorodnej strukturze mikrokrystalicznej.

Technologiczne trudności otrzymywania piezoceramik zawierających ołów bez jego (Pb) strat w wysokich temperaturach, stymulowały otrzymanie szkło - ceramiki piezoelektrycznej. Znalaziono sposób otrzymywania szkło - ceramik na bazie PbTiO_3 i PZT w obniżonych temperaturach spiekania posiadających niezłe wartości parametrów piezoelektrycznych. Ze wsadu zawierającego roztwory stałe $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ i 2% wag. kompozycji z PbO , GeO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , SrO otrzymano w obniżonej temperaturze (1140°C) szkło - ceramiki o własnościach piezoelektrycznych z wyższymi niż w PZT-19 wartościami gęstości, mechanicznej dobroci i współczynników sprężenia elektromechanicznego [20]. Materiały te są przedmiotem intensywnych badań.

WŁASNOŚCI TERMIELEKTRYCZNE

Własności termoelektryczne określone są przez procesy elektryczne wywołane działaniem cieplnym. W TRP zbadano efekt Seebecka, termostymulowane przewodnictwo i termostymulowaną depolaryzację. Znak współczynnika Seebecka pozwala na określenie typu większościowych nośników ładunku.

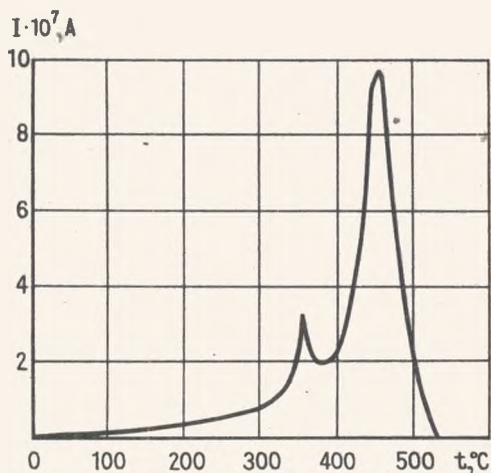
W obszarze domieszkowego przewodnictwa w PbTiO_3 i PbZrO_3 przewodnictwo jest typu dziurowego [8]; ten typ przewodnictwa charakterystyczny jest i dla ceramiek PZT. Wykorzystanie pomiarów temperaturowej zależności siły termoelektrycznej do określania koncentracji nośników i ich ruchliwości w TRP zawierających ołów jest utrudnione, ze względu na możliwą zmianę, ze wzrostem temperatury, liczby wakansów pełniących funkcję donorów lub akceptorów i trudne do uwzględnienia silne procesy depolaryzacyjne. Badanie przewodnictwa termostymulowanego pozwala na otrzymywanie informacji o położeniu lokalnych poziomów energetycznych w strefie zabronionej. Przy przeprowadzeniu pomiarów [21] w $T = 93\text{K}$ monokryształ PbTiO_3 oświetlano światłem z obszaru przewodnictwa samoistnego. Następnie do monokryształu przykładano słabe pole zewnętrzne i w trakcie nagrzewania z prędkością $10 \frac{\text{deg}}{\text{min}}$ mierzono prąd termostymulowanego przewodnictwa, który w dalszej części artykułu będziemy oznaczać przez TSP (rys. 2). Stosując metodę kolejnego termicznego opróżniania poziomów



Rys. 2. Zależność prądu termostymulowanego przewodnictwa monokryształu PbTiO_3 od temperatury

pułapkowania, z początkowych wartości prądu TSP określono energię aktywacji lokalnych poziomów. Okazały się one równe 0,5 eV, 0,7 eV i 1,0 eV. Informację o istocie polarnego stanu można otrzymać na podstawie rozpatrzenia termostymulowanej depolaryzacji. Takie badania przeprowadzono dla szeregu TRP [22]. Prąd termostymulowany polaryzacji mierzono [17] dla

ferroceramiki $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3 + 1,5 \text{ mol.}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, której temperatura Curie wynosi 350°C . Polaryzację przeprowadzono w następujący sposób: do próbki ogrzanej do temperatury 420°C przykładano stałe pole elektryczne o natężeniu $6 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ i próbkę ochładzano aż do przejścia w stan ferroelektryczny. Prądy termostymulowanej depolaryzacji (rys. 3) mierzono przy pomocy przy-



Rys. 3. Temperaturowa zależność prądu termostymulowanej depolaryzacji ceramiki $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48} + 1,50 \text{ wag}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

kompleksowych badań procesów przewodnictwa i procesów powolnej polaryzacji wywnioskowano, że uwolnienie ładunku w wysokiej temperaturze związane jest ze zburzeniem polaryzacji uwarunkowanej migracją naładowanych defektów - głównie wakansów tlenowych i prawdopodobnie także wakansów ołowiu.

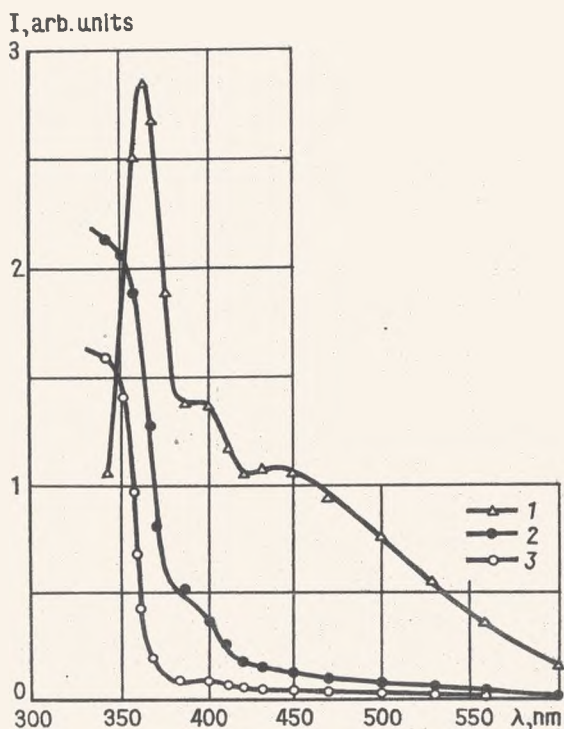
WŁASNOŚCI FOTOLEKTRYCZNE

Dla większości TRP charakterystyczna jest znaczna czułość fotoelektryczna [23-25]. Fotoferroelektryczne zjawiska najdokładniej zbadano w BaTiO_3 [24]. Odkrycie wysokiej fotoczułości PbTiO_3 , PbZrO_3 i PZT pozwoliło na zbadanie ich fotoelektrycznych własności przez autorów prac [25,26].

rzędu włączonego w obwód zwarcia elektrod próbki. Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do 500°C ze stałą prędkością $6 \frac{\text{deg}}{\text{min}}$. Łatwo zauważyć, że tak jak w BaTiO_3 , oprócz maximum związanego z piroefektem, w przedziale temperatur $400 \div 500^\circ\text{C}$ obserwuje się drugie maximum krzywej prądu termostymulowanej depolaryzacji TSDp. Odpowiadający temu prądowi ładunek jest 10 razy większy od ładunku wydzielającego się przy przepływie prądu piroelektrycznego. Na podstawie

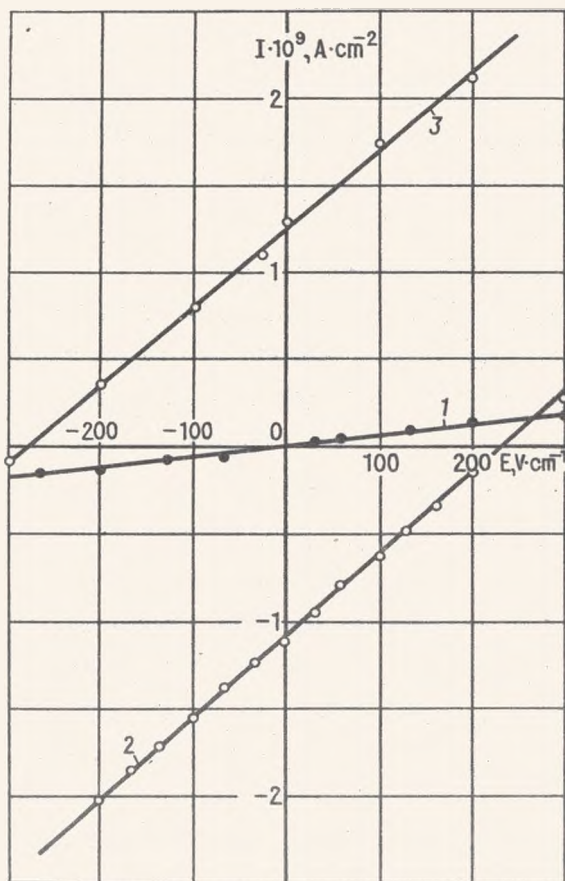
Odpowiednio do przytoczonych wyżej rozważań, na temat osobliwości strefowego modelu TRP zawierających ołów (Pb), można stwierdzić, że wielkości E_g w $PbTiO_3$ (3,0 eV) i $PbZrO_3$ (3,3 eV) są znacznie niższe niż u tytania-
nów i cyrkonianów Ba, Sr, Ca [25]. Ustalono również, że w systemie $Pb(Ti,Zr)O_3$ zależność E_g od koncentracji jest liniowa [26].

Własności fotoelektryczne bada się zwykle na próbkach monokrystalicznych. Autorzy prac [25,27] przeprowadzili badania własności fotoelektrycznych na mono- jak i na polikryształach większej grupy TRP, pokazując, że najlepsza zgodność pomiędzy danymi dla mono- i polikryształów zachodzi w obszarze fotoprzewodnictwa własnego (samoistnego). W domieszkowym obszarze, krzywe przedstawiające spektralne zależności fotoprzewodnictwa ceramik są zwykle wygładzone w porównaniu do kryształów, jednakże energię aktywacji niektórych poziomów udaje się określić (rys. 4). W sumie,



Rys. 4. Spektralne zależności prądu fotoelektrycznego przy 295 K, odniesionego do jednostki padającej energii: monokryształu (1) i ceramiki (2,3) $NaNbO_3$, otrzymanej przy pomocy metody gorącego prasowania (2) i zwykłego spiekania (3)

okazuje się, że dla otrzymania informacji o E_g i głębokości zalegania niektórych poziomów lokalnych, można badać fotoprzewodnictwo polikryształicznych próbek. Wniosek ten jest szczególnie ważny dla badań ferro-piezoceramik, jako że otrzymywanie monokryształów roztworów stałych jest stosunkowo trudnym zadaniem. Możliwości zastosowania ferrocera-
 mik w elektrooptyce i optoelektronice często określa się na podstawie tego na ile silnie wyrażone są w nich foto-ferroelektryczne efekty, a zwłaszcza anomalny efekt fotowoltaiczny (AEF) i związany z nim efekt fotorefrakcyjny [24,28,29]. Istota AEF tkwi w tym, że przy oświetleniu jednorodnych kryształów ferroelektrycznych, na granicach oświetlanego obszaru powstaje różnica potencjałów nadająca ładunkom energię przewyższającą E_g materiału. Dla objaśnienia AEF w jednorodnych ferroelektrykach najczęściej stosuje się model Glassa dopuszczającego asymetryczne wzbudzenie lub rekombinację nośników ładunku na domieszkach [24]. W niejednorodnych (w tym i w ceramikach) ferroelektrykach AEF może dodatkowo powstawać na skutek sumowania elementarnych sił fotoelektrycznych na oddzielnych niejednorodnościach (granice ziaren, duże fluktuacje potencjału w silnie domieszkowanych roztworach stałych [28,29]. AEF obserwuje się tylko w spolaryzowanej ferrocera-
 micie, przy czym fotonapięcie U_F jest proporcjonalne do pozostałej polaryzacji próbki P_R i długości oświetlonego obszaru i posiada znak przeciwny do znaku pola polaryzacyjnego (rys. 5). Wielkość U_F zależy również od fotoprzewodnictwa próbki i może osiągnąć bardzo wysoką wartość dla $Pb_{0,97}La_{0,03}Zr_{0,65}O_3$ - 1500 V/cm, a dla $BaTiO_3 + 5\text{ wag\% } CaTiO_3$ - 350 V/cm [28]. Autorzy artykułu, badając perspektywiczną dla elektroniki ferrocera-
 mikę Pb_2ScNbO_6 obserwowali znacznie wyższe wartości U_F (rys. 5) niż u monokryształów tego TRP [30]. Zaznaczona wyżej proporcjonalność wielkości U_F i P_R stwarza możliwości wykorzystania stosunkowo prostych pomiarów AEF do kontroli procesów polaryzacji ferro-
 piezo-ceramik. Badanie zjawisk fotoferroelektrycznych w $PbTiO_3$ i $PbZrO_3$ jest utrudnione, gdyż przejście do fazy paraelektrycznej w tych TRP następuje przy wysokich temperaturach, gdzie fotoczułość jest mała.



Rys. 5. Prądowo-napięciowe charakterystyki spolaryzowanej ceramiki $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ (gorącego prasowania) mierzone w ciemności (1) i przy oświetleniu (2,3). Polaryzację przeprowadzono metodą chłodzenia próbki od 110°C do 40°C pod działaniem pola $E^- = 2,0 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ (2) i $E^+ = 2,2 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ (3)

$\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ jest utrudnione przez niewielkie wartości ruchliwości i koncentracji nośników. Na podstawie określenia znaku współczynnika Halla ustalono, że w temperaturze pokojowej ceramika PbTiO_3 posiada przewodnictwo typu "p".

Jednakże wyniki badań temperaturowych zależności rozszerzalności cieplnej, przewodnictwa "ciemnego", fotoprzewodnictwa, piroprądów, pętli histerezy dielektrycznej świadczą o występowaniu w kryształach PbTiO_3 przejść fazowych w obszarze -100°C i -50°C [27]. Owe rezultaty potwierdzone przez wyniki badań autorów prac [28,29] stworzyły możliwości zbadania zjawisk fotoferroelektrycznych w PbTiO_3 w obszarze niskich temperatur. W szczególności odkryto: fotostymulowane przesunięcie temperatury niższego (-100°C) przejścia fazowego, wpływ oświetlenia na procesy przepolaryzowania i związane z tym zmiany charakteru temperaturowych zależności przenikalności dielektrycznej i prądu piroelektrycznego [27].

Badanie zjawisk galwanomagnetycznych w PbTiO_3 , PbZrO_3 i roztworach stałych

Uzyskane wiadomości o własnościach elektrycznych ceramiek PZT i tworzących je ceramiek PbTiO_3 i PbZrO_3 umożliwiają wyjaśnienie mechanizmów ich powolnej polaryzacji. Stwarza to podstawy do otrzymywania ceramiek o optymalnych własnościach piezoelektrycznych.

LITERATURA

1. Прокопало О.И., Dudek J., Prace Fizyczne, Univ. Śląski, Katowice, 8, 94, 1980.
2. Прокопало О.И., ФТТ, 21, в. 10, 3073, 1979.
3. Prokopalo O.I., Fesenko E.G., Malitskaya M.A., Popov Yu. M., Smotrakov V.G., Ferroelectrics, 18, 99, 1978.
4. Prokopalo O.I., Ferroelectrics, 7, 333, 1974.
5. Прокопало О.И., Загоруйко В.А., Попов Ю.М., Тарасенко П.Ф., Известия С КНЦ ВШ, серия техн. наук, №3, 106, 1974.
6. Максимов С.М., Попов Ю.М., Прокопало О.И., Раевский И.П., Рукопись депонир. ВНИИТМ 2886-79.
7. Гринева Л.Д., Фесенко Е.Г., Прокопало О.И. В сб. "Диэлектрики и полупроводники". Изд. КГУ, Киев, № 17, 1980, с. 3.
8. Prokopalo O.I., Bogatin A.S., Servouli V.A., Ferroelectrics, 5, 99, 1973.
9. Prokopalo O.I., Ferroelectrics, 12, 683, 1976.
10. Раевский И.П., Максимов С.М., Прокопало О.И. В сб. "Кристаллизация и свойства кристаллов". Изд. Новочеркасского политехнич. ин-та, Новочеркасск, № 6, 1979, с. 65.
11. Сервули В.А., Загоруйко Т.Д., Прокопало О.И., Филиппенко В.П. В сб. "Полупроводники-сегнетоэлектрики", изд. Ростовского госуниверситета, г. Ростов-на-Дону, 1973, стр. 121.
12. Прокопало О.И., ФТТ, 2, 362, 1960.
13. Прокопало О.И., Изв. АН СССР, серия физич., 29, 1009, 1965.
14. Сервули В.А., Прокопало О.И. В сб. "Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение". Изд. Московского дома научно-технической пропаганды, г. Москва, 1969, стр. 223.
15. Губкин А.Н., "Электреть", Изд. "Наука", М., 1978.
16. Vusevker Yu. A., Kramarov O.P., Nesterenko P.S., Sokallo A.I., Ferroelectrics, 6, 107, 1973.
17. Нестеренко П.С., Сокалло А.И., Прокопало О.И., Дорошенко В.А. Изв. АН СССР, серия физич., 39, 1321, 1975.
18. Богатина В.Н., Богатин А.С., Прокопало О.И. Изв. ВУЗов, Физика, No 6, 52, 1973.

19. Прокопало О.И., Богатина В.Н., Филиппенко В.П. В сб. "Кристаллизация и свойства кристаллов". Изд. Новочеркасского политехн. ин-та, г. Новочеркасск, № 2, 1975, стр. 18.
20. Белова Л.А., Бугаян И.А., Прокопало О.И. В сб. "Сегнето- и пьезоматериалы и их применение", Изд. Московского дома научно-технической пропаганды", М., 1978, стр. 135.
21. Малицкая М.А., Мартыненко М.А., Попов Ю.М., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г., ФТТ, 18, 1386, 1976.
22. Загоруйко В.А., Нестеренко П.С., Прокопало О.И., Сервули В.А. В сб. "Полупроводники-сегнетоэлектрики". Изд. Ростовского госуниверситета, г. Ростов-на-Дону, 1978, часть 2, стр. 93.
23. Прокопало О.И., Dudek J., Prace Fizyczne, Univ. Śląski, Katowice, 8, 82, 1980.
24. Фридкин В.М. "Сегнетоэлектрики-полупроводники". Изд. "Наука", М., 1976.
25. Прокопало О.И., Малицкая М.А., Максимов С.М., Попов Ю.М., Раевский И.П., Редичкин Б.М., Смотряков В.Г. В сб. "Полупроводники-сегнетоэлектрики". Изд. Ростовского госуниверситета, г. Ростов-на-Дону, 1978; часть 2, с. 87.
26. Боков А.А., Малицкая М.А., Раевский И.П., Тезисы докл. IX Всес. Совец. по сегнетоэлектричеству. Изд. Ростовского госуниверситета, г. Ростов-на-Дону, 1979, часть 2, с. 165.
27. Раевский И.П., Малицкая М.А., Прокопало О.И., Резниченко Л.А., Смотряков В.Г. В сб. "Кристаллизация и свойства кристаллов". Изд. Новочеркасского политехн. ин-та, г. Новочеркасск, № 4, 1977, стр. 76.
28. Brody P.S., Crowne F., J. Electron. Materials, 4, 955, 1975.
29. Димза В.И., Коуминь А.Э. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, № 6, 53, 1979.
30. Раевский И.П., Малицкая М.А., Попов Ю.М., Прокопало О.И., Смотряков В.Г., Фесенко Е.Г., Шопов В.Ю. ФТТ, 22, 3496, (1980).
31. Малицкая М.А., Попов Ю.М., Прокопало О.И., Раевский И.П., Рогач Е.Д. ФТТ, 21, 2229, 1979.
32. Kobayashi I., Uesu Y., Sakemi Y., Hosokawa T., Phys. Stat. Sol. A59, K143, 1980.
33. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Трепаков В.А., Бабинский А.В. Изв. АН СССР, сер. физич., 44, 1542, 1980.

SUMMARY

The electric properties and specially influence of defects on electrical conductivity are presented for modified PZT ceramics. The spectr of energie for oxides perovskite type $A^{2+}B^{4+}O_3$ is shown. The influence of vacancies on switching process for PZT based ceramics is discribed on the base of electrical conductivity measurements, thermostimulated currents and anomolous photovoltaic effect.

РЕЗЮМЕ

Представлены электрические свойства модифицированных керамик типа ЦТС. Представлена энергетическая модель для сегнетокерамики типа $A^{2+}B^{4+}O_3$ в которой учитывается влияние дефектов на электропроводность этих керамик.

Представлена роль вакансий в процессе поляризации керамик типа ЦТС на основе измерения электропроводности, термостимулированных токов, а также аномального фотовольтаического эффекта.