

Wpływ niestechiometrii na zmiany czasowe i temperaturowe prądu depolaryzacji ceramiki niobianu sodu

WSTĘP

Wśród kryształów wykazujących własności ferro- bądź antyferroelektryczne szczególne miejsce zajmuje liczna grupa związków tlenowo-oktaedrycznych o strukturze perowskitu [1]. Do tej grupy związków typu ABO_3 należy nioban sodu $NaNbO_3$, w którym występują zarówno własności ferroelektryczne jak również stan antyferroelektryczny i paraelektryczny. Badania strukturalne, dielektryczne i optyczne wykazały, że w niobanie sodu $NaNbO_3$ występuje kilka przejść fazowych [2-9].

W związkach typu ABO_3 istnieje duża różnorodność defektów strukturalnych wpływających na zjawiska transportu i gromadzenia nośników ładunku. Niedoskonała technologia kryształów tych związków powoduje występowanie znacznego poziomu niekontrolowanych defektów z obcymi domieszkami lub odstępstwami od stechiometrii. Niestechiometryczność związków dwuskładnikowych jest dość dobrze opracowana [10]. Mniej natomiast informacji znajdujemy na temat badań niestechiometrii związków ABO_3 (z wyjątkiem deficytu tlenowego).

Ze względu na zbyt szczupłe informacje o wpływie odstępstw od stechiometrii na wartości polaryzacji ładunku przestrzennego oraz czasów relaksacji w niobanie sodu auto-

* Instytut Fizyki WSP Kraków ul. Podchorążych 2
Zakład Biofizyki i Fizyki Ciała Stałego

rzy podjęli badania zmian temperaturowych i czasowych prądów polaryzacji i depolaryzacji próbek NaNbO_3 o prawidłowym składzie stechiometrycznym oraz próbek NaNbO_3 z nadmiarem niobu bądź sodu.

Chcąc zrealizować wyżej podjęte zadanie, należało zaprojektować i wykonać aparaturę umożliwiającą przeprowadzenie tego eksperymentu.

TECHNIKA EKSPERYMENTU

Układ pomiarowy do badania prądów polaryzacji i depolaryzacji przedstawiono na rys. 1. W skład tego układu wchodzi:

- termostat do bezgradientowej regulacji temperatury,
- układ stabilizacji temperatury żądanej,
- układ pomiarowy.

a. Termostat do bezgradientowej regulacji temperatury

Termostat wykonano ze szkła kwarcowego. Żądaną temperaturę zapewnia spirala grzejna z osłoną azbestową. Do uzyskania bezgradientowej temperatury służą spirale grzejne (16, 17) zasilane odrębnie, a pomiar temperatury obu powierzchni próbki umożliwiają termopary. Spirale grzejne (16, 17), termopary (11, 12, 13, 14) i elektrody (18, 19) izolowano za pomocą płytek kwarcowych (20) i kapilarek kwarcowych.

b. Układ stabilizacji temperatury

Temperatura w termostacie stabilizowana jest dwustopniowo. W pierwszym stopniu na członie stabilizacji przybliżonej ustala się temperaturę za pomocą grzałki głównej termostatu (15). Jest ona nieznacznie niższa od temperatury pomiarowej. W członie tym pracuje termoregulator (5) sterowany termoparą stykającą się z obudową termostatu. Wyjście termoregulatora połączone jest poprzez człon wykonawczy (6) z grzałką główną (15) termostatu. Członem wykonawczym jest tyrystor włączany na początku okresu sinusoidy - dzięki

czemu unika się zakłóceń od dużych stromości prądu włączenia tyrystora. Układ tego typu jest omówiony dokładniej w pracy [11].

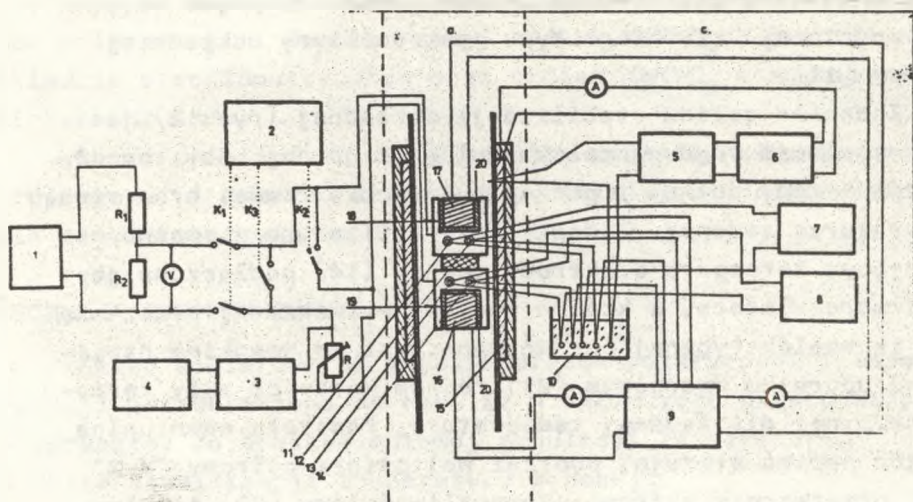
Zadaniem członu stabilizacji dokładnej (rys. 2) jest taka regulacja prądu grzałek: dolnej i górnej, aby temperatury elektrody dolnej i górnej były sobie równe, oraz równe temperaturze zadanej. Żądanie to zrealizowano w sposób następujący: termopara elektrody dolnej (14) podłączona jest do termoregulatora, w którym wartość wytwarzanej przez nią siły termoelektrycznej porównywana jest ze spadkiem napięcia na oporniku wzorcowym (21) równym wartości siły termoelektrycznej dla żądanej temperatury. Powstała ewentualna różnica napięć steruje, poprzez woltomierz cyfrowy "V-3" ą22ę, przetwornik cyfrowo-częstotliwościowy (23) i układ sterujący (29) silnikiem nastawczym zasilacza regulowanego grzałki dolnej (25). Uzyskujemy w ten sposób wartość temperatury elektrody dolnej równą wartości żądanej. Ponieważ w identyczny sposób pracuje człon regulujący prąd grzałki górnej (wartość siły termoelektrycznej termopary elektrody górnej porównywana jest z tym samym spadkiem napięcia na oporniku wzorcowym - dzięki zespołowi kluczy sterowanych (30)), uzyskujemy spełnienie warunku:

$$T_1 = T_2 = T_{sr}$$

Do kontroli temperatury służą dwie pozostałe termopary (11, 13) podłączone do woltomierzy cyfrowych (7, 8).

c) Układ pomiarowy

W układzie pomiarowym (rys. 1) napięcie podawane jest z zasilacza stabilizowanego (1) poprzez dzielnik i woltomierz na zespół kluczy układu sterowania czasowego, a następnie poprzez nanoamperomierz (3) na mierzoną próbkę. Do zacisków wyjściowych nanoamperomierza dołączony jest rejestrator (4) notujący wartość prądów polaryzacji i depolaryzacji badanego materiału.



Rys.1. Schemat układu pomiarowego

a - termostat, b - układ sterujący, c - układ pomiarowy

- 1 - zasilacz stabilizowany
- 2 - układ sterowania czasowego
- 3 - nanoamperomierz
- 4 - rejestrator
- 5 - termoregulator T
- 6 - wzmacniacz mocy termoregulatora
- 7 - woltmierz cyfrowy - V_1
- 8 - woltmierz cyfrowy - V_2
- 9 - człon stabilizacji dokładnej
- 10 - termostat
- 11,12 - termopary górne
- 13,14 - termopary dolne
- 15 - grzałka główna
- 16 - grzałka dolna
- 17 - grzałka górna
- 18 - elektroda górna
- 19 - elektroda dolna
- 20 - płytki kwarcowe

Рис.1. Схема аппаратуры

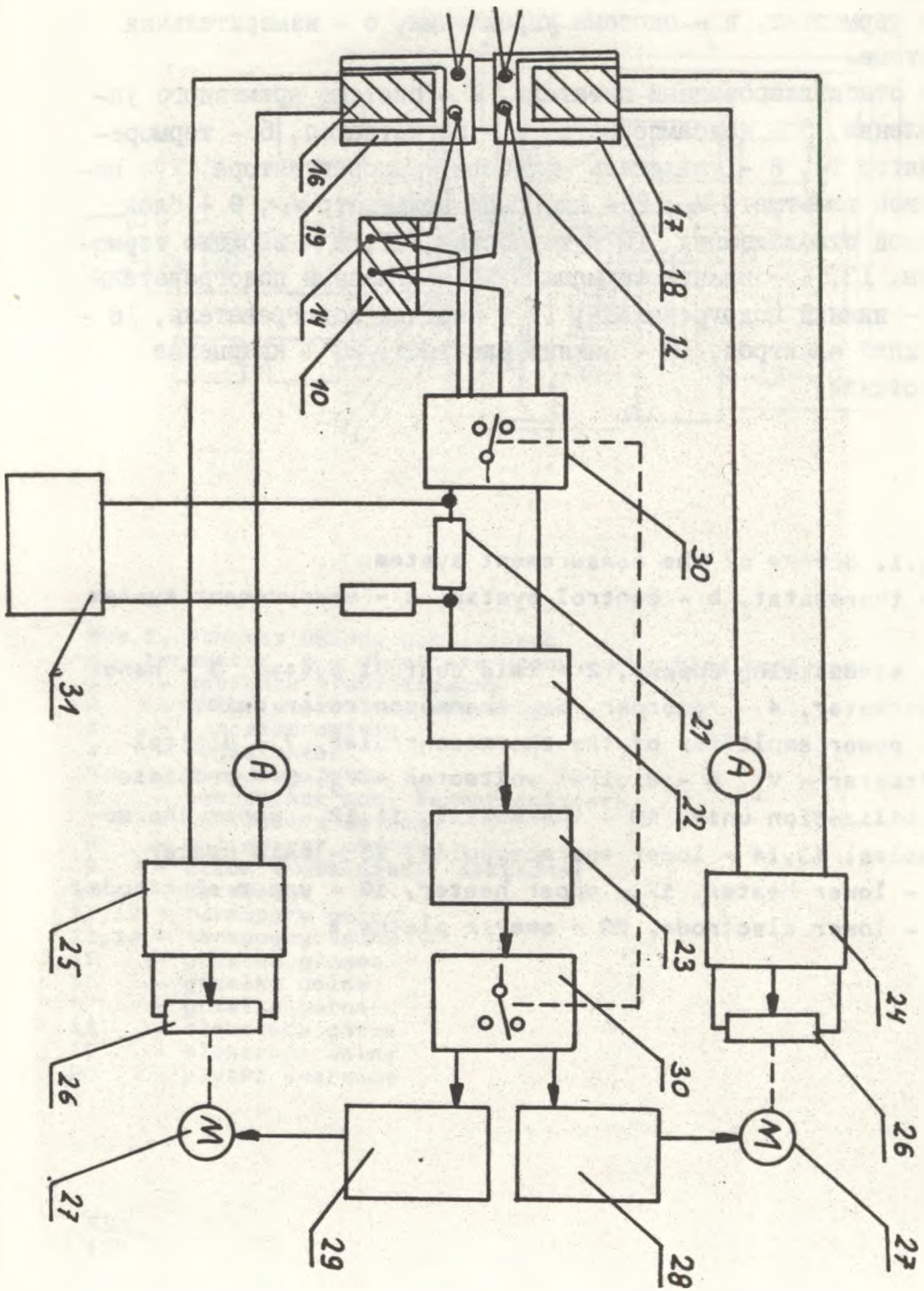
а - термостат, в - система управления, с - измерительная система.

1 - стабилизированный питатель, 2 - система временного управления, 3 - наноамперметр, 4 - регистратор, 5 - терморегулятор T_3 , 6 - усилитель мощности терморегулятора, 7 - цифровой вольтметр V_1 , 8 - цифровой вольтметр V_2 , 9 - блок точной стабилизации, 10 - термостат, 11,12 - верхние термопары, 13,14 - нижние термопары, 15 - главный подогреватель, 16 - нижний подогреватель, 17 - верхний подогреватель, 18 - верхний электрод, 19 - нижний электрод, 20 - кварцевые пластинки.

Fig.1. Scheme of the measurement system

a - thermostat, b - control system, c - measurement system

1 - stabilizing supply, 2 - time control system, 3 - nano-ampere meter, 4 - recorder, 5 - thermocontroller unit, 6 - power amplifier of the thermocontroller, 7 - digital voltmeter - V_1 , 8 - digital voltmeter - V_2 , 9 - precision stabilization unit, 10 - thermostat, 11,12 - upper thermocouples, 13,14 - lower thermocouples, 15 - main heater, 16 - lower heater, 17 - upper heater, 18 - upper electrode, 19 - lower electrode, 20 - quartz plates.



Rys.2. Schemat członu stabilizacji dokładnej

10 - termostat, 12 - termopara górna, 14 - termopara dolna, 16 - grzałka dolna, 17 - grzałka górna, 18 - elektroda górna, 19 - elektroda dolna, 21 - opornik wzorcowy, 22 - woltomierz cyfrowy "V - 3", 23 - przewodnik cyfrowo - częstotliwościowy, 24 - zasilacz regulowany grzałki górnej, 25 - zasilacz regulowany grzałki dolnej, 26 - potencjometr wieloobrotowy, 27 - silnik skokowy, 28 - układ sterowania silnika skokowego grzałki górnej, 29 - układ sterowania silnika skokowego grzałki dolnej, 30 - zespół kluczy sterowanych, 31 - regulowany zasilacz stabilizowany

Fig.2. Precision stabilization unit scheme

10 - thermostat, 12 - upper thermocouple, 14 - lower thermocouple, 16 - lower heater, 17 - upper heater, 18 - upper electrode, 19 - lower electrode, 21 - standard resistor, 22 - digital voltmeter "V - 3", 23 - digital frequency converter, 24 - controll suply for upper heater, 25 - controll suply for lower heater, 26 - rotary potentiometer, 27 - step motor, 28 - controll system for the step motor of the upper heater, 29 - controll system for the step motor of the lower heater, 30 - set of the controlling keys, 31 - controll supply

Рис.2. Схема блока точной стабилизации

10 - термостат, 12 - верхняя термопара, 14 - нижняя термопара, 16 - нижний подогреватель, 17 - верхний подогреватель, 18 - верхний электрод, 19 - нижний электрод, 21 - эталонное сопротивление, 22 - цифровой вольтметр V_3 , 23 - преобразователь напряжение-частота, 24 - регулированный питатель верхнего подогревателя, 25 - регулированный питатель нижнего подогревателя, 26 - многооборотный потенциометр, 27 - шаговый двигатель, 28 - система управления двигателя верхнего подогревателя, 29 - система управления двигателя нижнего подогревателя, 30 - комплект переключателей управления, 31 - регулированный стабилизированный питатель.

Zadaniem zespołu sterowania czasowego jest kolejne włączanie poszczególnych kluczy, na z góry określony czas, według programu:

- 1) polaryzacja w czasie t_p ,
- 2) zwarcie elektrod próbki w celu odprowadzenia z nich ładunku na czas t_{zw} ,
- 3) depolaryzacja próbki w czasie t_d .

W wykonanym zespole sterowania czasowego poszczególne czasy można ustawiać w granicach:

$t_{polaryzacji}$ - od 10 do 90 minut co 10 minut,
 $t_{zwarcia}$ - od 10 do 90 sekund co 10 sekund,

WYNIKI DOŚWIADCZALNE

Pomiarów prądów polaryzacji i depolaryzacji dokonano przy pomocy przedstawionego układu. Próbkę ogrzewano do temperatury 970 K utrzymując tę temperaturę przez 2 godziny, następnie próbkę ochładzano do temperatury, w której dokonano pomiarów. Gradient temperatury wynosił zero. Po uzyskaniu żądanej temperatury przyłożono stałe pole elektryczne $E = 0,2kV/cm$ i obserwowano zmiany prądu w czasie polaryzacji trwającej 30 minut, po czym następowało krótkie zwarcie (30 sekund) w celu odprowadzenia ładunku z elektrod. Następnie przeprowadzano rejestrację czasowej zależności prądu depolaryzacji przy zachowaniu stałej temperatury. Graficzne całkowanie zależności $I_d(t)$ pozwoliło na oszacowanie wartości polaryzacji ładunku przestrzennego. Korzystając z wykresów $\ln I_d = I_d(t)$ wyznaczono poszczególne składowe polaryzacji oraz czasy relaksacji.

Zmiany czasowe prądu depolaryzacji w przykładowej temperaturze 673 K przedstawia rys. 3. Korzystając z podobnych wykresów wykonanych w temperaturach od 570 - 870 K wykonano wykresy zmian temperaturowych prądu depolaryzacji (rys.4 i 5).

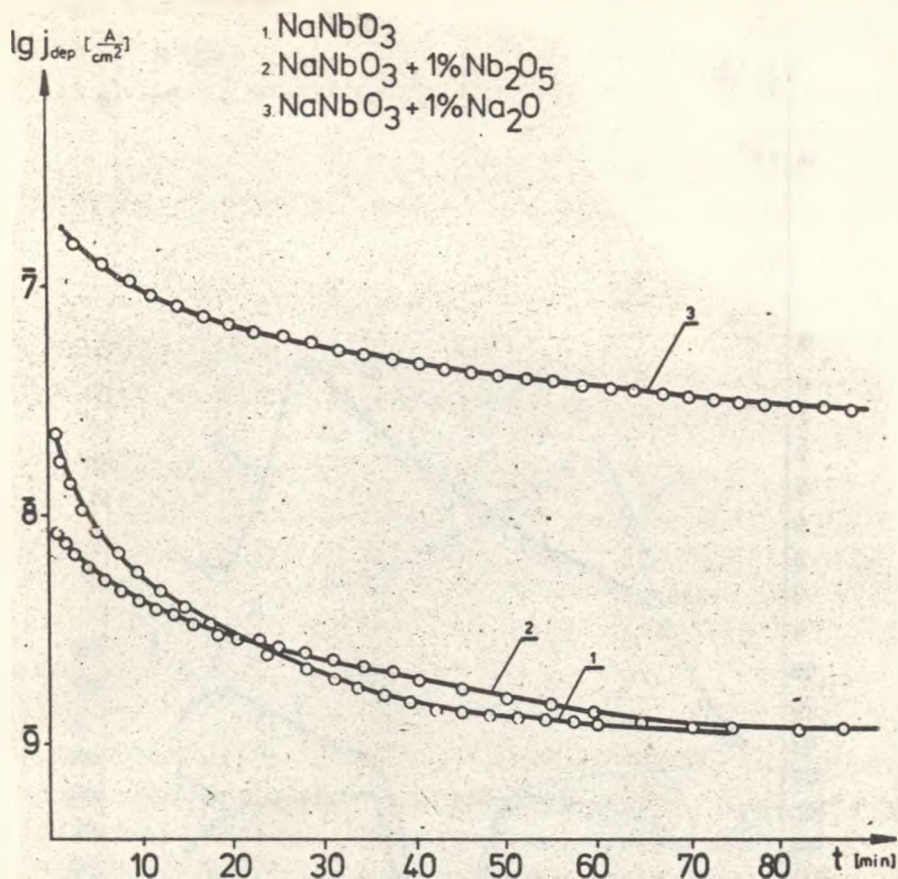
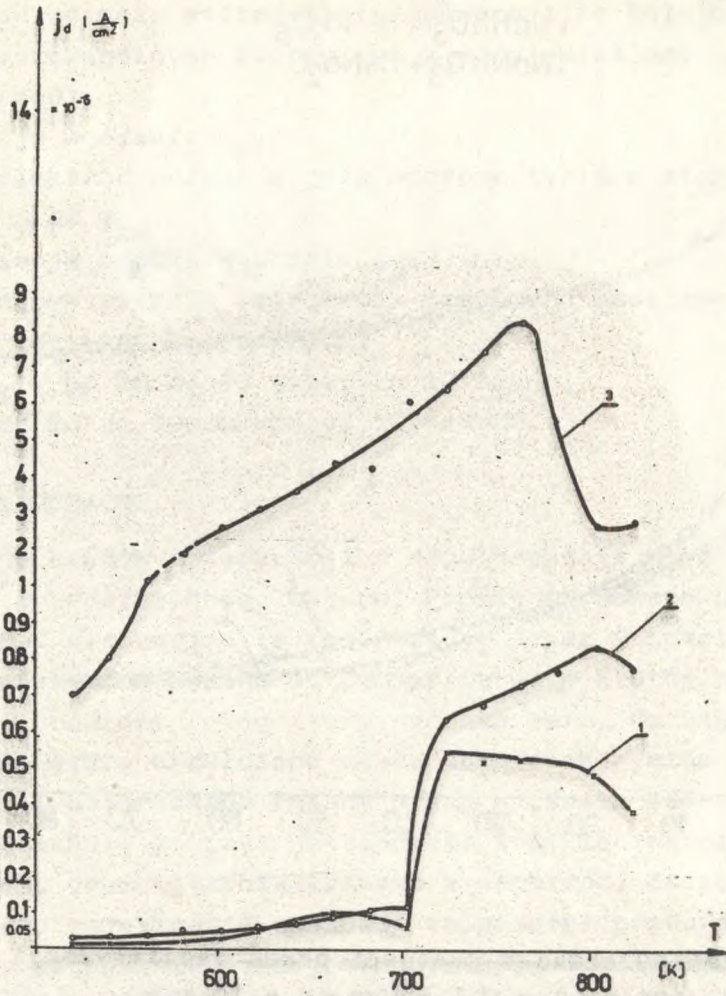


Рис.3. Zmiany czasowe gęstości prądu depolaryzacji w temperaturze 673 K, $E_p = 0,2 \text{ kV/cm}$, $t_p = 30 \text{ min}$.

Fig.3. Depolarisation current density as a function of time at 673 K.

Рис.3. Временные изменения плотности деполаризационного тока при температуре 673 K.



Rys.4. Zmiany temperaturowe gęstości prądu depolaryzacji /pomiar wykonano po 10 min. od momentu wyłączenia napięcia polaryzującego/
 1 - $\text{NaNbO}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, 2 - NaNbO_3 , 3 - $\text{NaNbO}_3 + 1\% \text{Na}_2\text{O}$

Fig.4. Depolarisation current density as a function of temperature /measured after 10 min. from switching off the polarisation voltage/

Рис.4. Температурные изменения плотности тока деполаризации (измерения сделаны спустя 10 мин. от момента выключения поляризующего напряжения).

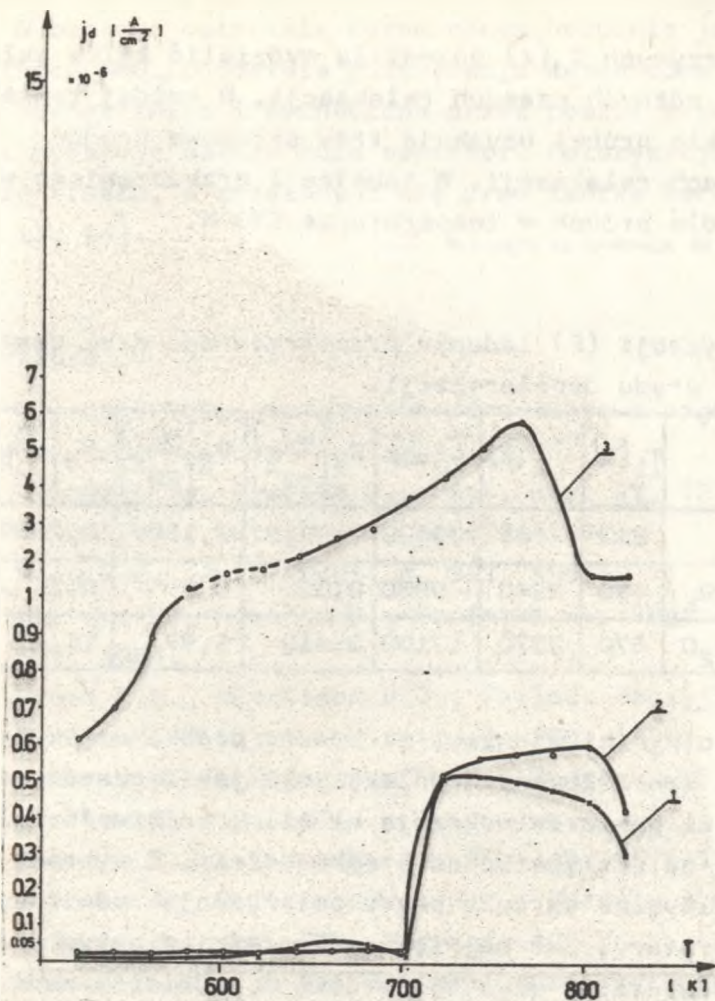


Рис.5. Зміни температурової густоти струму деполаризації / вимір виконано по 30 мин од моменту вимкнення напруги поларизуючого /
 1 - $\text{NaNbO}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, 2 - NaNbO_3 , 3 - $\text{NaNbO}_3 + 1\% \text{Na}_2\text{O}$

Fig.5. Depolarisation current density as a function of temperature / measured after 30 min from switching off the polarisation voltage /

Рис.5. Температурные изменения плотности тока деполаризации (измерения сделаны спустя 30 мин. от момента выключения поларизующего напряжения).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Analiza krzywych $I_D(t)$ pozwoliła wydzielić kilka składowych prądu o różnych czasach relaksacji. W każdej temperaturze wszystkie próbki uzyskują trzy składowe prądów o różnych czasach relaksacji. W tabelce I przedstawiono wyniki uzyskane dla próbek w temperaturze 673 K.

Tabela I

Składowe polaryzacji (P) ładunku przestrzennego oraz czasy relaksacji (τ) prądu depolaryzacji.

	τ_1 [s]	τ_2 [s]	τ_3 [s]	$P_1 \left[\frac{mC}{cm^2} \right]$	$P_2 \left[\frac{mC}{cm^2} \right]$	$P_3 \left[\frac{mC}{cm^2} \right]$
$NaNbO_3$	210	945	33930	0,0219	0,1366	0,2552
$NaNbO_3 + 1\%Nb_2O_5$	420	2340	9900	0,02	0,8	0,2 -
$NaNbO_3 + 1\% Na_2O$	570	2370	17100	0,418	1,97	11,2

Analizując wyniki widzimy, że badane próbki uzyskują różne wartości tak składowych polaryzacji jak i czasów relaksacji. Wyniki pomiarów wskazują na silną zależność polaryzacji próbki od odstępstwa od stechiometrii. Z wykresu rys. 4, 5 widzimy, że wartość prądu polaryzacji rośnie ze wzrostem temperatury, zaś największe wartości w całym badanym zakresie temperatur uzyskuje próbka z nadmiarem sodu. W temperaturze 813 K obserwujemy dla tej próbki pewne lokalne maksimum wartości prądu depolaryzacji. Natomiast próbka $NaNbO_3$ o założonym prawidłowym składzie stechiometrycznym, jak i próbka z nadmiarem niobu, uzyskują w temperaturze 753 K pewne lokalne minimum wartości prądu depolaryzacji. Wspomniane temperatury 753 K jak i 803 - 813 K znane są jako temperatury przejścia fazowego w obszarze fazy paraelektrycznej [6].

W badanym materiale ceramicznym, podobnie jak w wielu związkach ABO_3 , pozostała polaryzacja wytworzona działaniem pola zewnętrznego i wyznaczona przez pomiar prądu depolaryzacji wykazuje bardzo duże wartości. Polaryzacja ta jest bardzo trwała, a związany z nią prąd zanika bardzo wolno [12, 13, 14].

(Wpłynęło do Redakcji 30 września 1985r.

Literatura

- [1] Fiesenko E.G., Semieystvo perovskita i segnetoelektriczestva, Moscov, Atomizdat, 1973.
- [2] Matthias B., Remeika J., Phys. Rev. 82, 727, 1954.
- [3] Vousden P., Acta Cryst. 4, 575, 1951.
- [4] Wood E.A., Acta Cryst. 4, 353, 1951.
- [5] Shirane G., Newnham R., Pepinski R., Phys. Rev. 96, 581, 1954.
- [6] Cross L.E., Nicholson B.J., Philos. Mag. 46, 453, 1955.
- [7] Francombe M.H., Acta Cryst. 9, 256, 1956.
- [8] Solovev S.P., Venevtsev Yu.N., Zhdanov G.S., Kristallografiya 6, 218, 1961.
- [9] Tennery V.J., Cream J. Am. Soc. 48, 537, 1965.
- [10] Myrowec S., Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych, PWN, Warszawa 1974.
- [11] Wróbel Z., Śmiga W., Pomiary, automatyka, kontrola 4, 1978.
- [12] Wójcik K., Aleksandrowia A., Physics Papers II. Scientific dissertations of silesion Univ. No 64, Katowice 1975, s.7.
- [13] Hańderek J., Phys. Stat. Sol. 21, 323, 1967.
- [14] Dymytrow D., Prace fizyczne 4. Własności i zastosowanie wybranych ferroelektryków pod red. J. Hańderka, Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego Nr 12, 115, Katowice 1976.

Cz. Kuś, W. Śmiga

Influence of nonstoichiometry on time and temperature changes of the depolarisation current of the NaNbO_3 ceramics samples.

ABSTRACT

Time and temperature changes of polarisation and depolarisation currents of the NaNbO_3 ceramics samples assumed to have correct stoichiometric content and of the samples NaNbO_3 having the excess of niobium or sodium were studied.

Ч. Кузь, В. Съмига

Влияние нестехиометрии на временные и температурные изменения токов деполяризации керамики ниобата натрия

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты исследований временных и температурных изменений токов поляризации и деполяризации стехиометрических и нестехиометрических (с избытком ниобия и натрия) керамик NaNbO_3 .

Для проведения экспериментов авторами была запроектирована и построена соответствующая аппаратура.