

Электропроводность и термо-э.д.с. кристаллов титаната свинца

© В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев, Е.И. Авакян, Е.М. Панченко, А.В. Мартыщенко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: semenchevaf@sfedu.ru

Исследованы температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. α и удельной объемной электропроводности σ_V в температурном интервале 400–550 К, где в кристаллах титаната свинца наблюдаются аномалии диэлектрической проницаемости ϵ , не связанные с фазовым переходом. Установлено, что в указанном интервале температур α имеет максимум и во многих кристаллах меняет знак, при этом σ_V снижается. Сделано предположение о том, что аномалии α и σ_V , коррелирующие с аномалиями ϵ , обусловлены термоактивацией ловушек электронов, что приводит к компенсации проводимости p -типа. Определены концентрация свободных носителей заряда и их дрейфовая подвижность в парафазе вблизи точки Кюри. Эти данные указывают на возможность полного внутреннего экранирования связанного заряда P_s .

1. Введение

Для кристаллов титаната свинца характерны аномалии диэлектрических свойств в интервале температур 400–550 К, не связанные с фазовыми переходами. Отметим также самопроизвольно возникающее в них при фазовом переходе в сегнетофазу моноклинное состояние. Диэлектрические аномалии могут быть обусловлены поляризацией слабосвязанных электронов, захваченных ловушками, в качестве которых принято считать вакансии по кислороду V_O и по свинцу V_{Pb} , а моноклинизация кристаллов может быть следствием экранирования связанного заряда P_s свободными носителями зарядов [1,2]. Подтверждение ранее выдвинутых предположений можно получить, проведя исследование температурных зависимостей электропроводности и термо-э.д.с., которые позволят установить преобладающий тип носителей заряда и оценить их концентрацию и подвижность в интересующих интервалах температур.

2. Образцы и методика исследований

Пластинчатые кристаллы титаната свинца были получены методом массовой кристаллизации из раствора $PbO-TiO_2-B_2O_3$ в расплаве [3].

Из a -доменных кристаллов изготавливались образцы в форме брусков размерами $1 \times 6 \times 0.4$ мм, на торцы которых методом катодного распыления в вакууме наносились платиновые электроды. Вектор P_s в образцах лежит параллельно электродам, что позволяет исключить влияние пирозффекта на результаты определения коэффициента α . В термостате основной нагреватель изменял температуру либо непрерывно со скоростью не более $1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, либо с шагом 5–10 К при термостатировании в заданных точках диапазона, а дополнительные нагреватели создавали постоянный градиент температуры вдоль длины бруска. Термо-э.д.с. измерялась электрометром В7-30, он же использовался для измерений электропроводности кристаллов по двухэлектродной схеме при внешнем поле порядка $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование группы кристаллов титаната свинца показало, что температурные зависимости $\alpha(T)$ заметно меняются от кристалла к кристаллу, однако имеют общие черты, которые состоят в следующем: в диапазоне температур менее 400 К коэффициент $\alpha < 0$, что соответствует проводимости p -типа; в интервале 450–550 К величина α , как правило, меняет знак, что обусловлено проводимостью n -типа, при этом наблюдается более или менее выраженный максимум; при дальнейшем росте температуры до точки Кюри и выше вновь фиксируется p -тип проводимости. На рис. 1 показаны зависимости $\alpha(T)$, полученные при первом цикле нагрев–охлаждение в режиме непрерывного нагрева (кривая 1) и охлаждения (кривая 2). При повторных циклах аномалии в зависимостях $\alpha(T)$ не проявляются, а в кристалле устанавливается p -тип проводимости.

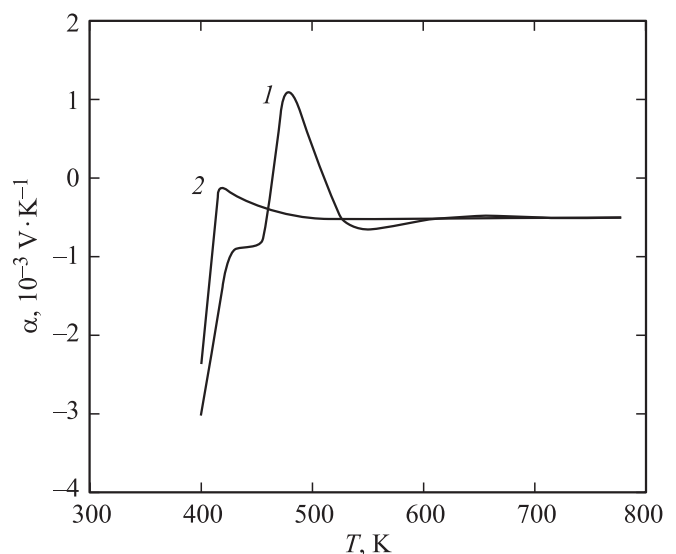


Рис. 1. Зависимости $\alpha(T)$ для a -доменного кристалла $PbTiO_3$: 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

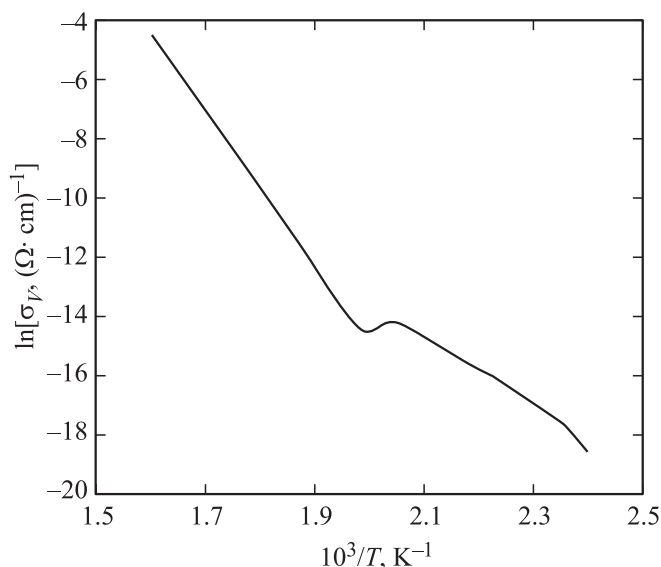


Рис. 2. Зависимость $\ln \sigma_V(1/T)$ для a -доменного кристалла PbTiO_3 .

Из зависимости $\ln \sigma_V(1/T)$, показанной на рис. 2, следует, что электропроводность также имеет аномалию, обусловленную компенсацией дырочной проводимости неравновесными электронами.

Таким образом, установлено, что аномалии в зависимостях $\varepsilon(T)$ [4], $\alpha(T)$ и $\ln \sigma_V(1/T)$ коррелируют между собой. Общая особенность этих аномалий — температурное гашение при первичном нагреве до температуры 550 К, в результате которого слабосвязанные электроны, захваченные на ловушки, предположительно вакансии V_O , оказываются в зоне проводимости и компенсируют собственные носители заряда—дырки. В результате сопротивление образца возрастает, а в температурной зависимости $\alpha(T)$ проявляется аномалия в виде перехода в область положительных величин с максимумом, за которым следует возврат в область отрицательных значений.

В парафазе вблизи точки Кюри кристаллы имеют электропроводность p -типа, которая составляет $\sigma_V \approx (1.5-1.6) \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, коэффициент термо-эд.с. $\alpha = -5 \cdot 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. По этим данным можно оценить концентрацию дырок p , и дрейфовую подвижность μ_p , используя формулу Писаренко [5], и соотношение $\sigma_V = e p \mu_p$. В результате были получены следующие значения: $p \approx 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $\mu_p \approx 0.033 (\text{V} \cdot \text{s})^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Такие значения p и μ_p обеспечивают полное внутреннее экранирование \mathbf{P}_s , и при определенных условиях развития фазового перехода из парафазы в сегнетофазу может реализоваться доменная структура без 180° доменов [2].

Список литературы

[1] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.

- [2] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Изд-во РГУ, Ростов н/Дону (1990). 192 с.
- [3] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [4] Е.И. Авакян, А.Ф. Семенчев, В.Г. Гавриляченко. ФТТ **51**, 1369 (2009).
- [5] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.