

Павлов Андрей Николаевич

Ростовский государственный строительный университет

Профессор

Доктор физико-математических наук

Pavlov Andrej Nikolaevich

Rostov State University of civil engineering

Professor

E-Mail: and2562yandex.ru

Раевский Игорь Павлович

Южный федеральный университет

Заведующий отделом

Доктор физико-математических наук

Raevski Igor Pavlovich

Southern Federal University

Head of the Department

E-Mail: rip@ip.rsu.ru

05.27.01- Твердотельная электроника

Возникновение частотной зависимости петли гистерезиса высокоомной керамики $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

Origin of the frequency dependence of polarization hysteresis loops in highly-resistive $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics

Аннотация: Для высокоомной керамики $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ экспериментально установлено увеличение степени переключения спонтанной поляризованности при уменьшении частоты реполяризующего электрического поля. Данное явление объясняется релаксацией внутреннего заряда кристаллитов, экранирующего спонтанную поляризованность.

Abstract: It is experimentally revealed for highly-resistive $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ceramics the increase of spontaneous polarization switching at reduction of external electric field frequency. The explaining this phenomenon model by a relaxation of an shielding spontaneous polarization internal charge in crystallites is offered.

Ключевые слова: Гистерезис; сегнетоэлектрик; область Шоттки; релаксация.

Keywords: Hysteresis; ferroelectric; Schottky area; relaxation.

Установлено, что форма петель гистерезиса высокоомной ($\rho \sim 10^{10}$ Ом·см) керамики феррониобата свинца $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) зависит от частоты реполяризующего электрического поля (рис.1). С уменьшением частоты поля величина остаточной поляризованности P_{rem} растёт (рис. 2). В керамических сегнетоэлектриках [1], и в частности в PFN [2], частотные зависимости обнаруживает также эффект положительного температурного коэффициента сопротивления, связанный с наличием потенциального барьера на границах зерен керамики. Отмеченные эффекты описываются в рамках модели, учитывающей наличие

на границах зерен керамики связанного заряда, локализованного на поверхностных состояниях [1,3].

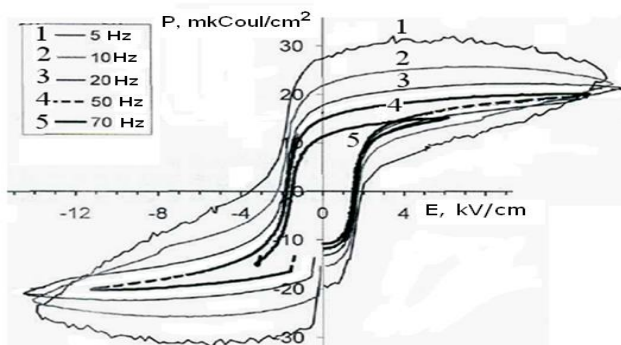


Рис. 1. Петли гистерезиса керамики PFN при различных частотах переполаризующего поля

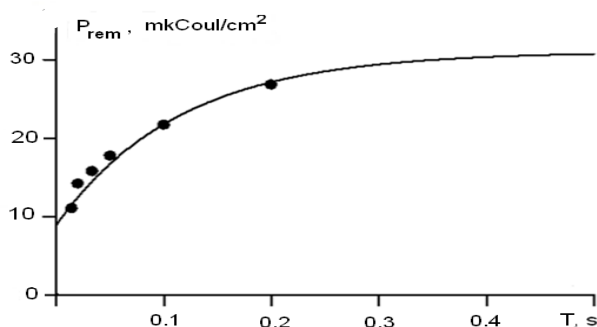


Рис. 2. Зависимость P_{rem} керамики PFN от времени воздействия переполаризующего поля. Точки – эксперимент, линия – расчет по формуле (4)

Вблизи поверхности сегнетоэлектриков обнаруживают так называемый «мертвый» или диэлектрический слой [4], направление поляризованности P которого не зависит от внешних электрических полей [5]. Свойства указанного слоя можно объяснить наличием локализованных поверхностных зарядов, создающих приповерхностные области обедненные свободным электрическим зарядом (слои Шоттки). В отсутствие спонтанной поляризованности P_s слои Шоттки симметричны относительно границы кристаллита и не создают в объеме кристаллита электрического поля. Под действием электрического поля спонтанной поляризованности кристаллита происходит перераспределение заряда в слоях Шоттки, которые становятся несимметричными и создают в объеме кристаллита электрическое поле, частично экранирующее и тем самым стабилизирующее P_s . Если ввести Q – эффективную плотность перераспределенного заряда, приведенную к единице поверхности, то $P_s \sim Q$. Для перераспределения заряда требуется некоторое время релаксации τ . Пусть имеется несколько релаксационных процессов, тогда P_s равно сумме различных P_{si} . Пусть внешнее переполаризующее поле со временем изменяется синусоидально с частотой ν . При $\tau_1 \ll \nu^{-1} = T$ релаксационные процессы успевают произойти полностью уже в процессе переполаризации, поэтому в поведении спонтанной поляризованности не сказывается затормаживающее влияние релаксационных эффектов, $P_{s1} = P_{s1nr}$. При $\tau_2 \sim T$ релаксационные процессы происходят в течение всего переполаризующего импульса, поэтому P_{s2} релаксационно зависит от времени.

$$P_{s2} = P_{smax} \left[1 + \exp\left(-\frac{T}{2\tau_2}\right) - 2\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]. \quad (1)$$

При $\tau_3 \gg T$ релаксационные процессы не успевают произойти, поэтому $P_{s3} \sim Q_3 = 0$.

$$P_s(t) = P_{s1nr}(t) + P_{smax}(T) \left[1 + \exp\left(-\frac{T}{2\tau_2}\right) - 2\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]. \quad (2)$$

Величина $P_{smax}(T)$ релаксационно формируется при установлении колебаний с данным периодом T .

$$P_{smax}(T) = P_{max} \left[1 - \exp\left(-\frac{T}{2\tau_4}\right) \right]. \quad (3)$$

На рис.3 представлены экспериментальные результаты для $\Delta P = P_s(t) - P_{s1nr}(t)$, когда P_{s1nr} соответствует ситуации для $\nu = 70$ Гц (рис.1). На рис.4 представлены теоретические результаты для ΔP , когда $P_{max} = 20$ мкКл/см², $\tau_4 = \tau_{4exp} = 0,07$ с.

При $t=T/2$ выражения (2), (3) описывают P_{rem} .

$$P_{rem} = P_{s1nr}\left(\frac{T}{2}\right) + P_{max} \left[1 - \exp\left(-\frac{T}{2\tau_2}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{T}{2\tau_4}\right) \right]. \quad (4)$$

При $P_{s1nr}(T/2) = 10$ мкКл/см², $P_{max} = 22$ мкКл/см², $\tau_4 = 0,07$ с выражение (4) дает результаты, согласующиеся с экспериментальными данными для PFN (рис.2).

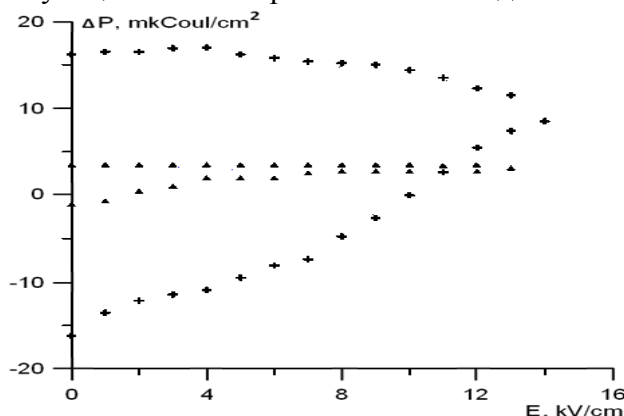


Рис. 3. Зависимости ΔP керамики PFN от времени воздействия переполаризующего поля. Знаки +, ▲ - эксперимент соответственно для $\nu = 5, 50$ Гц.

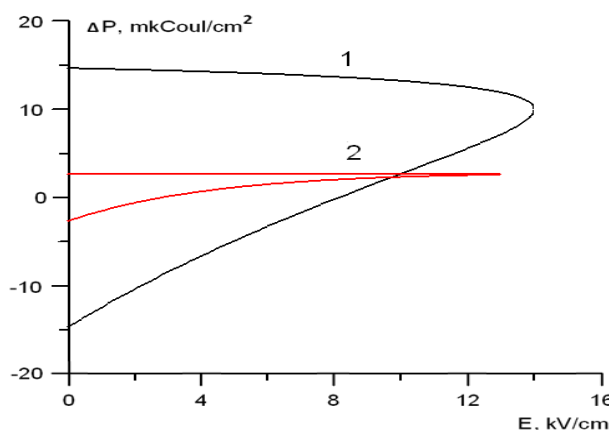


Рис. 4. Теоретические зависимости ΔP (кривые 1, 2 соответственно для $\nu = 5, 50$ Гц) керамики PFN от времени воздействия переполаризующего поля

Теоретически время релаксации τ_4 можно описать в рамках модели RC-цепочек (рис.5), когда каждый кристаллит рассматривается как совокупность сопротивлений R и емкости C . В данной модели заряженные поверхностные состояния на границе кристаллитов создают диэлектрический слой с параметрами C_s и R_s , объему кристаллита приписывается сопротивление R_v , емкости C_v . В предложенной модели τ_4 описывается выражением (5).

$$\tau_4 = \frac{C_v + C_s}{\frac{1}{R_v} + \frac{1}{R_s}} = \varepsilon_0 \frac{\frac{\varepsilon_v l_v + \varepsilon_s}{l_v + l_s}}{\left(\frac{1}{\rho_s l_s} + \frac{1}{\rho_v l_v}\right)} \quad (5)$$

где ρ_v, l_v – удельное сопротивление и линейные размеры объема кристаллита, ρ_s, l_s – удельное сопротивление и толщина слоя Шоттки, $\varepsilon_v, \varepsilon_s$ – диэлектрическая проницаемость объема кристаллита и слоя Шоттки, ε_0 – электрическая постоянная. При $l_s \sim 10^{-6}$ см, $l_v \sim 2 \cdot 10^{-4}$ см, $\varepsilon_v \sim 2 \cdot 10^5$, $\varepsilon_s \sim 10$, $\rho_s \sim 10^{13}$ Ом·см, $\rho_v \sim 5 \cdot 10^6$ Ом·см выражение (5) дает $\tau_4 \sim 0,1$ с, согласующееся с τ_{4exp} . Выбранное значение ε_v соответствует поляризационному участку петли гистерезиса [3], которым можно описать установление P_s при включении внешнего электрического поля и в соответствие с которым величину ε_v можно оценить с помощью соотношения (6).

$$\varepsilon_v \sim \frac{P_s}{E_c}, \quad (6)$$

где $P_s = 3 \cdot 10^{-5}$ Кл/см², $E_c = 2 \cdot 10^3$ В/см – коэрцитивное поле.

В рамках предложенной модели можно объяснить и другие экспериментальные данные: частотные зависимости падения напряжения на образце (рис.6) и проводимости (рис.7). При этом нужно учесть, что большую часть времени сегнетоэлектрик находится в режиме насыщения с $\varepsilon_v \sim 10^3$ [3].

В предложенной модели частотная зависимость U_{sp} описывается выражением (7).

$$U_{sp} = U_{out} \frac{\sqrt{[1+b(1+dv^2)]^2 + dv^2}}{\sqrt{[1+(a+b)(1+dv^2)]^2 + dv^2}} \quad (7)$$

где $a = \frac{R_c}{NR_s}$, $b = \frac{R_v}{R_s} = \frac{\rho_v l_v}{\rho_s l_s}$, $d = (2\pi R_s C_s)^2 = (2\pi \rho_s \varepsilon_s \varepsilon_0)^2$,

R_c – сопротивление приэлектродных контактов, N – число кристаллитов по всей длине RC – цепочки.

При $\frac{R_v}{R_s} = \frac{\rho_v l_v}{\rho_s l_s} \sim 10^{-4}$, $2\pi R_s C_s = 2\pi \rho_s \varepsilon_s \varepsilon_0 \sim 60$, $\frac{R_c}{NR_s} \sim 5 \cdot 10^{-4}$, $\varepsilon_s \sim 10$, $U_{out} = 1,5$ кВ выражение (7) описывает экспериментальные данные (рис.6).

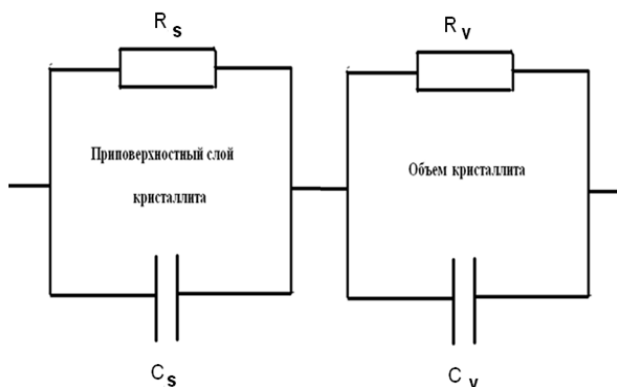


Рис. 5. Схема элемента модели RC-цепочек для кристаллита

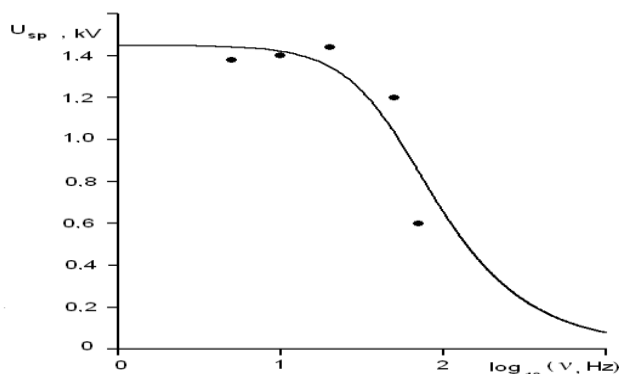


Рис. 6. Зависимость U_{sp} керамики PFN от частоты переполаризующего поля. Точки – эксперимент, линия – расчет по формуле (7)

Частотная зависимость проводимости σ_ω (рис.7) в рамках используемой модели RC-цепочек описывается выражением (8).

$$\sigma_\omega = \frac{L(1+dv^2)}{l_s \rho_s \sqrt{[1+b(1+dv^2)]^2 + dv^2}} \quad (8)$$

где L – толщина кристаллита.

Для исследуемой области частот выражение (8) приводится к виду (9), которому при $L=3 \cdot 10^{-4}$ см, $l_s = 10^{-6}$ см соответствует сплошная линия на рис. 7.

$$\sigma_\omega = \frac{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_s L}{l_s} \nu \quad (9)$$

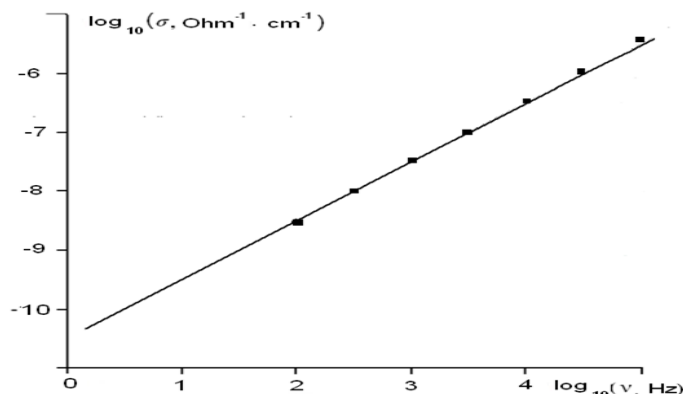


Рис. 7. Зависимость σ от частоты переполаризующего поля. Знаки ■ – эксперимент для PFN, линия – расчет по формуле (9)

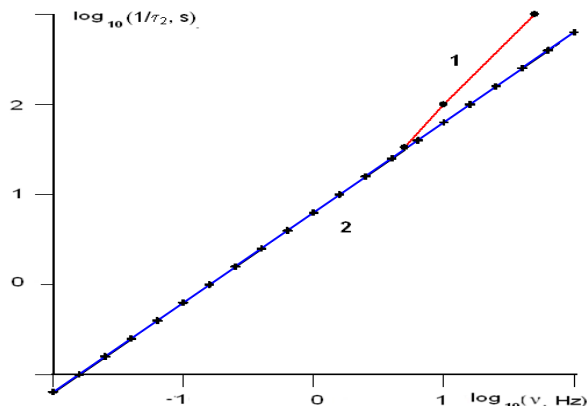


Рис. 6. Зависимость $1/\tau_2$ от частоты переполаризующего поля. Знаки ● – эксперимент для PFN, знаки + – расчет по формуле (10), линия 2 – расчет по формуле (12)

Величины σ_ω (рис.7) и $1/\tau_2$ (рис.8) проявляют одинаковую линейную зависимость от частоты, так как при переполаризации происходит максвелл-вагнеровская релаксация заряда и выполняется соотношение (10), где ε – диэлектрическая проницаемость кристаллита.

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\sigma_\omega}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (10)$$

На рис. 8 знаки + соответствуют результатам расчета по формуле (10), согласующимся с экспериментальными значениями (знаки ●). При расчете использовались экспериментальные значения σ_ω (рис.10) и $\varepsilon \sim 3000$.

Величину ε можно описать выражением (11) [4]

$$\varepsilon = \varepsilon_s \frac{L}{l_s} \quad (11)$$

С учетом (9) – (11) величина $1/\tau_2$ опишется соотношением (12).

$$\frac{1}{\tau_2} = 2\pi\nu \quad (12)$$

Результаты расчета в соответствии с выражением (12), представленные на рис. 8 сплошной линией 2, согласуются с экспериментальными результатами (знаки ●).

ЛИТЕРАТУРА

1. Раевский И.П., Прокопало О.И., Панич А.Е., Бондаренко Е.И., Павлов А.Н.. Электрическая проводимость и позисторный эффект в оксидах семейства перовскита // Ростов-на-Дону: Изд. СКНЦ ВШ, 2002. 280 стр.
2. Wojcik K., Zieieniec K., Milata M. Electrical Properties of Lead Iron Niobate PFN // *Ferroelectrics*, 2003. V. 1. P. 107-120.
3. Павлов А.Н., Раевский И.П., Сахненко В.П. Роль пространственного распределения локальных возмущений поляризованности в формировании позисторного эффекта // *ФТТ*, 2000. Т.42, №11, С.2060-2065.
4. Фридкин. В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники // М.: Наука, 1976. 408 с
5. Waser R. Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors // *Integrated Ferroelectrics*, 1997. V. 15. P. 39-51.

Рецензент: Харабаев Николай Николаевич, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук Института физической и органической химии.