

Г. И. СКАНАВИ, А. И. ДЕМЕШИНА и А. Г. ЧРЕЛАШВИЛИ

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ „ГИСТЕРЕЗИС“ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 19 XII 1950)

Поликристаллический рутил, спеченный с малой добавкой окисла щелочноземельного металла, как было показано ранее (1), обладает ярко выраженной релаксационной поляризацией, которая обуславливает весьма высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ в определенном интервале частот и температур (табл. 1) и характерные температурно-частотные максимумы тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ без наличия сегнето-электрических свойств.

Таблица 1

Зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты при $t = 20^\circ$

(материал содержит 1,25 мол. $\text{SrO} \cdot 100$ мол. TiO_2)

	50 гц	1 кгц	10 кгц	55 кгц	110 кгц	1 Мгц
ϵ	1680	1260	720	400	320	220
$\operatorname{tg} \delta$	0,10	0,25	0,64	0,52	0,35	0,26

Эти необычные свойства сопровождаются обнаруженной А. Г. Чрелашвили аномалией в температурном ходе электропроводности в достаточно сильных полях (1,5 — 3 кв/см).

При повышении температуры электропроводность указанных диэлектриков сначала увеличивается не очень значительно, а затем начинает резко расти. При охлаждении электропроводность монотонно падает, оставаясь на несколько порядков больше, чем электропроводность при нагревании, и следуя экспоненциальному закону $\gamma = Ae^{-B/T}$.

Таким образом, нагрев образца под напряжением до температуры около 200° вызывает остаточное увеличение электропроводности, и график зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ имеет вид петли (см. рис. 1, 1). При этом для тех диэлектриков, в которых релаксационная поляризация выражена сильнее, площадь петли больше. Повторение цикла нагрев — охлаждение под напряжением приводит к значительному уменьшению петли: кривые нагрева и охлаждения делаются почти совпадающими и в логарифмическом масштабе вырождаются в одну прямую линию, совпадающую с прямой первого охлаждения. Ступенчатое поднятие температуры с выдержкой на каждой ступени до практически установившегося значения тока не изменяет характера петлевой зависимости электропроводности от температуры. Однако измерение зависимости тока от времени при разных температурах и напряжениях показывает, что своеобразный температурный „гистерезис“ остаточной электропроводности обусловлен ростом тока со

временем при достаточно высокой температуре и достаточно сильном поле (ср. рис. 2 и 3). Это обстоятельство могло бы быть объяснено либо началом теплового пробоя, либо интенсивным рассасыванием высоковольтной поляризации, либо, наконец, изменением числа носителей тока.

Однако тепловой пробой наблюдался весьма редко и был связан с потемнением образца, указывающим на значительные химические

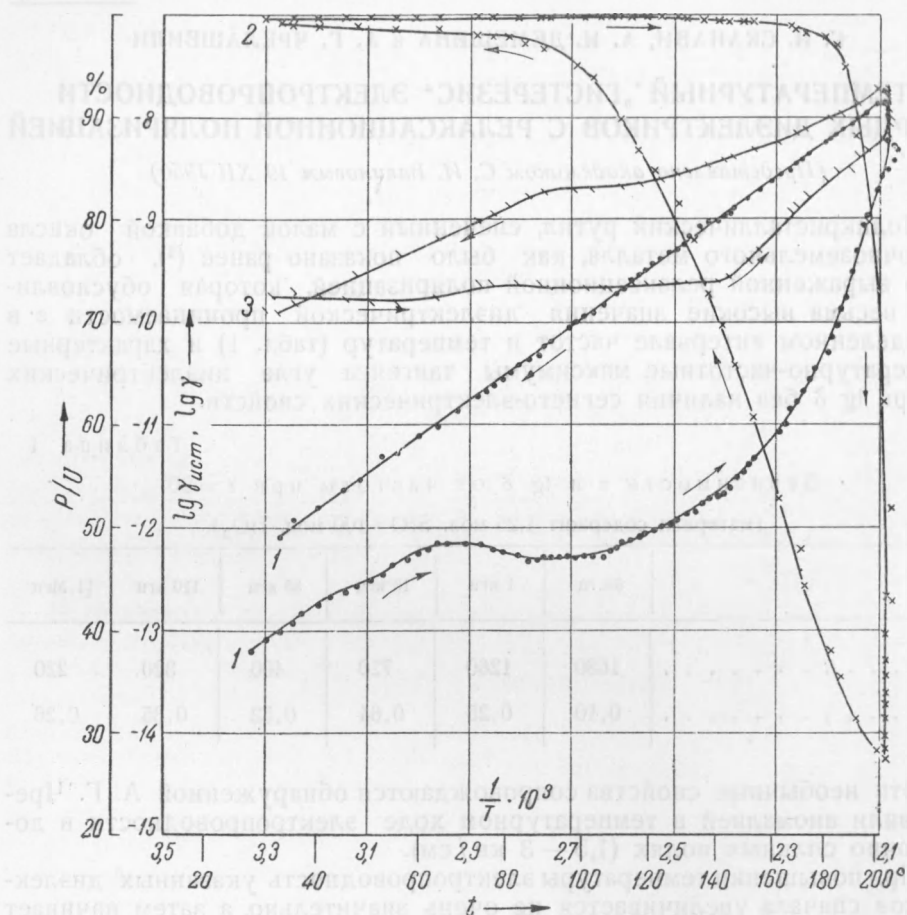


Рис. 1. Зависимость p/U , $\lg \gamma$ и $\lg \gamma_{\text{ист}}$ от температуры.

1 — $\lg \gamma$, 2 — p/U , 3 — $\lg \gamma_{\text{ист}}$

изменения. В ряде случаев рост тока со временем практически прекращался, и наступало тепловое равновесие (см. рис. 3).

Ориентировочное измерение потенциала высоковольтной поляризации p в зависимости от температуры, проведенное А. Г. Чрелашвили, а затем А. И. Демешинной, по методу А. Ф. Иоффе, показало, что значение p при невысоких температурах очень велико и мало изменяется с температурой. При температуре же около 200° p резко падает с температурой и уменьшается со временем (ср. рис. 1, 2 и 3). Очевидно, что именно изменение потенциала высоковольтной поляризации во времени обуславливает в первую очередь петлевой вид кривой $\lg \gamma = f(1/T)$ (рис. 1, 2). Интенсивное рассасывание высоковольтной поляризации является первой причиной роста тока со временем при высоких температурах в сильных полях. Природа образования высоковольтной поляризации в исследуемых диэлектриках пока

недостаточно ясна. Может быть, она связана с ионной составляющей тока, наличие которой не доказано полностью, но и не исключено (С. И. Горелик).

Существенно, однако, что температурный ход так называемой „истинной“ электропроводности, вычисленной с учетом потенциала высоковольтной поляризации по методу А. Ф. Иоффе, имеет так же петлевой вид (рис. 1).

Таким образом, объяснить температурный „гистерезис“ электропроводности только изменением потенциала высоковольтной поляризации нельзя. Нужно полагать, что существенную роль играет также и третий из вышеуказанных факторов — изменение числа носителей тока и некоторое изменение их энергии активации.

Ток в диэлектриках, содержащих большое количество двуокиси титана, имеет, по всей вероятности, преимущественно электронный характер ⁽³⁾. С точки зрения зонной теории установленное явление можно интерпретировать, если допустить наличие локальных уровней доноров разной глубины. При первом нагреве электроны черпаются из неглубоких уровней, однако, не все они заполнены электронами. По мере

повышения температуры в достаточно сильном поле эти уровни опустошаются и при температуре 130—150° оказываются почти полностью опустошенными, что обуславливает некоторое уменьшение электропроводности при этой температуре (рис. 1, 3). Сходная интерпретация была дана Ф. И. Коломойцевым явлениям, обнаруженным им в естественном кальците ⁽⁴⁾.

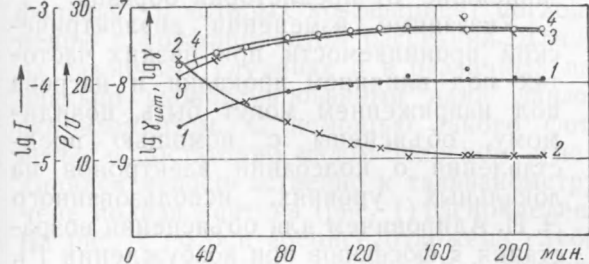


Рис. 3. Зависимость $\lg I$, $\lg \gamma$, p/U и $\lg \gamma_{\text{ист}}$ от времени при $U = 611$ в ($E \approx 3$ кв/см), $t = 200^\circ$. 1 — $\lg I$, 2 — p/U , 3 — $\lg \gamma$, 4 — $\lg \gamma_{\text{ист}}$

повышения температуры в достаточно сильном поле эти уровни опустошаются и при температуре 130—150° оказываются почти полностью опустошенными, что обуславливает некоторое уменьшение электропроводности при этой температуре (рис. 1, 3). Сходная интерпретация была дана Ф. И. Коломойцевым явлениям, обнаруженным им в естественном кальците ⁽⁴⁾.

При дальнейшем повышении температуры в игру вступают электроны с более глубоких уровней, которые попадают в зону проводимости и оттуда вновь на мелкие уровни, заполняя большее, чем раньше, число этих уровней. Ток начинает расти со временем до тех пор, пока не установится равновесие. При охлаждении образца в поле электроны черпаются из мелких уровней, но число заполненных мелких уровней больше, чем при нагревании, поэтому больше и электропроводность. Обратный переход электронов при охлаждении из зоны проводимости на глубокие уровни может быть затруднен вследствие сноса электронов достаточно сильным полем (в слабых полях увеличение электропроводности при охлаждении не имеет места), либо вследствие возможной местной структурной перестройки внутри образца, происходящей при температурах около 200° и приводящей к уменьшению числа глубоких локальных уровней. Следует отметить, что повышенное значение электропроводности при охлаждении имеет

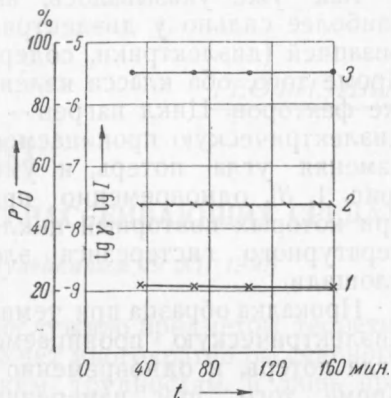


Рис. 2. Зависимость $\lg I$, $\lg \gamma$ и p/U от времени при $U = 60$ в ($E \approx 300$ в/см), $t = 200^\circ$. 1 — $\lg I$, 2 — $\lg \gamma$, 3 — p/U

место вплоть до комнатной температуры только при неучете потенциала поляризации (рис. 1, 1). Это остаточное увеличение электропроводности вызвано остаточным уменьшением потенциала высоковольтной поляризации под влиянием цикла нагрев — охлаждение под напряжением и исчезает спустя достаточное время пребывания образца в комнатных условиях.

Как уже указывалось, аномалия электропроводности выражена наиболее сильно у диэлектриков с наибольшей релаксационной поляризацией (диэлектрики, содержащие 1,25 мол. SrO на 100 мол. TiO_2). Кроме того, оба класса явлений подвержены влиянию одних и тех же факторов. Цикл нагрев — охлаждение под напряжением уменьшает диэлектрическую проницаемость при низких частотах на 10—15%, не изменяя угла потерь, и уменьшает „истинную“ электропроводность (рис. 1, 3), одновременно приводя к таким изменениям в образце, при которых повторный цикл нагрев — охлаждение дает петлю температурного гистерезиса электропроводности сильно уменьшенной площади.

Прокалка образца при температуре около 800° заметно увеличивает диэлектрическую проницаемость при низких частотах, не изменяя угла потерь, и одновременно резко увеличивает электропроводность. Кроме того, при измерении электропроводности в зависимости от температуры после прокалки вновь наблюдается температурный гистерезис.

Изменения, вызываемые прокалкой образцов, с течением времени медленно уменьшаются. На рис. 4 показана зависимость емкости образца при частоте 50 и 1000 гц от времени после многих последовательных прокалок.

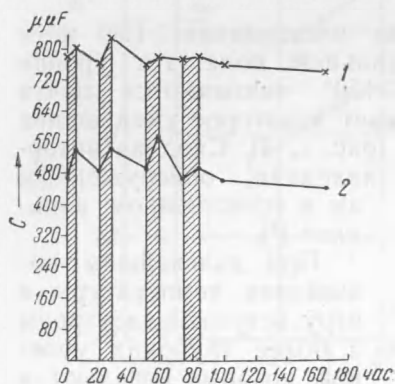


Рис. 4. Заштрихованная часть соответствует времени прокалки. 1 — 50 гц, 2 — 1000 гц

Очевидно, что при постоянном напряжении на релаксационные процессы с временем релаксации порядка 10^{-3} — 10^{-4} сек. накладываются еще более медленные процессы, сильно зависящие от предистории образца.

Указанные изменения диэлектрической проницаемости при низких частотах под влиянием прокалки и нагрева под напряжением могут быть, повидимому, объяснены с помощью представления о колебании электронов на локальных уровнях, использованного Э. И. Адировичем для объяснения возрастания ϵ фосфоров при возбуждении (⁵).

На основную релаксационную поляризацию, обусловленную, по нашей гипотезе, слабо связанными ионами, накладывается поляризация, зависящая от числа электронов на локальных уровнях. При этом надо, однако, допустить, что эти электроны связаны с частицами сравнительно большой массы, так как наблюдаемые изменения ϵ имеют место только при низких частотах.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Сканави и А. И. Демешина, ЖЭТФ, 19, № 1, 3 (1949).
- ² Г. И. Сканави, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов и К. И. Лебедева, ЖЭТФ, 19, № 12, 1121 (1949).
- ³ Я. И. Ксендзов, ЖТФ, 20, в. 1, 117 (1950).
- ⁴ Ф. И. Коломойцев, ДАН, 75, № 2 (1950).
- ⁵ Э. И. Адирович, ДАН, 66, 601 (1949).