

Czesław Kuś  
Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego  
w Katowicach

## ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE W UKŁADZIE Pt-NaNbO<sub>3</sub>-Pt

### W S T Ę P

Badania strukturalne, dielektryczne i optyczne wykazały, że w niobianie sodu NaNbO<sub>3</sub> następuje kilka przejść fazowych [1-8]. W temperaturze niższej od minus 200°C niobian sodu wykazuje własności ferroelektryczne, w zakresie temp. od minus 200°C do plus 360°C - antyferroelektryczne, w zakresie temperatur większych od 360°C - paraelektryczne.

Dla dokładniejszego poznania własności elektrycznych niobianu sodu autor niniejszej pracy zbadał zjawisko termoelektryczne i przewodnictwo elektryczne układu Pt-NaNbO<sub>3</sub>-Pt. Uzyskane wyniki pozwoliły określić typ przewodnictwa i średnią energię aktywacji nośników. Zbadano również próbkę zawierającą niewielką ilość /0,2% mol/ domieszki La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celem tego badania było sprawdzenie, czy ta domieszka spowoduje podobnie jak w BaTiO<sub>3</sub> [9] wzrost przewodnictwa i zmiany innych parametrów elektrycznych.

### I. T E C H N I K A   E K S P E R Y M E N T U

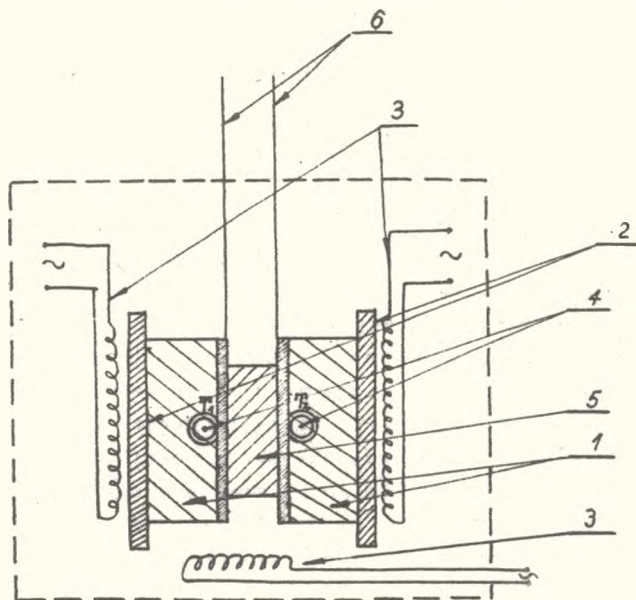
#### a/ T e c h n o l o g i a   p r ó b e k

Polikrystaliczne próbki NaNbO<sub>3</sub> otrzymano drogą syntezy czystych do analizy składników Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, po wymieszaniu tych składników w stosunku stechiometrycznym i uformowaniu próbek pod ciśnieniem 5 T/cm<sup>2</sup> spiekano je wstępnie w temperaturze 850°C przez 3 godziny. Następnie dwukrotnie rozdrabniano je, prasowano i spiekano w temperaturze 1100°C przez 3 godziny i 1250°C przez 4 godziny. Dla uzyskania próbki z domieszką lantanu dodano odpowiednią ilość La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do trzeciego spieku. Uzyskano próbki ceramiczne w formie krążków o średnicy 1,5 cm. Na próbki wyszlifowane do grubości 0,2 cm nanoszono elektrody z platyny przez wtapienie odpowiedniej pasty.

#### b/ T e c h n i k a   p o m i a r u

Układ pomiarowy do badania zjawisk termoelektrycznych w układzie metal-ferroelektryk-metal przedstawia rys. 1. Próbkę umieszczona była między dwoma platynowymi elektrodami, które ogrzewano przy pomocy dwóch oddzielnych grzałek. Grzałki te umożliwiły regulację różnicy temperatur między powierzchniami próbki. Temperaturę układu mierzono przy pomocy

dwóch termopar Pt-PtRh. Do pomiaru prądu i sił termoelektrycznych służyły jako doprowadzenia dwa przewody platynowe zakończone blaszkami platynowymi, mającymi elektryczny kontakt z elektrodami próbki. Całość znajdowała się w termostacie pozwalającym osiągnąć i utrzymać żądaną temperaturę.



Rys. 1

Schemat umocowania próbki

1 - bloki metalowe, 2 - izolacja elektryczna, 3 - grzałki, 4 - termopary Pt-PtRh, 5 - próbka z elektrodami, 6 - platynowe przewody pomiarowe

Aby wyznaczyć współczynnik Seebecka i wartość przewodnictwa elektrycznego dla układu metal-ferroelektryk-metal mierzono siłą termoelektryczną i prądy termodyfuzyjne przy danych wartościach gradientu temperatury i w różnych temperaturach średnich układu. Pomiar siły termoelektrycznej przeprowadzono metodą kompensacyjną. Prądy termodyfuzyjne mierzono za pomocą odpowiednio czułego galwanometru przy zmiennych wartościach oporu zewnętrznego. Temperaturę mierzono z dwóch stron próbki przy pomocy termopar Pt-PtRh. Wartości  $\mathcal{E}$  obliczono korzystając z uprzednio dokonanych pomiarów pojemności za pomocą mostka przy częstotliwości pola pomiarowego 1Mhz.

## II. W Y N I K I D O Ś W I A D C Z A L N E

W stosowanym układzie pomiarowym ważną rolę odgrywają trzy charakterystyczne temperatury i dwie różnice temperatur:

$T_1$  - temperatura odniesienia całego układu pomiarowego /równa temperaturze zimnych złącz termopar  $T_1 = 0/$ .

$T_2$  i  $T_3$  - temperatury poszczególnych złącz metal-ferroelektryk-metal.

$\Delta_1 T$  - różnica między średnią temperaturą próbki i temperaturą odniesienia.

$$\Delta_1 T = \frac{T_2 + T_3}{2} - T_1 \quad (1)$$

$\Delta_2 T$  - stanowiąca różnicę temperatur poszczególnych złącz metal-ferroelektryk-metal  $\Delta_2 T = T_3 - T_2$ .

Wytwarzając gradient temperatury  $\Delta_2 T$  i zmieniając go co do wartości i znaków w granicach od 0-30°C mierzono wielkość siły termoelektrycznej.

Przykład temperaturowej zależności siły termoelektrycznej  $E_\alpha = E_\alpha / \Delta_2 T /$  przy stałej wartości temperatury średniej dla próbki  $\text{NaNbO}_3$  i  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$  pokazano na rys. 2. Liniowa zależność  $E_\alpha = E_\alpha / \Delta_2 T /$  może być zapisana wzorem:

$$E_\alpha = E_0 + \alpha \Delta_2 T \quad (2)$$

gdzie:

$E_\alpha$  - wartość siły termoelektrycznej dla  $\Delta_2 T$

$E_0$  - wartość siły termoelektrycznej dla  $\Delta_2 T = 0$  lecz  $\Delta_1 T \neq 0$

$\alpha$  - współczynnik Seebecka dla danej temperatury średniej układu

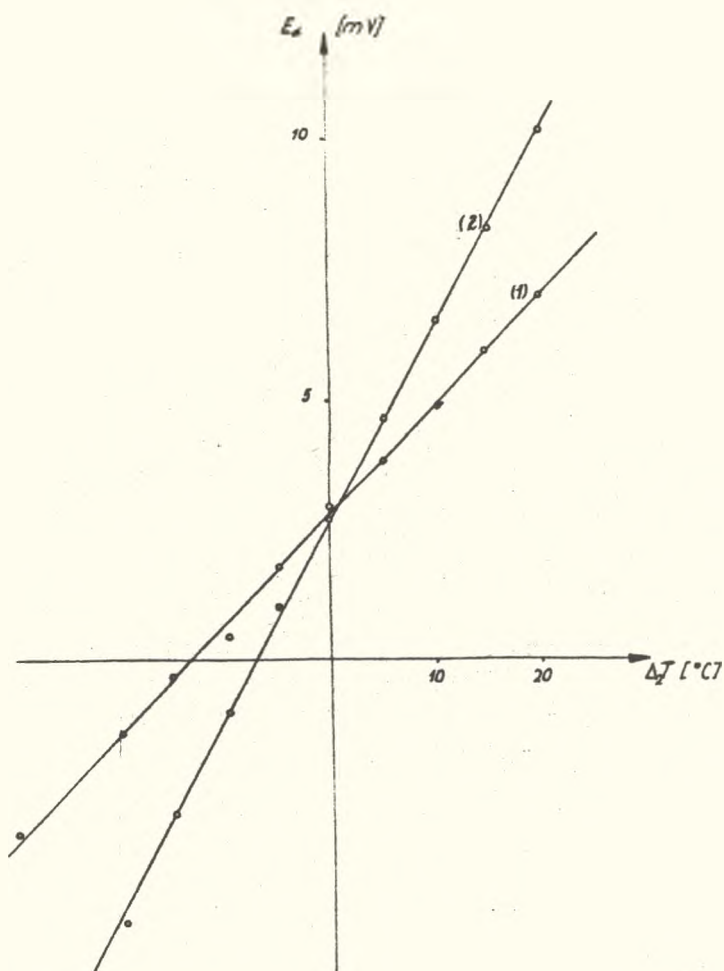
$$T_{\text{sr}} = \frac{T_2 + T_3}{2}$$

Wartość  $E_0$  zależy od historii próbki a szczególnie od uprzedniego działania pola elektrycznego. Wielkość ta nie ma wpływu na wartość współczynnika Seebecka wyznaczonego z nachylenia krzywych

$$E_\alpha = E_\alpha / \Delta_2 T /.$$

Korzystając z równania 3 wyznaczono współczynnik Seebecka dla różnych temperatur średnich w których uprzednio wyznaczono zależność  $E_\alpha = E_\alpha / \Delta_2 T /$  dla  $T_{\text{sr}} = \text{const}$ .

Na podstawie znaku siły termoelektrycznej stwierdzono, że w bada-



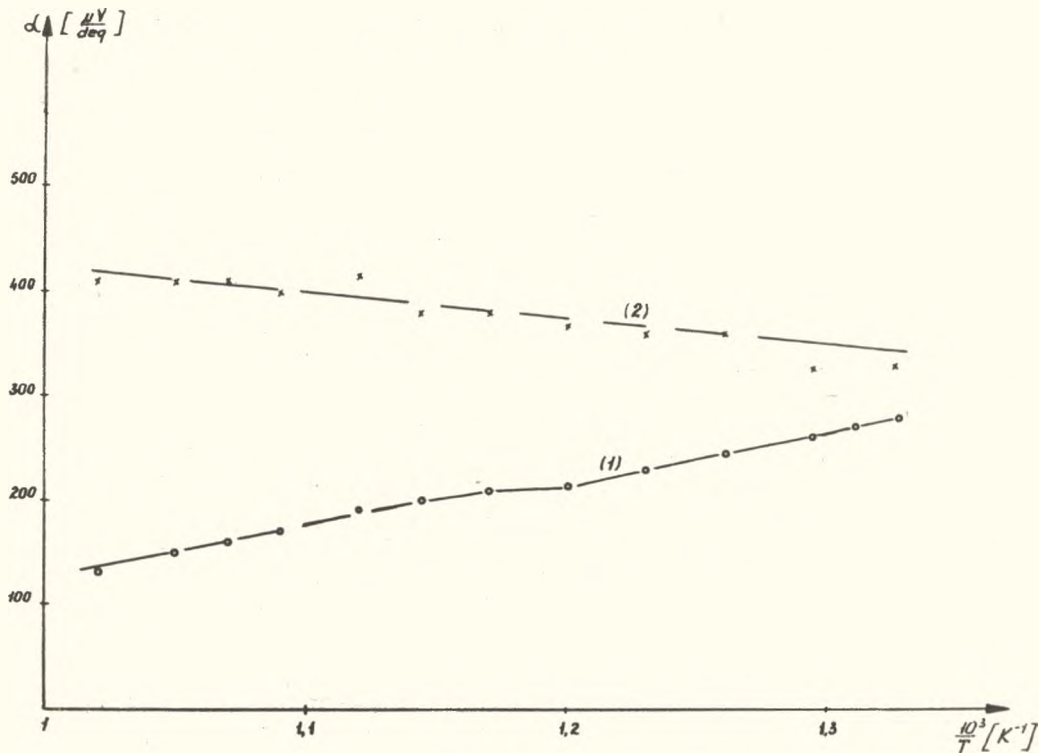
Rys. 2

Zależność  $E \propto E_s / \Delta T$  przy średniej temperaturze układu  
 $T_{sr} = 580^\circ\text{C}$

Krzywa 1 - dla  $\text{NaNbO}_3$ ; Krzywa 2 - dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$

nym zakresie temperatur występuje przewodnictwo typu "n", dla  $\text{NaNbO}_3$  i "p" dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$ . W badanym zakresie temperatur obserwujemy dla czystego  $\text{NaNbO}_3$  zmniejszenie wartości współczynnika Seebecka z temperaturą /rys. 3 krzywa 1/. Natomiast dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$  wartość  $\alpha$  rośnie z temperaturą /rys.3 krzywa 2/. Widzimy, że w obu przypadkach zależność  $\alpha = \alpha / T$  jest liniową, możemy ją więc zapisać równaniem

$$\alpha = a \frac{1}{T} + b \quad (3)$$



Rys. 3

Wykres zależności  $\alpha = \alpha / \frac{1}{T} /$

Krzywa 1 - dla  $\text{NaNbO}_3$ ; Krzywa 2 - dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol } \text{La}_2\text{O}_3$

gdzie:

a - współczynnik nachylenia prostej

b - wartość  $\alpha$  dla  $T_{\text{gr}} \rightarrow \infty$

Wyznaczone wartości a i b odpowiednio wynoszą:

dla  $\text{NaNbO}_3$     a = 0,5V,    b =  $-0,375 \frac{\text{mV}}{\text{deg}}$

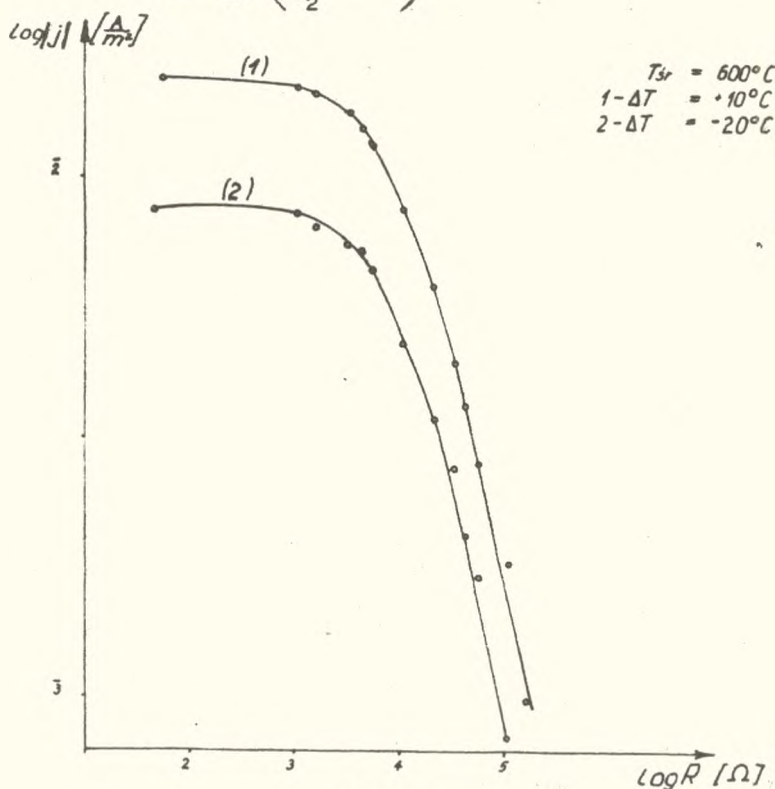
dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol } \text{La}_2\text{O}_3$     a = -0,23V,    b =  $0,65 \frac{\text{mV}}{\text{deg}}$

Pomiar przewodnictwa kryształów ferroelektrycznych można przeprowadzić różnymi metodami [10]. Jeden ze sposobów wyznaczania przewodnictwa oparty jest na wykorzystaniu danych termoelektrycznych [11]. Metoda ta polega na pomiarze prądu termodyfuzyjnego w obwodzie przy różnych wartościach oporu zewnętrznego. Opór ten zmieniano w granicach od 100  $\Omega$  do 25 k $\Omega$ .

Na rys. 4 przedstawiono przykłady zmian prądu termodyfuzyjnego od oporu zewnętrznego w formie zależności  $\log |j| = j / \log R$ . Zmiana oporu zewnętrznego w zakresie małych jego wartości nie wywołuje widocznych zmian natężenia prądu termodyfuzyjnego. Natomiast dalsze zwiększenie oporu powoduje gwałtowny spadek natężenia prądu. Podobne jak na rys. 4 przebiegi obserwuje się dla różnych temperatur średnich i różnych gradientów temperatur.

W celu wyznaczenia przewodnictwa wystarczy dokonać pomiaru prądu termodyfuzyjnego przy dwu różnych wartościach oporu dla których mierzone prądy dostatecznie się różnią. Jeżeli przyjmiemy, że jeden z tych oporów jest bardzo mały  $/R \rightarrow 0/$  wówczas wartość przewodnictwa możemy wyznaczyć ze wzoru

$$\sigma = \frac{d}{R_s} \left( \frac{j_1}{j_2} - 1 \right) \quad (4)$$



Rys. 4

Wykres zależności  $\text{Log } |j| = j / \log R$   
dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$  przy średniej temp.  $600^{\circ}\text{C}$   
Krzywa 1 - dla  $T = +10^{\circ}\text{C}$ ; Krzywa 2 - dla  $T = 20^{\circ}\text{C}$

gdzie:

$d$  - grubość próbki

$s$  - powierzchnia

$J_1$  - natężenie prądu termodyfuzyjnego przy  $R \rightarrow 0$

$J_2$  - natężenie prądu termodyfuzyjnego przy  $R \neq 0$

Wartości przewodnictwa wyznaczone tą metodą pokrywają się z wartościami przewodnictwa wyznaczonego przez autora z charakterystyk prądowo-napięciowych z obszaru, gdzie jest spełnione prawo Ohma.

Na rys. 5 przedstawiono zależność  $\ln \sigma = \alpha \left( \frac{1}{T} \right)$ . Odcinki prostych na rys. 5 wskazują na to, że przewodnictwo elektryczne zmienia się z temperaturą wg wzoru

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\psi}{kT}} \quad (5)$$

gdzie:

$\sigma$  = wartość przewodnictwa w danej  $T_{\text{śr}}$

$\sigma_0$  = wartość przewodnictwa przy  $T_{\text{śr}} \rightarrow \infty$

$\psi$  = energia aktywacji nośników prądu

$k$  = stała Boltzmana

Wyznaczone wartości energii aktywacji dla czystego  $\text{NaNbO}_3$  i domieszkowanego tlenkiem lantanu wynoszą odpowiednio:

$$\text{NaNbO}_3 \quad \text{dla } T > 480^\circ\text{C} \quad \psi = 1,24\text{eV}$$

$$\text{dla } T < 480^\circ\text{C} \quad \psi = 0,84\text{eV}$$

$$\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3 \quad \text{dla } T > 480^\circ\text{C} \quad \psi = 1,08\text{eV}$$

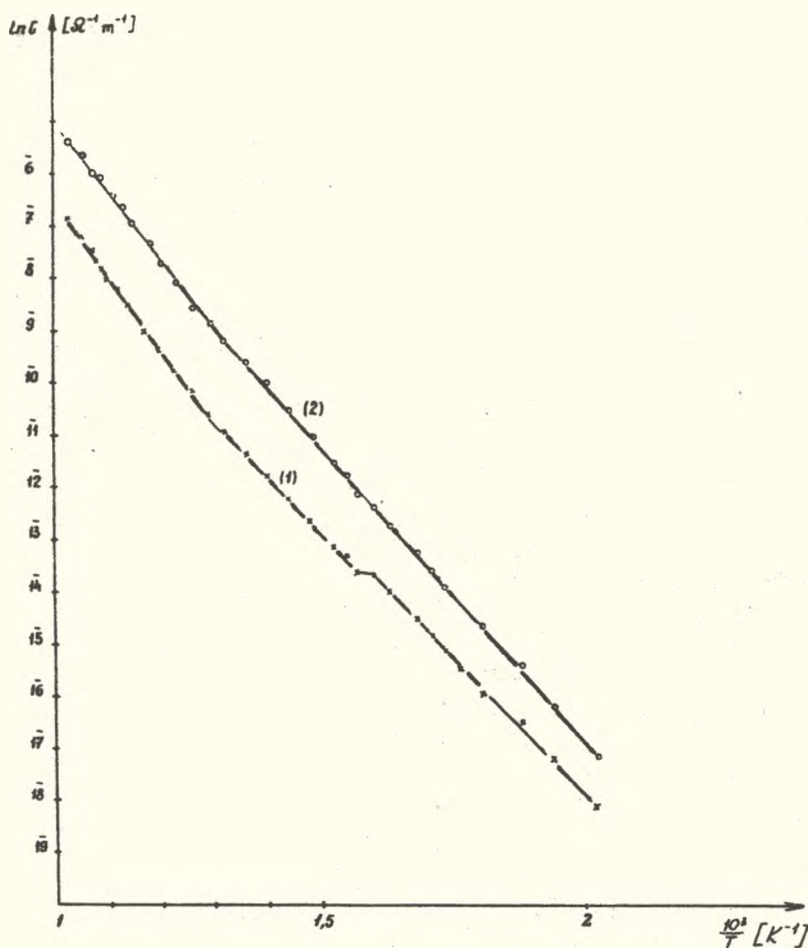
$$\text{dla } T < 480^\circ\text{C} \quad \psi = 0,97\text{eV}$$

Ponadto dla czystego  $\text{NaNbO}_3$  w temperaturze  $360^\circ\text{C}$  widzimy pewną zmianę  $\sigma$  lecz bez widocznej zmiany energii aktywacji. Temperatura ta stanowi punkt przejścia z fazy antyferroelektrycznej do paraelektrycznej.

Z pomiarów przenikalności elektrycznej stwierdzono, że w procesie grzania max  $\epsilon$  dla  $\text{NaNbO}_3$  występuje w temperaturze  $390^\circ\text{C}$ , natomiast w chłodzeniu w temperaturze  $345^\circ\text{C}$ . Zaobserwowana zmiana wartości  $\sigma$  występuje wewnątrz zakresu wyznaczonego przez te temperatury. Dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$  max  $\epsilon$  w procesie grzania występuje w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  natomiast w procesie chłodzenia w temperaturze  $325^\circ\text{C}$ .

## D Y S K U S J A

Na podstawie uzyskanych wyników doświadczalnych możemy stwierdzić, że współczynnik Seebecka jak i  $\ln \sigma$  zależą liniowo od  $\frac{1}{T}$ . W przedsta-



Rys. 5

Wykres zależności  $\ln \sigma = \sigma / \frac{1}{T} /$

Krzywa 1 - dla  $\text{NaNbO}_3$ ; Krzywa 2 - dla  $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol } \text{La}_2\text{O}_3$

wionych wynikach dotyczących czystego  $\text{NaNbO}_3$  i domieszkowanego tlenkiem lantanu większościami nośnikami są dziury.

Na podstawie zaobserwowanych różnic zależności  $\alpha(\frac{1}{T})$  /rys. 3/ można wnioskować, że w badanych materiałach mamy do czynienia z przewodnictwem mieszanym, jednakże w próbkach domieszkowanych nośniki mniejszościowe odgrywają mniejszą rolę w porównaniu z czystym  $\text{NaNbO}_3$ . Domieszka  $\text{La}_2\text{O}_3$  obok wzrostu  $\alpha$  i  $\sigma$  w całym zakresie temperatur spowodowała zmianę charakteru zależności temperaturowej współczynnika Seebecka. Na rys. 3 wi-



dzimy bowiem, że dla czystego  $\text{NaNbO}_3$  /krzywa 1/  $\alpha$  maleje ze wzrostem temperatury, podczas gdy próbka zawierająca domieszkę  $\text{La}_2\text{O}_3$  wskazuje nieznaczny wzrost  $\alpha$  z temperaturą.

W przypadku najogólniejszym, gdy występuje przewodnictwo elektro-nowo-dziurowe wartość przewodnictwa elektrycznego możemy zapisać wzorem:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (6)$$

gdzie  $n$  i  $p$  oznaczają koncentrację nośników odpowiednio ujemnych i dodatnich, a  $\mu_n$  i  $\mu_p$  odpowiadające im ruchliwości. Współczynnik Seebecka dla tego przypadku określony jest wzorem:

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (7)$$

Zmniejszanie siły termoelektrycznej w półprzewodniku mającym przewodnictwo mieszane tłumaczy się tym, że kierunki pola termoelektrycznego elektronów i dziur są przeciwne i dlatego osłabiają się wzajemnie. Taki przypadek obserwujemy w czystym  $\text{NaNbO}_3$ .

Ze wzrostem temperatury zwiększa się wartość przewodnictwa elektrycznego. Efekt ten jest spowodowany rosnącą generacją nośników z pasma podstawowego lub poziomów lokalnych.

Wprowadzenie domieszki  $\text{La}_2\text{O}_3$  spowodowało w danej temperaturze wzrost przewodnictwa elektrycznego w porównaniu z czystym  $\text{NaNbO}_3$  nie wywołując zmniejszenia  $\alpha$ . Równoczesny wzrost tych dwóch wielkości można wytłumaczyć pojawieniem się dodatkowych nośników większościowych. Dla takiego przypadku przewodnictwo można zapisać wzorem:

$$\sigma' = n_1 \mu_n e + (p_1 + p_2) \mu_p e \quad (8)$$

Obserwowane zmiany  $\sigma$  i  $\alpha$  w niobianie sodu pod wpływem wprowadzenia domieszek  $\text{La}_2\text{O}_3$  można więc jakościowo wyjaśnić pojawieniem się dodatkowego poziomu akceptorowego w paśmie wzbronionym.

Autor pragnie złożyć serdeczne podziękowanie Prof. dr hab. Janowi Hańderkowi za pomoc i cenne rady w czasie wykonywania tej pracy.

#### L I T E R A T U R A

- [1] B. Matthias, J. Remeika, Phys Rev 82, 727, 1951.
- [2] B. Vousden Acta Cryst. 4, 545, 1951.
- [3] E. A. Wood Acta Cryst. 4, 353, 1951.

- [4] G. Shirane, R. Pepinsky Phys Rev 96, 581, 1954.
- [5] L. E. Cross B. J. Nicholson Philos Mag. 46, 453, 1955.
- [6] M. H. Francombe Acta Cryst. 256, 9, 1956.
- [7] S. P. Sol'vev Yu. N. Veneutsev G. S. Zhdanov Kristallografiya 6, 218, 1961.
- [8] V. J. Tennery J. Am. Ceram. soc. 48, 537, 1965.
- [9] Saburi O J. Phys. Soc Japan 14, 9, 1959.
- [10] W. M. Guriewicz - Elektrowodnost Senietoelektrikow, Moskwa 1969.
- [11] J. Hańderek, T. Piech, J. Dudek, Phys Stat. sol 5,237, 1971.
- [12] P. Gerthsen, R. Groth, K. H. Hardtl Phys Stat. sol. 11,303,1965.

Cz. Kuś

Institute of Physics, Silesian University, Katowice

#### THERMO-ELECTRIC PHENOMENA IN THE SYSTEM Pb-NaNbO<sub>3</sub>-Pt

Temperature changes of the electrical conductivity and of the Seebeck coefficient for the ceramics NaNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> + 0.2% mol La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been investigated.

The obtained results have been used to define the type of conductivity and to determine the activation energy of the charge carriers.

Ч. Кузь

Институт Физики Силезского университета в Катовицах

#### Термоэлектрические явления в системе

Исследованы температурные изменения электропроводности и коэффициента Зеебека для керамики NaNbO<sub>3</sub> и NaNbO<sub>3</sub> + 0,2% моль La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Полученные результаты были использованы для определения типа электропроводности, а также энергии активации носителей заряда.