

211489L/1

Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii

Politechniki Wrocławskiej

Do użytku wewnętrznego

Na prawach rękopisu

Raport I-7/PRE-15/79

**Wykorzystanie efekty termoelektrycz-
nej do oceny zjawisk starzeniowych
w radioceramice**

Ryszard Kacprzyk

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. inż. Ludwik Badian

**Słowa kluczowe: przewodnictwo elektryczne, radioceramika,
starzenie**

Wrocław - 1979

79071208025

Tę drogą składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Ludwikowi Badianowi za podjęcie trudu kierowania moją pracą, wyrozumiałość oraz za wiele cennych rad i wskazówek pomocnych przy jej wykonywaniu.

Wrocław 1979

Ryszard Kacprzyk

S p i s t r e ś c i

	Strona
1. CHARAKTERYSTYKA PRACY	4
1.1. Wstęp	4
1.2. Cel, temat i zakres pracy	5
1.3. Teza rozprawy	7
2. NATURA SIŁY TERMoeLEKTRYCZNEJ	7
2.1. Pojęcia podstawowe	7
2.2. Elementy teorii siły termoelektrycznej	12
2.3. Siła termoelektryczna przy przewodnictwie jono- wym	23
2.4. Siła termoelektryczna dla przewodnictwa miesza- nego	27
3. STANOWISKO POMIAROWE I METODYKA POMIARU	27
3.1. Specyfika pomiaru siły termoelektrycznej	27
3.2. Stan zaawansowania problemu wg danych litera- turowych	28
3.3. Stanowiska pomiarowe opracowane w IPEiE	31
3.4. Czynniki zakłócające pomiary siły termoelektrycz- nej i gradientu temperatury na próbce	60
3.4.1. Wpływ stałej czasu elektrometru	60
3.4.2. Wpływ pełzania zera elektrometru	61
3.4.3. Wpływ czasowych i temperaturowych zmian napię- cia resztkowego	68
3.4.4. Wpływ efektu piezoelektrycznego	74
3.4.5. Wpływ efektu piroelektrycznego	75
3.4.6. Wpływ efektu Benedicks'a	75
3.4.7. Wpływ innych napięć zakłócających	76
3.4.8. Czynniki wpływające na zmniejszenie dokładnoś-	

ci pomiaru gradientu temperatury na próbce .	77
3.4.9. Wpływ okresowego zwierania próbek	83
3.4.10. Wpływ niejednorodności próbki	85
3.5. Dobór warunków pomiaru i technika pomiaru	88
3.5.1. Przygotowanie próbki	88
3.5.2. Wyznaczenie optymalnego gradientu temperatu- ry	91
3.5.3. Likwidacja napięć zakłócających	92
4. WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA	107
4.1. Zakres badań	107
4.2. Układ badań i metody ich interpretowania	107
4.3. Badania ceramiki rutowej	112
4.3.1. Wstęp	112
4.3.2. Tworzywo N750E80	113
4.3.3. Badanie innych tworzyw rutowych	121
4.4. Badania ceramiki opartej na tytanianie baru ..	125
4.4.1. Wstęp	125
4.4.2. Tworzywo E2000	126
4.4.3. Tworzywo E3000 - E150000	131
4.4.4. Podsumowanie spostrzeżeń dla tworzyw E2000 - E15000	142
4.5. Badanie ceramiki perowskitowej opartej na tyta- nianie wapnia	144
4.5.1. Rodzaje próbek	144
4.5.2. Wyniki badań tworzywa N1500	144
4.5.3. Wyniki badań dla tworzywa N750E130	151
4.6. Badanie napięcia resztkowego	159
4.7. Wpływ technologii przygotowania próbki	168
5. PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI	173

5.1. Wstęp	173
5.2. Stanowisko i technika pomiarowa	173
5.3. Badania siły termoelektrycznej	177
Dodatek 1.....	184
Dodatek 2	185
Bibliografia	188

1. CHARAKTERYSTYKA PRACY

1.1. Wstęp

Badania starzeniowe radioceramiki wskazują [1...5] na to, że przy starzeniu elektrotermicznym występują tam między innymi pewne zmiany w przewodnictwie elektrycznym. Zmiany te mogą pojawiać się zarówno w całej objętości próbki jak też tylko w jej częściach przyelektrodowych. Tworzące się w czasie starzenia defekty strukturalne mogą polegać między innymi na powiększaniu się koncentracji nośników /generacja defektów typu domieszek akceptorowych lub donorowych/, ale np. także na zmniejszeniu się ich ruchliwości /defekty typu pułapek/. W wypadku rosnącej z czasem starzenia koncentracji obydwu wspomnianych rodzajów defektów zmiany przewodności elektrycznej mogą wystąpić w obu kierunkach, a w szczególnych przypadkach /gdy wzrost koncentracji nośników zostaje skompensowany zmniejszeniem się ruchliwości/ wspomniane zmiany mogą być trudne do zauważenia. Z powyższego wynika, że dla dokładniejszej analizy zjawisk starzeniowych należałoby o ile możliwości osobno badać koncentrację oraz ruchliwość nośników ładunku w dielektryku. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy da się badać takie wielkości materiałowe, które albo zależą wyłącznie tylko od koncentracji lub tylko od ruchliwości, albo zależą od obu jednocześnie, ale w inny sposób niż konduktywność. Chodzi tu o uzyskanie drugiego równania algebraicznego niezależnego. Najczęściej stosuje się w takich przypadkach badanie efektu Halla [6]. O ile jednak dla typowych półprzewodników krystalicznych, w których zarówno koncentracja nośników ładunku jak i ich ruchliwość są znaczne, pomiary powyższego efektu nie nastroczą trudności, o tyle w przypadku dielektryków /zarówno organicznych jak i ceramicznych/ w więk-

szości przypadków pomiary takie napotykają znaczne trudności lub są wręcz niemożliwe [6 - 9]. W przypadku materiałów z przewodnictwem przeskokowym /hopping/ z samej specyfiki ruchu nośników ładunku wynika, że efekt Halla może być w nich nieobserwowalny [8]. Tym faktem można tłumaczyć ujemne rezultaty badań efektu Halla wykonywanych dla wielu materiałów tlenkowych w latach 50-tych.

Innym zjawiskiem, które może zastąpić badania efektu Halla, i znanym stosunkowo dawno jest efekt Seebeck'a. Zjawisko to, polegające na powstawaniu różnicy potencjałów między dwoma końcami próbki, utrzymywanymi w różnych temperaturach /tzw. siła termoelektryczna/, znalazło zastosowanie zarówno w nauce jak i technice. Powiązanie efektu Seebeck'a /określonego współczynnikiem Seebeck'a - α - [mV/K] ze strukturą materiału uzyskano w chwili obecnej dla większości znanych mechanizmów przewodnictwa [8, 10 - 31]. Z teorii zjawiska Seebeck'a wynika, że współczynnik materiałowy α zależy od takich wielkości charakterystycznych dla danego materiału jak koncentracja domieszek /defektów/, ich energia aktywacji, parametry rozpraszania i inne. Bardziej szczegółowe dane na ten temat są zawarte w pracach [27, 28, 32-34].

Poszukując nowych metod badania elektrycznych własności dielektryków wysunięto sugestię, że pomiary efektu Seebeck'a w wybranych rodzajach dielektryków mogą stanowić pożyteczne narzędzie dla bardziej szczegółowej analizy występujących w nich zjawisk starzeniowych.

1.2. Cel, temat i zakres pracy

Jak już wspomniano, przy wykorzystaniu zmian przewodności elektrycznej ^{do oceny zjawisk starzeniowych} dobrze by było uzupełnić je pomiarami drugiej

wielkości zależnej tylko od jednej zmiennej /koncentracji n bądź ruchliwości μ nośników/.

Celem niniejszej pracy było opanowanie metod pomiaru ^{siły} termoelektrycznej w radioceramice jako dodatkowego kryterium analizy starzeniowych zmian w jej przewodnictwie. Chodzi tu o wykorzystanie faktu, że siła ^{termoelektryczna} zależy praktycznie tylko od koncentracji nośników w materiale. Wybór dielektryków ceramicznych jako obiektu badań był podyktowany nie tylko względami techniczno-utilitytarnymi. Dielektryki ceramiczne mają wyraźnie większą konduktywność σ niż materiały organiczne. Konduktywność tę można jeszcze dodatkowo powiększyć przez wykonywanie badań w podwyższonych temperaturach. Jest to ważne z tego powodu, że przy pomiarach siły termoelektrycznej na obiektach o mniejszej rezystancji własnej w porównaniu z opornością wejściową miernika napięcia problemy metrologiczne wyraźnie się upraszczają. Z tak sformułowanych przesłanek wynikł temat pracy pt. „Wykorzystanie siły termoelektrycznej do oceny zjawisk starzeniowych w radioceramice”.

Wyróżniono tu następujące zakresy badań:

- opracowanie stanowiska pomiarowego do badania siły termoelektrycznej w podwyższonych temperaturach,
- opracowanie techniki pomiaru, ze zwróceniem szczególnej uwagi na różne wpływy zewnętrzne,
- wykonanie pomiarów siły termoelektrycznej na wybranych typach radioceramiki,
- wykorzystanie pomiarów siły termoelektrycznej wraz z innymi pomiarami pomocniczymi do oceny zjawisk starzeniowych w przebadanych materiałach.

1.3. Teza rozprawy

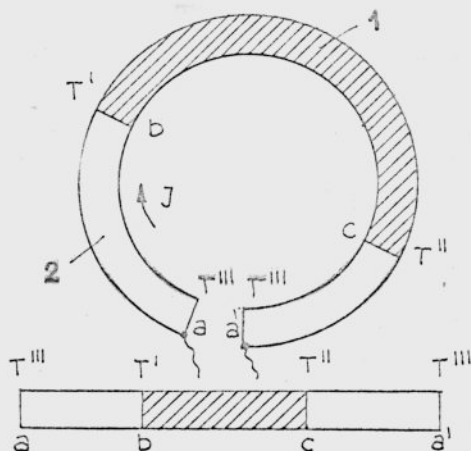
Wynikająca z założonego celu i potwierdzona wynikami badań teza rozprawy sprowadza się do następujących stwierdzeń:

1. W dielektrykach radioceramicznych można badać efekt siły termoelektrycznej i traktować go jako dodatkowe kryterium zjawisk starzeniowych występujących przy starzeniu elektrotermicznym.
2. Elektrotermiczne starzenie się radioceramiki uzewnętrznia się określonymi zmianami siły termoelektrycznej co pozwala na bardziej wnikliwą analizę mechanizmu zmian konduktywności dielektryku.
3. W wyniku przeprowadzonych badań okazało się rzeczą możliwą rozwiązanie szeregu problemów metrologicznych dotyczących zarówno metody i warunków pomiaru jak i konstrukcji samego przyrządu.

2. NATURA SIŁY TERMOELEKTRYCZNEJ

2.1. Pojęcia podstawowe

Przyjęta i stosowana w niniejszej pracy definicja siły termoelektrycznej, jak i zasada jej pomiaru jest oparta o schemat układu materiałowego jak na rys. 2.1.



RYŚ 2.1 ZASADA POWSTAWANIA SIŁY TERMOELEKTRYCZNEJ.

układ składa się z dwóch jednorodnych materiałów 1 i 2 połączonych w punktach b i c, które mają różne temperatury T' i T'' ($T'' > T'$). Materiał 2 jest rozcięty w punktach a - a', gdzie dolutowano styki dla bezprądowego pomiaru napięcia termoelektrycznego. Temperatury styków a i a' są jednakowe i równe T''' . Zgodnie z przyjętą konwencją pomiaru napięcie termoelektryczne $U_{2,1} = -U_{1,2}$ uznaje się za dodatnie, gdy styk mający temperaturę niższą jest dodatni. Doświadczenie pokazuje, że napięcie termoelektryczne $U_{2,1}$ /siła termoelektryczna/ jest rosnącą funkcją gradientu temperatury i w przedziale niewielkich gradientów temperatury $\Delta T = T'' - T'$ może być wyrażona zależnością liniową:

$$U_{2,1} = \alpha_{2,1} \cdot \Delta T \quad /2.1/$$

Jeśli zależność ta jest nieliniowa, wówczas $\alpha_{2,1} = f(\Delta T)$ i można zdefiniować

$$\alpha_{2,1} = \frac{\partial U_{2,1}}{\partial (\Delta T)} \quad /2.2/$$

Dla celów pomiarowych definicja ta sprowadza się do następującej relacji

$$\alpha_{2,1} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U_{2,1}}{\Delta T} \quad /2.3/$$

Wielkość $\alpha_{2,1}$ jest nazywana współczynnikiem Seebeck'a lub różnicową siłą termoelektryczną wyrażoną w $[V \cdot K^{-1}]$. Ponieważ w niniejszej pracy będzie się operować wyłącznie wielkością $\alpha_{2,1}$ /z wyjątkiem rozdziału 2.4 dotyczącego czynników zakłócających/ przyjęto dla niej umownie termin siła termoelektryczna /skrót STE/.

Na ogół siła termoelektryczna $\alpha_{2,1}$ jest $[10-14, 35-38]$ jeszcze funkcją średniej temperatury obu ciał /temperatura pomiaru $T = T'$ ponieważ $T'' \approx T'$ /i oczywiście zależy od ich włas-

ciwości. Mechanizm siły termoelektrycznej wiąże się z różnicą koncentracji nośników ładunku w miejscach o różnych temperaturach. Znane są jeszcze i inne zjawiska z tym związane jak efekt Peltiera i Thomsona.

Efekt Peltiera polega na tym, że przy przepływie prądu elektrycznego w układzie jak na rys. 2.1 pojawia się różnica temperatur na obu stykach. Dla prądu $J > 0$ płynącego w kierunku a-b-c-a' wystąpi ochłodzenie styku b oraz nagrzewanie się styku c. Powyższe zjawisko opisuje [35-38] równanie:

$$Q_{2,1} = -Q_{1,2} = \pi_{2,1} \cdot J \quad /2.4/$$

gdzie: $Q_{2,1}$; $Q_{1,2}$ - odpowiednio ilość ciepła pobierana z otoczenia przez styk b oraz oddawana do otoczenia przez styk c

$\pi_{2,1}$ - współczynnik Peltiera.

Zjawisko Thomsona polega na wydzielaniu /lub pochłanianiu/ ciepła w objętości materiału, w którym podczas przepływu prądu istnieje gradient temperatury dT/dx . Ciepło dQ_T pobierane z otoczenia na długości dx materiału jest proporcjonalne do prądu i gradientu temperatury

$$dQ_T = \tau_T \cdot J \cdot \frac{dT}{dx} \cdot dx \quad /2.5/$$

gdzie:

τ_T - współczynnik Thomsona.

Wszystkie wymienione wyżej współczynniki są [35-38] ze sobą związane zależnościami Thomsona

$$\alpha_{2,1} = \frac{\pi_{2,1}}{T} \quad /2.6/$$

$$\frac{d\alpha_{2,1}}{dT} = \frac{\tau_{T1} - \tau_{T2}}{T} \quad /2.7/$$

gdzie $\alpha_{2,1}$ - siła termoelektryczna dla układu mazaiałów 1 i 2 /rys. 2.1/

τ_{T1}, τ_{T2} - współczynniki Thomsona dla mazaiałów odpowiednio 1 i 2

Mierzona siła termoelektryczna i współczynnik Peltiera zgodnie z określeniem zależą od rodzaju obu mazaiałów. Zależność /2.7/ pozwala obliczyć siłę termoelektryczną w oparciu o indywidualne cechy każdego mazaiału z osobna. Uzyskuje się stąd:

$$\alpha_{2,1} = \int_0^T \frac{\tau_{T1}}{T} dT - \int_0^T \frac{\tau_{T2}}{T} dT \quad /2.8/$$

gdzie T - temperatura pomiaru

Jak widać z powyższego równania $\alpha_{2,1}$ jest sumą dwóch wyrazów, z których każdy odnosi się do jednego mazaiału. Wielkość

$$\alpha_1 = \int_0^T \frac{\tau_{T1}}{T} dT \quad /2.9/$$

określa się jako bezwzględną siłę termoelektryczną mazaiału 1. Jeżeli znane jest α_1 dla jednego mazaiału, wówczas bezwzględną wartość α_2 dla drugiego mazaiału można wyznaczyć drogą pomiaru $\alpha_{2,1}$

$$\alpha_{2,1} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad /2.10/$$

Wracając do układu mazaiałowego z rys. 2.1 różnica potencjałów ΔU występująca między elektrodami /wykonanymi z mazaiału 2/ jest [] sumą czterech składowych:

ΔU_{hom1} - homogennej składowej różnicy potencjału wynikłej z gradientu temperatury wzdłuż próbki /z mazaiału 1/,

ΔU_{hom2} - homogennej składowej różnicy potencjału wynikłej z różnicy temperatur wzdłuż przewodów łączących /wykonanych z mazaiału 2/ i elektrod

ΔU_{net} - heterogenicznej składowej różnicy potencjału, wynikłej z różnicy napięć kontaktowych na dwóch stykach /b i c/ posiadających różne temperatury,

ΔU_F - składowej fononowej, wynikłej z ukierunkowanego oddziaływania fononów na elektrony w półprzewodniku 1.

W tych warunkach dla $\alpha_{2,1}$ można napisać następujące wyrażenie:

$$\alpha_{2,1} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta U_{hom1}}{\Delta T} + \frac{\Delta U_{net}}{\Delta T} + \frac{\Delta U_{hom2}}{\Delta T} + \frac{\Delta U_F}{\Delta T} \quad /2.11/$$

Czwarty składnik po prawej stronie równania /2.11/ odgrywa znaczącą rolę [14,15] w zakresie niskich temperatur i to dla materiałów o wysokim stopniu uporządkowania, gdzie rozpraszanie fononów jest znikome. Dla materiałów o niskim stopniu uporządkowania oraz temperatur rzędu 300 K i wyższych czynnik fononowy można pominąć [14-16, 35]. Trzeci czynnik prawej strony r-nia /2.11/ będący bezwzględną siłą termoelektryczną materiału elektrod (α_2) jest również często pomijany. Związane jest to z faktem, że bezwzględna siła termoelektryczna metali jest co najmniej o rząd wielkości mniejsza niż dla półprzewodników. Jeśli jednak badany materiał /1/ wykazuje niską wartość własnej bezwzględnej siły termoelektrycznej, wartość jej winno się wyznaczać z uwzględnieniem siły termoelektrycznej α_2 /elektrod/. W takim przypadku elektrody należy wykonać z materiałów o dobrze znanym przebiegu $\alpha(T)$ jak np. Au czy Pt. Wartości bezwzględnej siły termoelektrycznej dla wielu metali przedstawiono w pracach [39-41]. W układzie jak na rys. 2.1, gdzie /1/ jest półprzewodnikiem /lub dielektrykiem/ a /2/ jest metalem można przyjąć, że w granicach dokładności pomiaru $\alpha_{2,1} \approx \alpha_1$. W obliczeniach dla półprzewodników przyjmuje się [], że materiał /2/ ma $\alpha = 0$, stąd

$$\alpha_{2,1} = \alpha_1 = \alpha, \text{ przy czym współczynnik } \alpha \text{ będzie zgodnie}$$

z wyrażeniem /2.11/ sumą dwóch składowych:

$$\alpha = \alpha_{\text{hom}} + \alpha_{\text{het}}$$

gdzie

$$\alpha_{\text{hom}} = \frac{\Delta U_{\text{hom}}}{\Delta T}$$

$$\alpha_{\text{het}} = \frac{\Delta U_{\text{het}}}{\Delta T}$$

2.2. Elementy teorii siły termoelektrycznej

Teoria siły termoelektrycznej została najszerszej rozwinięta dla półprzewodników elektronowych. Traktując dielektryk jako półprzewodnik o szerokiej strefie zabronionej, spróbowano wykorzystać narzędzia półprzewodnikowej teorii STE do interpretowania zjawisk również w dielektrykach. Stąd powstała celowość zreferowania stanu teorii STE w półprzewodnikach.

Jeżeli w jednorodnym półprzewodniku istnieje rozkład temperatury, wówczas średnia energia nośników ładunku oraz ich koncentracja będą większe w miejscu o wyższej temperaturze. Gradient temperatury w jednorodnym półprzewodniku prowadzi zatem do powstania gradientu energii nośników ładunku oraz ich koncentracji. W końcowym efekcie muszą powstać prądy dyfuzyjne. Prąd dyfuzyjny prowadzi do powstania pola elektrycznego /na skutek rozdzielenia ładunku/ wymuszającego z kolei przepływ prądu unoszenia kompensującego prąd dyfuzyjny.

Hipotetyczny prąd całkowity /suma dyfuzyjnego i unoszenia/ można wyznaczyć w oparciu o rozwiązanie kinetycznego równania Boltzmana dla przypadku słabych wymuszeń zewnętrznych [24, 36 - 38] .

W przypadku półprzewodnika niezdegenerowanego gęstość prądu całkowitego /dla składowej elektronowej i dziurowej/ określa [36-38]

wzór:

$$j = n \cdot \mu_n \left\{ \text{grad}(K - e \cdot U) + \left[k \left(\frac{5}{2} - s \right) - \frac{K}{T} \right] \text{grad} T \right\} + \\ + p \cdot \mu_p \left\{ \text{grad}(K - eU) - \left[k \left(\frac{5}{2} - s \right) + \frac{K + W_g}{T} \right] \text{grad} T \right\}$$

/2.13/

gdzie:

- j - gęstość prądu całkowitego
- n, p - koncentracje odpowiednio elektronów i dziur,
- μ_n, μ_p - ruchliwość odpowiednio elektronów i dziur,
- K - potencjał chemiczny
- U - potencjał elektrostatyczny,
- e - ładunek elektronu,
- k - stała Boltzmana,
- T - temperatura bezwzględna,
- W_g - szerokość pasma zabronionego

W powyższym równaniu przyjęto [36-38]^{ze}, czas relaksacji nośników τ zależy od energii W według wzoru $\tau = C_1 W^{-s}$ /gdzie C_1 jest stałą/ przy czym:

$s = -\frac{3}{2}$ - dla rozpraszania nośników na zjonizowanych domieszkach i elektronach,

$s = 0$ - dla rozpraszania na domieszkach neutralnych / nie zależy od energii nośnika/,

$s = \frac{1}{2}$ - dla rozpraszania na fononach akustycznych,

$s = \frac{1}{2} \div -\frac{3}{2}$ - dla rozpraszania na dyslokacjach i wakansjach.

Jeśli nośniki są rozpraszane zarówno np. przez fonony jak i na zjonizowanych domieszkach, wówczas czas relaksacji τ nie będzie się wyrażał wyżej wspomnianym wzorem $\tau = C_1 W^{-s}$, ale może mieć postać $\tau = C_1 \cdot W^{-\frac{1}{2}} / (1 + C_2 W^{-2})$. Wartości STE dla różnych wartości C_2 /określającej stosunek rozpraszania na drganiach sieci do rozpraszania na zjonizowanych domieszkach/

określono w pracy [13].

Siłę termoelektryczną można wyznaczyć z zależności /2.13/ podstawiając - dla stanu równowagi - $j = 0$. Korzystając z wzorów na koncentrację elektronów i dziur dla półprzewodnika niezdegenerowanego, siłę termoelektryczną /STE/ /zdefiniowaną jako gradient potencjału elektrochemicznego $\alpha = |\text{grad}(U - K/e)| / |\text{grad } T|$ / można [24, 35, 38] wyrazić wzorem:

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{1}{n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p} \left\{ n \cdot \mu_n \left[\left(\frac{5}{2} - s_n \right) + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] + \right. \\ \left. - p \cdot \mu_p \left[\left(\frac{5}{2} - s_p \right) + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3 p} \right] \right\} \quad /2.14/$$

gdzie:

s_n, s_p - wartości współczynnika s /r-nie 2.13/ odpowiednio dla elektronów i dziur,

m_n^*, m_p^* - masy efektywne odpowiednio elektronu i dziury /przyjęte jako skalarne/

h - stała Planck'a.

W przypadku półprzewodnika samoistnego, gdzie koncentracje elektronów i dziur określone są szerokością przerwy zabronionej, wyrażenie przyjmuje postać:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left\{ \left[\frac{W_g(0)}{2kT} + \frac{\gamma}{2k} + \frac{5}{2} - s \right] \frac{b-1}{b+1} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_p^*} \right\} \quad /2.15/$$

gdzie:

$b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$, a szerokość przerwy zabronionej

$$W_g = W_g(0) + \gamma \cdot T$$

Jeżeli przyjąć równość mas efektywnych oraz dopuścić - jako główne - rozpraszanie na fononach akustycznych $(s = \frac{1}{2})$

otrzymuje się:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[2 + \frac{W_g}{2kT} \right] \frac{b-1}{b+1} \quad /2.16/$$

Dla dominującego jednego rodzaju przewodnictwa - elektronowego bądź dziurowego wyrażenie /2.14/ przyjmuje odpowiednio postać:

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \left[A_n + \ln \frac{N_c}{n} \right] \quad /2.17/$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left[A_p + \ln \frac{N_v}{p} \right] \quad /2.18/$$

gdzie: $A_{n(p)} = \frac{5}{2} - S_{n(p)}$

N_c - efektywna gęstość stanów w pasmie przewodnictwa

$$N_c = 2(2\pi m_n^* kT)^{-\frac{3}{2}} \cdot h^{-3}$$

N_v - efektywna gęstość stanów w pasmie walencyjnym

$$N_v = 2(2\pi m_p^* kT)^{\frac{3}{2}} \cdot h^{-3}$$

Wielkości $\frac{N_c}{n}$ oraz $\frac{N_v}{p}$ są określone położeniem poziomu Fermiego względem - odpowiednio - dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego. Z tego powodu wyrażenia /2.17/ i /2.18/ można przedstawić w postaci:

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \left[A_n + \frac{W_c - W_F}{kT} \right] \quad /2.19/$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left[A_p + \frac{W_F - W_v}{kT} \right] \quad /2.20/$$

gdzie:

W_c - położenie dna pasma przewodnictwa,

W_v - położenie wierzchołka pasma walencyjnego,

W_F - poziom Fermiego.

W zakresie temperatur, w którym występuje niepełna jonizacja domieszki koncentracje nośników większościowych dla domieszkowania donorowego lub akceptorowego określają wyrażenia:

$$n = (2N_c N_D)^{\frac{1}{2}} \exp - (W_c - W_D) / kT \quad /2.21/$$

$$p = (2N_v N_A)^{\frac{1}{2}} \exp - (W_A - W_v) / kT \quad /2.22/$$

gdzie:

N_A, N_D - odpowiednio koncentracje domieszki
akceptorowej i donorowej

W_A, W_D - położenie poziomu domieszki odpowiednio
akceptorowej i donorowej.

Korzystając z wyrażeń /2.21/ /2.22/ oraz /2.14/ lub /2.17/
i /2.18/ można wyrazić temperaturowy przebieg α we wspo-
mnianym zakresie temperatur za pomocą wyrażeń:

$$\alpha_n = - \frac{k}{e} \left[A_n + \frac{1}{2} \ln \frac{N_c}{2N_D} + \frac{W_c - W_D}{2kT} \right] \quad /2.23/$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left[A_p + \frac{1}{2} \ln \frac{N_v}{2N_A} + \frac{W_A - W_v}{2kT} \right] \quad /2.24/$$

W zakresie pełnej jonizacji domieszki tzn. gdy poziom W_F
znajduje się między W_D a środkiem pasma zabronionego, wyra-
żenia /2.17/ i /2.18/ sprowadzają się do postaci: [12, 15]

$$\alpha = - \frac{k}{e} \cdot \frac{3}{2} \ln T + \text{const.} \quad /2.25/$$

Powyższe rozważania dotyczyły półprzewodników bądź dielektry-
ków, w których za przewodnictwo odpowiadały nośniki porusza-
jące się w pasmach przewodnictwa lub walencyjnym. W przypad-
ku, gdy przewodnictwo określone jest nośnikami o energiach
bliskich poziomowi Fermiego wartość współczynnika α może być
określona wyrażeniem: [12]

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{d \ln G(W)}{dW} \right]_{W=W_F} \quad /2.26/$$

gdzie: $G(W)$ - przewodność, za którą odpowiadają elek-
trony o energiach w przedziale W do $W+dW$

Powyższe wyrażenie jest słuszne zarówno dla zwykłego przewodnictwa elektronowego /półprzewodniki zdegenerowane/ jak i dla przewodnictwa przeskokowego. Dla w pełni zdegenerowanego półprzewodnika domieszkowego powyższa zależność przyjmuje [38] postacie:

$$\alpha_n = -\frac{\pi^2 k}{e} \left(\frac{kT}{W_F - W_C} \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} s_n \right) \quad /2.27/$$

$$\alpha_p = \frac{\pi^2 k}{e} \left(\frac{kT}{W_V - W_F} \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} s_p \right) \quad /2.28/$$

odpowiednio dla przewodnictwa elektronowego i dziurowego.

W wielu materiałach silnie zdefektowanych czy amorficznych przewodnictwo elektryczne może powstawać na skutek ruchu nośników po stanach zlokalizowanych. Jeżeli za przewodnictwo odpowiadają elektrony przeskakujące po stanach zlokalizowanych w pobliżu dna pasma przewodnictwa, lub dziury w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego wartość STE określają odpowiednio wyrażenia: [12]

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \left(\frac{W_a - W_F}{kT} + A_n \right) \Big|_{W_a - W_F \ll kT} \quad /2.29/$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left(\frac{W_F - W_b}{kT} + A_p \right) \Big|_{W_F - W_b \ll kT} \quad /2.30/$$

gdzie: W_a - dno pasma stanów zlokalizowanych, położonego poniżej pasma przewodnictwa,
 W_b - wierzchołek pasma stanów zlokalizowanych położonego powyżej pasma walencyjnego.

Jak już wspomniano, dla półprzewodników krystalicznych wartości współczynników A_n i A_p wahają się w granicach 2-4. Dla półprzewodników amorficznych, w których występuje przewodnictwo przeskokowe wartość współczynników A_n i A_p jest rzędu 1, ale może być również znacznie mniejsza [12]. Małą

wartość współczynnika A wiąże się [8, 12] z małą średnią energią kinetyczną nośnika /długi czas przebywania nośnika w stanie zlokalizowanym/. Znając liczbę stanów zlokalizowanych w 1 [cm³] /np. liczbę jonów, po których przeskakują nośniki/ zależność /2.29/ można [8, 10, 11] przedstawić w postaci:

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \ln \frac{N}{n} \quad /2.31/$$

gdzie: N - liczba stanów zlokalizowanych w 1 [cm³].

W powyższej zależności, zwanej wzorem Morin'a przyjęto $A=0$.

W przypadku domieszkowanych tlenków metali wielowartościowych /półprzewodniki o kontrolowanej wartościowości/, w których nośnik przeskakuje między stanami zlokalizowanymi w pobliżu jonów /np. dla $Fe_2O_3:TiO_2$ między jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} /, liczbę stanów zlokalizowanych N można wyliczyć z zależności: [8]

$$N = N_0 - 2N_d \quad /2.32/$$

gdzie: N_0 - liczba jonów podstawowych w 1 [cm³]
/np. Fe^{3+} , dla tlenku Fe_2O_3 /

N_d - liczba jonów domieszki podstawiona w miejsce jonów N_0 , którą sama nie bierze udziału w przewodnictwie, ale zmienia wartościowość jonów sieci podstawowej /np. jony Ti^{4+} w Fe_2O_3 /

Korzystając ze statystyki elektronów dla wyżej wymienionych tlenków i wyrażając n jako funkcję N oraz W_d /gdzie W_d jest energią jonizacji domieszki/, wyrażenie /2.31/ można przedstawić w następującej postaci:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{N_0 - 2N_d}{N_d} + \frac{W_d}{kT} \right) \quad /2.33/$$

Jeżeli stany zlokalizowane położone są w najbliższym sąsiedztwie poziomu Fermiego, wartość współczynnika α można wyznaczyć korzystając z wyrażenia /2.26/. Ponieważ dla przewodnictwa przeskokowego [12] :

$$G(W) = G_0(W) \exp(-W_H/kT) \quad /2.34/$$

gdzie:

$$G_0(W) = G(W)|_{T=0}$$

W_H - energia aktywacji ruchliwości

z równania /2.26/ otrzymuje się:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k}{3 e} \left[kT \frac{d \ln G_0(W)}{dW} - \frac{dW_H}{dW} \right]_{W=W_F} \quad /2.35/$$

Wyrażenia /2.26/ do /2.28/ oraz /2.35/ wskazują, że w przypadku zwykłego przewodnictwa elektronowego /dla półprzewodnika zdegenerowanego/ zależność $\alpha(T)$ jest typu $\alpha = C_3 \cdot T$, natomiast dla przewodnictwa przeskokowego po stanach położonych w pobliżu poziomu Fermiego $\alpha = C_4 + C_5 T$, gdzie $C_3 \div C_5$ są stałymi.

Jeżeli za przewodnictwo odpowiadają polarony poruszające się w pasmach przewodnictwa lub walencyjnym, albo po stanach zlokalizowanych, wartość współczynnika α będzie nadal określona wyrażeniami /2.17/, /2.18/ czy /2.31/, przy czym należy [17] uwzględnić dodatkowy czynnik zależny od temperatury, wynikający z silnej zależności masy efektywnej polaronu od temperatury.

Cytowane wyżej wyrażenia charakteryzują temperaturowe zależności całkowitych współczynników Seebeck'a $\alpha = \alpha_{het} + \alpha_{hom}$ wyprowadzanych przy założeniu, że temperaturowa zależność kontaktowej różnicy potencjału /odpowiedzialna za α_{het} / jest

całkowicie określona temperaturową zależnością położenia poziomu Fermiego w półprzewodniku [14].

Z przytoczonych wyrażeń wynika, że w przypadku występowania przewodnictwa elektronowego badania wartości siły termoelektrycznej oraz jej przebiegu w funkcji temperatury pozwalają określić /same oraz łącznie z innymi pomiarami/ wszystkie podstawowe parametry nośników oraz wnioskować o mechanizmie przewodnictwa. Do najbardziej typowych zastosowań siły termoelektrycznej należą:

- wyznaczanie znaku nośników podstawowych, $\alpha > 0$ typ p /dodatni potencjał elektrody o niższej temperaturze/, $\alpha < 0$ typ n,
- wyznaczanie stosunku ruchliwości w obszarze przewodnictwa samoistnego [42] . Korzysta się tu z zależności /2.16/,

stąd:

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{\frac{W_g(0)}{2} - \frac{e \cdot \Delta\alpha}{\Delta(1000/T)}}{\frac{W_g(0)}{2} + \frac{e \cdot \Delta\alpha}{\Delta(1000/T)}} \quad /2.36/$$

gdzie:

$\Delta\alpha$ - różnica wartości współczynnika α odpowiadająca przyrostowi $\Delta(1000/T)$ na wykresie $\alpha(1000/T)$

- wyznaczenie energii aktywacji nośników. W przypadku przewodnictwa samoistnego /wyrażenia 2.15, 2.16/ szerokość pasma zabronionego można wyznaczyć z zależności

$$W_g(0) \approx -2e \frac{\Delta\alpha}{\Delta(1000/T)} \quad /2.37/$$

przy założeniu, że $b \ll 1$ lub $b \gg 1$.

Dla porównywalnych wartości ruchliwości nośników wyznaczona w powyższy sposób wartość szerokości

wartość szerokości pasma $W_g(0)$ będzie znacznie mniejsza od rzeczywistej. W podobny sposób /zależności 2.23, 2.24, 2.33/ można wyznaczyć energię aktywacji domieszki w zakresie jej niepełnej jonizacji,

- wyznaczanie masy efektywnej [35, 43-45].

Niezbędną jest tu znajomość koncentracji nośników /określona np. z pomiarów stałej Halla/. Znając koncentrację nośników oraz wartość STE można korzystając z zależności /2.17/ i /2.18/ wyznaczyć gęstość stanów w odpowiednim paśmie i dalej masę efektywną,

- wyznaczanie koncentracji nośników.

Korzysta się tu z zależności /2.17/ i /2.18/ oraz /2.31/, przy czym niezbędna jest znajomość odpowiedniej gęstości stanów,

- wyznaczanie parametru rozpraszania A oraz temperaturowej zależności szerokości pasma zabronionego γ .

Korzystając np. z zależności /2.19/ i /2.20/ można z wykresu $\alpha \cdot e \cdot T$ jako funkcji T wyznaczyć parametr A /a ściślej $A + \gamma/2k$ / jako nachylenie otrzymanej prostej [7]. Z tego samego wykresu można wyznaczyć [12, 46] wartość energii aktywacji nośników przez ekstrapolację odpowiedniej prostej do $T = 0$. Jeżeli nośniki posiadają niską wartość energii kinetycznej /mała wartość współczynnika A - np. przewodnictwo przeskokowe/ to wyznaczone nachylenie będzie praktycznie okreś-

łało współczynnik γ . Weryfikację wyników /jeśli chodzi o γ / można tu przeprowadzić w oparciu o badania temperaturowej zależności progu absorpcji promieniowania.

- wyznaczanie energii aktywacji ruchliwości.

Niezbędne są w tym przypadku osobne pomiary przewodności. W pierwszym przybliżeniu /bez uwzględnienia zależnych od temperatury członów przedeksponencjalnych zarówno w wyrażeniu na koncentrację nośników jak i ich ruchliwość/ energia aktywacji ruchliwości może być wyznaczona jako różnica energii aktywacji W_{σ} /wyznaczona z temperaturowej zależności przewodnictwa σ / i W_{α} /wyznaczonej z pomiarów α /. Dokładne wyznaczenie energii aktywacji ruchliwości przeprowadza się za pomocą metody Grevecosura i De Wita [47], w której wyznacza się ją z nachylenia prostej otrzymanej na wykresie o zmiennych

$$\left(\frac{e \cdot \alpha}{2,3k} + \lg \sigma - \frac{3}{2} \lg \frac{10^3}{T} \right) \text{ oraz } \left(\frac{10^3}{T} \right).$$

Przytoczone wyżej zależności wskazują, że temperaturowa zależność STE może sprowadzać się do następujących trzech typów funkcji temperatury:

$$\begin{aligned}\alpha &= C_6 + \frac{C_7}{T} \\ \alpha &= C_8 \ln T + C_9 \\ \alpha &= C_4 + C_5 \cdot T\end{aligned}$$

gdzie C_i - stałe,

odpowiednio dla zakresu termicznie aktywowanej koncentracji nośników, dla zakresu wysycenia domieszki oraz dla przewod-

nictwa określonego nośnikami o energiach bliskich poziomowi Fermiego. W pierwszym przypadku STE jest malejącą funkcją temperatury, w drugim - praktycznie stałą, w trzecim - rosnącą.

Z faktu znacznie większej różnicy między energiami nośników /biorących udział w przewodnictwie/ a poziomem Fermiego w pierwszych dwóch przypadkach w stosunku do trzeciego wynika, że wartość współczynnika α będzie dla nich znacznie większa. Badając zatem temperaturowe przebiegi $\alpha(T)$ można po ich kształcie sądzić o mechanizmie przewodnictwa. Podobnie, wspomniane wyżej porównanie energii aktywacji W_{σ} i W_{α} mogą świadczyć /przy wykluczeniu przewodnictwa samoistnego/ o występowaniu przewodnictwa z aktywowaną ruchliwością. Poza tym występowanie znacznych zmian siły termoelektrycznej w obszarach przejściowych /np. przy przejściu z przewodnictwa domieszkowego do samoistnego/ [8, 16, 34] może bardzo ułatwić ich detekcję.

2.3. Siła termoelektryczna przy przewodnictwie jonowym.

Dielektryki charakteryzują się między innymi tym, że w przewodnictwie elektrycznym może występować /zwłaszcza w zakresie wyższych temperatur wyraźna składowa jonowa. Z tego względu należało w ramach referowanych badań zająć się osobno problemem siły termoelektrycznej związanej z jonową składową przewodnictwa. Odnośne zależności można tu wyprowadzić badając stan równowagi jaki się w danym ośrodku wytworzy między prądami jonowymi rozumianymi w sensie ruchu defektów Frenkel'a [18]. Gęstość prądów odpowiednio jonów międzywęzłowych oraz wakancji określają [18] równania:

$$j_i = D_i \left(-\frac{\partial n_i}{\partial x} + \frac{q}{kT} n_i \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{Q_i}{kT^2} n_i \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad /2.38/$$

$$j_v = D_v \left(-\frac{\partial n_v}{\partial x} - \frac{q}{kT} n_v \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{Q_v}{kT^2} n_v \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad /2.39/$$

gdzie: D - stała dyfuzyjna nośnika ładunku

n - koncentracja nośników ładunku

Q - energia transportowania przez nośnik

q - ładunek nośnika

i, v - indeksy odpowiednio jonu międzywęzłowego oraz wakansji.

W powyższym przypadku założono, że za przewodnictwo elektryczne odpowiada wyłącznie ruch defektów Frenkel'a powstających na skutek termicznej aktywacji badanego stechiometrycznego związku. W warunkach równowagi termodynamicznej sumaryczna gęstość prądu jest równa zero tzn. $j_i = j_v$. Równość gęstości prądów przy różnych współczynnikach dyfuzji jest utrzymywana dzięki powstającemu w materiale gradientowi potencjału $\frac{\partial U}{\partial x}$. Właśnie ten gradient potencjału stanowi siłę termoelektryczną, a więc determinuje ^{składową} homogenne współczynnika α . Wyrażenie na α_{hom} otrzymuje się przez porównanie prądów /2.38/ i /2.39/ przy wykorzystaniu warunku neutralności

$$n_i = n_v = N \exp(-G_F/kT) \quad /2.40/$$

gdzie: G_F - energia tworzenia defektu Frenkel'a,

N - koncentracja jonów w węzłach sieci równa koncentracji stanów międzywęzłowych.

Z powyższych wyrażeń można [18,19] uzyskać następującą relację

$$\text{dla } \alpha_{hom} \quad \alpha_{hom} = \frac{1}{qT} \left[\frac{D_i(Q_i + \frac{1}{2}H_F) - D_v(Q_v + \frac{1}{2}H_F)}{D_i + D_v} \right] \quad /2.41/$$

gdzie $H_F = G_F - T \left(\frac{\partial G_F}{\partial T} \right)_p$

Wprowadzając tzw. współczynniki transportu zdefiniowane jako

$$t_i = D_i / (D_i + D_v) \quad \text{oraz} \quad t_v = D_v / (D_i + D_v)$$

otrzymuje się

$$\alpha_{\text{hom}} = \frac{1}{qT} \left[t_i \left(Q_i + \frac{1}{2} H_F \right) - t_v \left(Q_v + \frac{1}{2} H_F \right) \right] \quad /2.42/$$

Z faktu możliwości pomiaru jedynie całkowitego współczynnika α wynika, iż należy określić również składową heterogenną. α_{het} jak już wcześniej wspomniano będzie określona różnicą potencjałów kontaktowych występujących w obecności gradientu temperatury, tzn.

$$\alpha_{\text{het}} = \frac{U_k(T) - U_k(T + \Delta T)}{\Delta T} \quad /2.43/$$

Potencjał kontaktowy U_k określa się przez porównanie potencjałów elektrochemicznych jonu na elektrodzie oraz w badanym związku. Zatem dalsze rozważania można prowadzić dla konkretnej struktury materiałów /elektroda - próbka - elektroda/ przy znajomości reakcji zachodzącej na elektrodach. W najogólniejszym przypadku składową heterogenną określa zależność: [18]

$$\alpha_{\text{het}} = - \frac{\Delta U_k}{\Delta T} = - \frac{1}{2q} \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial K_{o(j)}}{\partial T} \right]_p \quad /2.44/$$

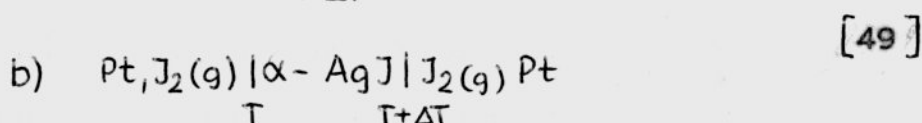
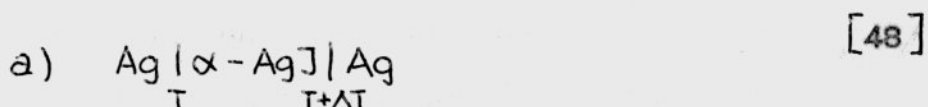
gdzie $K_{o(j)}$ - standardowy potencjał chemiczny elementu struktury rodzaju j .

Wyrażenie określające pełną siłę termoelektryczną otrzymuje się przez zeumowanie wyrażeń /2.42/ oraz /2.44/. Szczegółowe rozważania dotyczące określenia współczynnika α przedstawiono w pracy [18] dla układu $\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{Ag}$. Dla innych rodzajów ^{defektów} wyrażenia na STE otrzymuje się w sposób podobny.

Wzory określające α dla materiałów z przewodnictwem jonowym z defektami Schottky'ego oraz Schottky'ego i Finkel'a przedstawiono w pracach odpowiednio [20, 21]. Materiały z przewodnictwem jonowym mogą być domieszkowane podobnie jak półprzewodniki elektronowe. Rozważania dotyczące określenia współczynnika α oraz jego temperaturowej zależności prowadzi się zwykle dla

konkretnego układu materiałów /np. dla układu $\text{Ag}|\text{AgBr}:\text{CdBr}|\text{Ag}$ w pracy [18] /. Ogólne wyrażenie na całkowitą siłę termoelektryczną domieszkowanych związków typu AgX podali Lidiard i Howard [22] .

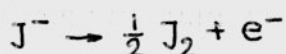
Charakterystyczną cechą siły termoelektrycznej przy przewodnictwie jonowym jest możliwość wystąpienia jej silnej zależności od rodzaju materiału elektrod /przeciwnie niż w przypadku przewodnictwa elektronowego/. Jako przykład mogą służyć pomiary przeprowadzone na $\alpha\text{-AgJ}$ w układach



gdzie $T+\Delta T > T$. W układzie /a/ elektroda chłodniejsza miała znak dodatni a w układzie /b/ ujemny. Zgodnie z umową odnośnie znaku współczynnik Seebeck'a określony w układzie /a/ jest dodatni a w /b/ ujemny, jakkolwiek w obu przypadkach badano ten sam materiał. Tak znaczna różnica wynika z różnych reakcji zachodzących na elektrodach w obu układach. I tak na chłodnej elektrodzie w układzie /a/ zachodzi reakcja:



podczas, gdy w układzie /b/:



Podobnie znaczny wpływ materiału elektrod na przebieg i wartość współczynnika α przedstawiono w pracy [21] na przykładzie CaF_2 z elektrodami C ; Pt ; Ag i Ca . Z powyższego wynika, że znaczną rolę odgrywa tu składowa heterogenna - /2.44/.

2.4. Siła termoelektryczna dla przewodnictwa mieszanego

W przypadku występowania w określonym zakresie temperatur kilku rodzajów przewodnictwa, wypadkową wartość całkowitego współczynnika Seebeck'a określa wzór: [8, 12, 38]

$$\alpha = \frac{\sum_i \sigma_i \alpha_i}{\sum_i \sigma_i} \quad /2.45/$$

gdzie: σ_i - porcjalne przewodnictwo, za które odpowiadają nośniki typu „i”,

α_i - porcjalna całkowita siła termoelektryczna dla nośników typu „i”

Należy zaznaczyć, że porcjalne wartości α_i i σ_i mogą tu dotyczyć różnych typów nośników dających określony wkład w ramach jednego mechanizmu przewodnictwa /np. zależność 2.14/ jak również różnych mechanizmów przewodnictwa. W pewnych przypadkach w wyrażeniu na całkowitą siłę termoelektryczną uwzględnia się wpływ innego mechanizmu przewodnictwa w odniesieniu do jednej ze składowych siły termoelektrycznej jak np. w pracy [23], gdzie dla KCl:K wpływ przewodnictwa elektronowego uwzględniono tylko w odniesieniu do α_{het} .

3. STANOWISKO POMIAROWE I METODYKA POMIARU

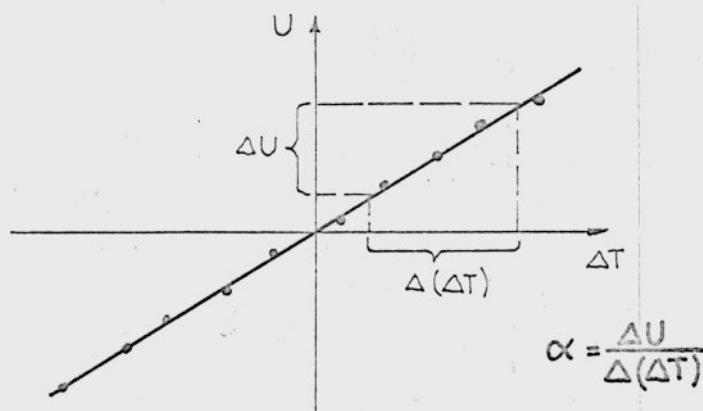
3.1. Specyfika pomiaru siły termoelektrycznej

Metodę pomiaru współczynnika α narzuca jego definicja /punkt 2.1/

$$U_{2,1} = \alpha \cdot \Delta T$$

sugerując, że trzeba w tym celu wyznaczyć charakterystykę

$U = U_{2,1} = f(\Delta T)$, aproksymować ją do linii prostej i z jej nachylenia określić α /rys. 3.1/



RYS. 3.1 ZASADA POMIARU SIŁY TERMoeLEKTRYCZNEJ.

W wielu przypadkach interesujący jest tylko znak siły termoelektrycznej /po którym można sądzić o typie nośników podstawowych/. Dla półprzewodników stosuje się w tym celu termosody [50, 51] .

Stanowisko pomiarowe do wyznaczania znaku i wartości współczynnika α dla dowolnego materiału powinno pozwalać na pomiar zadanej różnicy temperatur ΔT oraz powstającej różnicy potencjałów między dwoma końcami próbki. Oprócz tego trzeba mierzyć temperaturę jednego z końców próbki dla określenia średniej temperatury, przy której wyznacza się współczynnik α . Stanowisko powinno pozwalać na regulowanie zarówno różnicy temperatur na końcach próbki jak i jej średniej temperatury.

3.2. Stan zaawansowania problemu wg danych literaturowych

W literaturze naukowej poświęconej badaniu siły termoelektrycznej można znaleźć stosunkowo wiele danych nt konstrukcji stanowisk pomiarowych umożliwiających pomiary STE w szerokim zakresie temperatur [46, 52 - 86, 130, 142 - 147] .

Na różnorodne konstrukcje stanowisk do pomiaru siły termoelektrycznej rzutują głównie:

- zakres temperatur, w którym wykonuje się pomiary współczynnika α ,
- rezystywność badanego materiału,
- szczególne wymagania dotyczące warunków pomiaru /np. kontrolowana atmosfera/.

Stanowisko pomiarowe do badania siły termoelektrycznej musi zawierać uchwyt do mocowania próbki, system do jej nagrzewania z czujnikami do pomiaru temperatury oraz układ do - praktycznie bezprądowego - pomiaru napięcia.

Próbka jest mocowana najczęściej między elektrodami o kontrolowanej temperaturze, jakkolwiek istnieją rozwiązania [46, 72] w których w odpowiedniej pozycji podtrzymują ją zamontowane w niej termopary.

Do regulacji średniej temperatury próbki jak i wielkości gradientu temperatury używa się zwykle grzejników oporowych [34, 46, 52-54, 56-59, 63-66] . W wielu przypadkach do regulacji temperatury jednej lub obu elektrod używano [59] płynnego medium, którego temperatura jest kontrolowana w zewnętrznych termostatach. System ten jest stosowany w układach pracujących w zakresie temperatur nie przekraczających 100-150°C. Próbki ogrzewane są przez kontakt z ogrzewanymi blokami miedzianymi [52, 55, 57, 59, 64-66] . Maksymalna temperatura pracy nie przekracza 400-500 °C. Powyżej 300°C następuje silne utlenianie się miedzi w powietrzu, co wymaga stosowania obojętnej atmosfery. Dla wyższych temperatur próbkę ogrzewa się przez kontakt z blokami grafitowymi [34, 61] , ze stali żaroodpornej z nakładkami platynowymi [53, 54] lub blokami z platyny [62] .

Istnieją rozwiązania, gdzie próbka ogrzewana jest za pomocą przepływu strumienia gazu o regulowanej temperaturze [46, 72] .

Kontakt próbki z elektrodą zapewnia się zwykle za pomocą śrub /dla wąskiego zakresu zmian temperatury próbki/ lub sprężyn, jak również przez docisk elektrodą o odpowiednim ciężarze [53, 54] .

Gradient temperatury na próbce wytwarza się zwykle za pomocą dodatkowego grzejnika oporowego [34, 46, 52, 55-59, 63-66] . Znane są konstrukcje, w których gradient temperatury jest wytworzony i zmieniany za pomocą zmiany położenia pieca [53, 54] lub próbki [72] .

W większości przypadków stanowiska pomiarowe mają możliwość kontroli atmosfery [46, 56-58, 61-63, 66] . Najczęściej jako „atmosferę ochronną” stosuje się próżnię 10^{-1} - 10^{-6} mm Hg [46, 56-58, 61, 65] .

Pomiar temperatury i gradientu temperatury realizuje się głównie przy wykorzystaniu termopar, jakkolwiek istnieją prace, gdzie jako czujnik temperatury stosowano oporniki węglowe /dla zakresu niskich temperatur/ [65] . Termoelementy umieszczone są albo bezpośrednio na próbce [34, 46, 53, 54, 57, 58, 61, 64, 65] , albo w dociskanych do niej elektrodach [52, 55, 56, 59, 63, 66] . Montowanie termoelementów bezpośrednio na próbce dotyczy tylko próbek długich tzn. takich, w których jeden z wymiarów jest dużo większy od pozostałych.

Stanowiska posiadają na ogół konstrukcję metalową, jakkolwiek równie często stosowane jest szkło typu Parex [46, 56, 57, 66] względnie /dla wysokich temperatur/ ceramika alundowa [63] .

Pomiar napięcia termoelektrycznego realizuje się za pomocą elektrometrów lub metodami kompensacyjnymi.

3.3. Stanowiska pomiarowe opracowane w IPEiE

Wstępne próby odtworzenia układów do pomiaru STE opisanych w literaturze /por. rozdz. 3.2/ i wykorzystanie ich do badania dielektryków napotkały dość duże trudności wynikające ze specyfiki badanych tworzyw. Składały się na to w głównej mierze trudności związane z bardzo małą konduktywnością dielektryków - w porównaniu z półprzewodnikami, i koniecznością stosowania elektrometrycznych metod pomiarów napięcia na wysokich rezystancjach. W tych warunkach powstała konieczność opracowania od podstaw nowego układu pomiarowego.

Głównymi wytycznymi przy projektowaniu nowego stanowiska pomiarowego były:

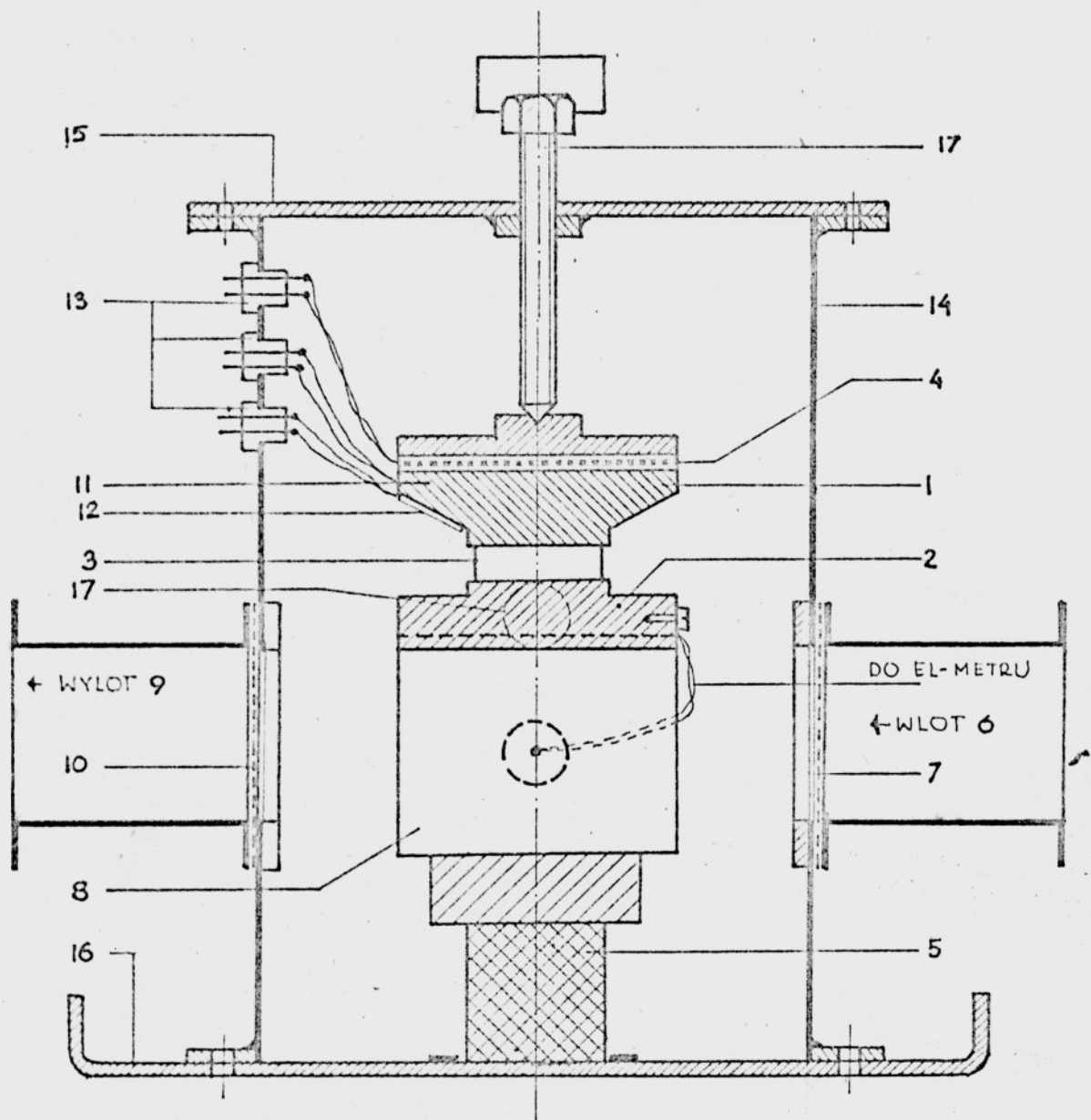
- konieczność zapewnienia bardzo dużej rezystancji izolacji przynajmniej jednej z elektrod /dołączonej do „gorącej” końcówki elektrometru/ w stosunku do masy i to również w podwyższonej temperaturze;
- uzyskanie osobnej regulacji temperatury obu dociskanych do próbki elektrod;
- przystosowanie układu do badania próbki płaskiej - głównie z powodu wysokiej rezystywności badanego materiału oraz w celu ewentualnego wyeksponowania reli powierzchni styku /badanie zjawisk elektrodowych/.

Stosunkowo niewielka oporność cieplna próbek płaskich w kierunku prostopadłym do ich powierzchni tzn. w kierunku przepływu ciepła, wymaga stosowania źródeł ciepła o dość dużej wydajności. W związku z powyższym nie można było zastosować swobodnego grzania w powietrzu lub atmosferze ochronnej jak to się robi [46, 72] dla próbek długich. Jedynym rozwiązaniem w tym przypadku jest dostarczanie ciepła przez dociskane do próbki bloki nie-

dziane [52, 55, 56, 59, 64, 66] . Z takim rozwiązaniem łączy się problem zapewnienia wymaganej wysokiej rezystancji izolacji w stosunku do masy tej elektrody, której temperatura jest regulowana przy zmianach gradientu temperatury w próbce.

Pierwsze z opracowanych rozwiązań przedstawiono na rys. 3.2 [1] . Zasadniczą częścią komory pomiarowej są dwie miedziane elektrody /1/ i /2/, między którymi jest umieszczona próbka /3/. Elektroda górna /1/ będąca na potencjale ziemi jest grzana za pomocą grzejnika oporowego /4/. Elektroda dolna /2/ oparta na izolatorze ceramicznym /5/ może być tylko chłodzona przez strumień powietrza doprowadzanego z pompy przez wlot /6/ i siatkę ekranującą /7/, opływającego radiator /8/ i wypływającego przez wylot /9/ zamknięty również siatką ekranującą /10/. Przewody od grzejnika /4/, termopary /11/ do pomiaru temperatury elektrody górnej oraz opornika termometrycznego /12/ wyprowadzono przez przepusty teflonowe /13/. Jako opornik termoelektryczny /12/ zastosowano specjalnie nawinięty na płytce mikowej opornik platynowy. Bezwładność cieplna typowego opornika termometrycznego typu Pt-100 okazała się jednak zbyt duża by można go było zastosować w tym układzie. Układ elektrod wraz z próbką umieszczono w stalowym cylindrze /14/ zamkniętym z obu stron płytami /15/ i /16/ i ściśnięto za pomocą śruby /17/. Elektrode dolną /2/ połączono ze elektrometrem poprzez przepust teflonowy umieszczony w dolnej części cylindra /14/.

Osobnym problemem był pomiar temperatury elektrody dolnej /2/. W tym celu w cylindrze /14/ wykonano otwór /17/, przez który termostatowana termopara na podczerwień „obserwowała” elektrodę dolną /2/. Do prób użyto próżniowych termopar na podczer-



RYS. 3.2 SZKIC STANOWISKA POMIAROWEGO DO BADA-
NIA STĘ.

wień typu VIh1 produkcji Karl-Zeiss-Jena NRD, o czułości 7,3 [V/W] oraz typu FT 12.301 firmy Hilger and Watts o czułości 72 [V/W]. Przeprowadzone próby nie dały pozytywnych wyników, głównie z powodu silnego wpływu tła oraz trudności w doborze odpowiednich okien na podczerwień.

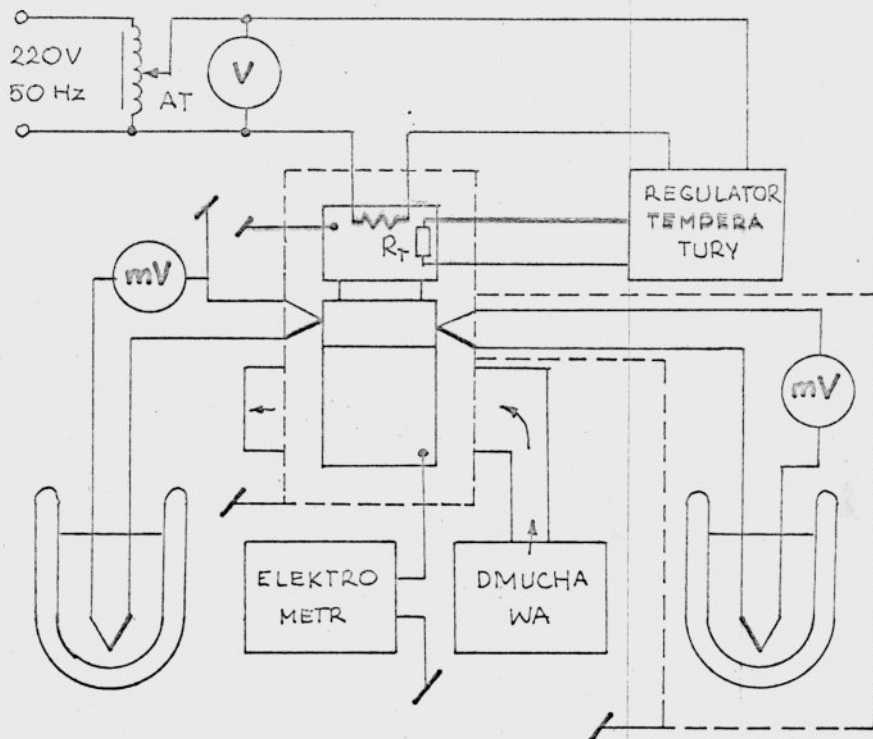
Kolejną próbą był pomiar temperatury z wykorzystaniem przetwornika fotomagnetoelektrycznego [87], specjalnie opracowanego do tego celu. Przeprowadzone próby również i tu nie dały zadowalających wyników, z powodu niewielkiej dokładności w.w. przetwornika. O ile osiągnęte w tedy dokładności mogą być wystarczające przy pomiarze średniej temperatury, o tyle przy wyznaczaniu gradientu można popełniać błędy rzędu 100 % i więcej, wynikające z pomiarów małych różnic dużych wielkości. W ostatecznym rozwiązaniu pomiar temperatury dolnej elektrody wykonywano za pomocą dołączonej do niej termopary Cu-konst. [88] połączonej różnicowo z termoparą umieszczoną w wodzie z lodem. Zarówno miliwoltomierz jak i pojemnik z lodem izolowano od masy teflonowymi odstępnikami i umieszczono w klatce Faraday'a /podobnie jak to uczyniono w pracy [54] /. Temperaturę górnej elektrody regulowano za pomocą typowego regulatora temperatury typu RK-1 firmy Lumel. Gradient temperatury regulowano wielkością strumienia chłodzącego powietrza. Schemat blokowy układu przedstawiono na rys. 3.3.

Wstępne badania wykonane na opisanym stanowisku ujawniły jego następujące właściwości:

- maksymalna temperatura pracy /ograniczona utlenianiem się elektrod i radiatora/ wynosiła ok. 350 °C;
- wytwarzany maksymalny gradient temperatury na próbce silnie zależał od wydajności pompy powietrza oraz od temperatury średniej i osiągał wartości rzędu 100°C.

Minimalny gradient temperatury podobnie silnie zależał od temperatury średniej próbki, i dla temperatury w 350°C wynosił około $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$.

- możliwość zmiany gradientu istniała w jednym kierunku /elektroda dolna była zawsze chłodniejsza od górnej/



RYS. 3.9 SCHEMAT BLOKOWY UKŁADU POMIAROWEGO DO BADANIA SIŁY TERMoeLEKTRYCZNEJ.

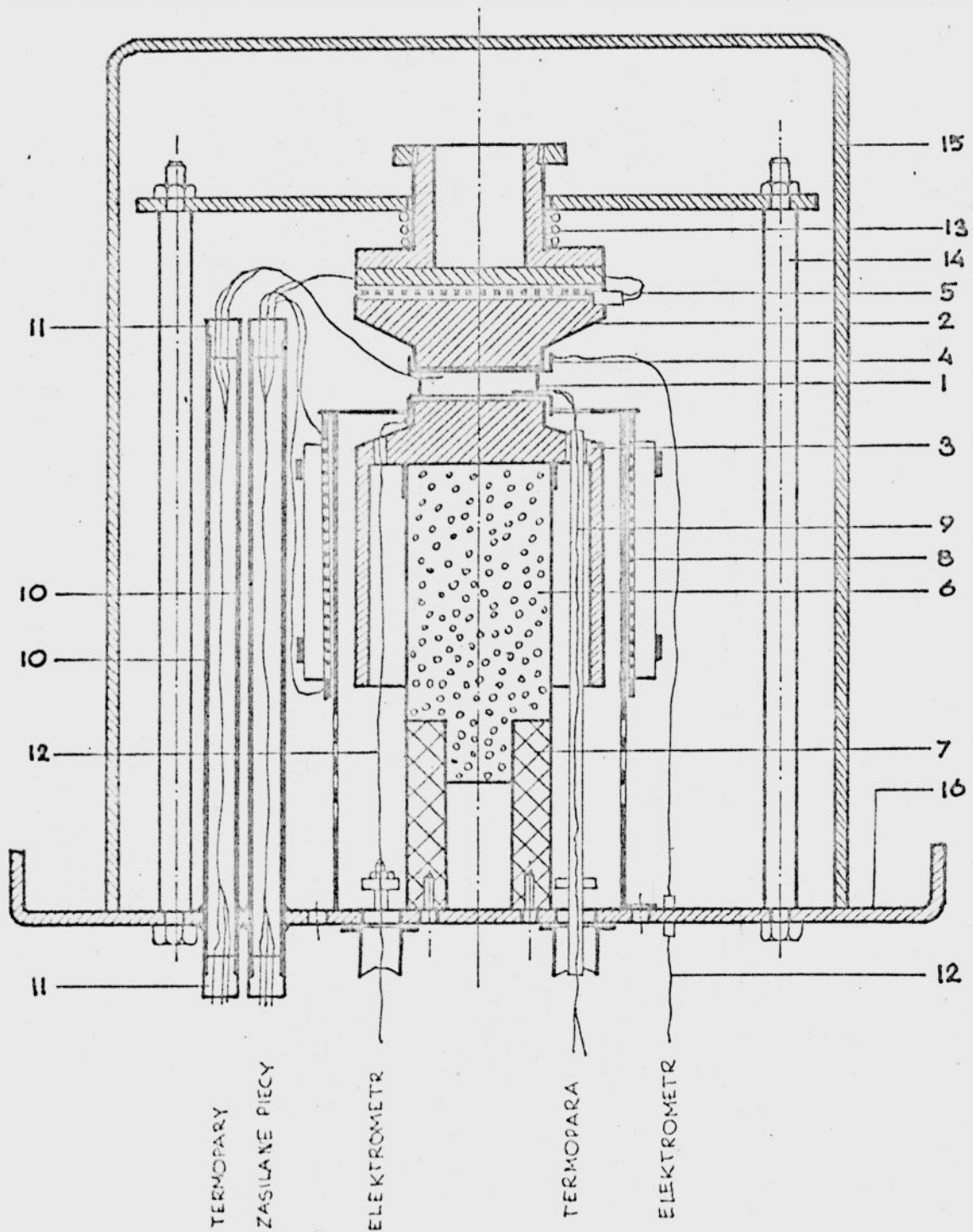
Autotransformator AT zastosowano w celu zmniejszenia przeregulowań. Siłę termoelektryczną mierzono za pomocą elektrometru typu 219 A firmy ZRK Warszawa.

Różne pomiary wykonane na powyższym stanowisku ujawniły występowanie z siłą termoelektryczną pewnego dodatkowego napięcia zakłócającego. W celu bliższego zbadania tego zjawiska trzeba było wykonać pomiary STE dla obu kierunków gradientu temperatury na próbce oraz dla przypadku izotermicznego nagrzania całej próbki. Powstała więc konieczność zbudowania osobnego nowego stanowiska pomiarowego, które dawałoby możliwość zmiany kierunku gradientu temperatury z przechodzeniem jego wartości przez zero. Przykłady dwóch wykonanych takich układów /dla powietrza oraz atmosfery kontrolowanej - np. azot/ przedstawiono na rys. 3.4 i 3.5

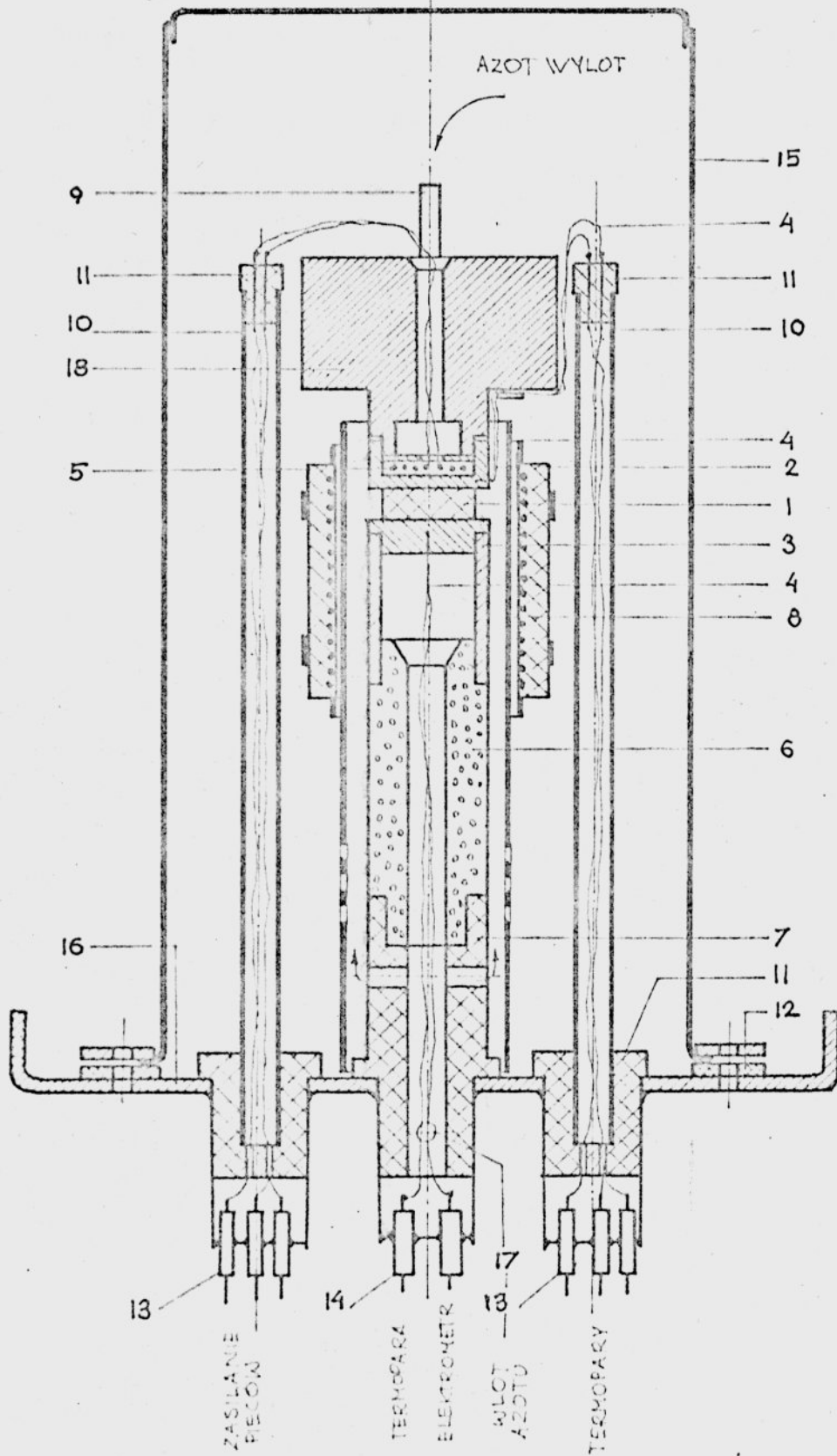
Problem regulowania gradientu temperatury na próbce, przy jednoczesnym zapewnianiu rezystancji izolowanej elektrody rozwiązana tu przez zastosowanie ogrzewania radiacyjnego.

Podobnie jak w poprzednim stanowisku próbka /1/ jest umieszczona między elektrodami /2/ i /3/, pokrytymi platynową folią /4/. Elektroda górna jest grzana za pomocą pieca /5/. Temperaturę elektrody dolnej /3/ opartej na izolatorze cieplnym /6/ /pianka ceramiczna/ i izolatorze elektrycznym /7/ /teflon/ reguluje się za pomocą radiacyjnego pieca cylindrycznego /8/ zmieniając temperaturę jego wewnętrznej powierzchni. Piec /8/ wykonany ze stali żaroodpornej jest jednocześnie ekranem elektrycznym i magnetycznym dla elektrody dolnej /3/.

Termopara do pomiaru temperatury próbki od strony elektrody izolowanej jest wyprowadzona do przełącznika na zewnątrz stanowiska za pomocą rurki kwarcowej /9/. Końcówki termopar do pomiaru i regulacji temperatury elektrody górnej oraz przewody zasilające piece górny i dolny wyprowadzono na zewnątrz w rurkach ekranujących /10/ poprzez przepusty teflonowe /11/.



RYS. 3.4 SZKIC STANOWISKA POMIAROWEGO DO BADANIA STE.



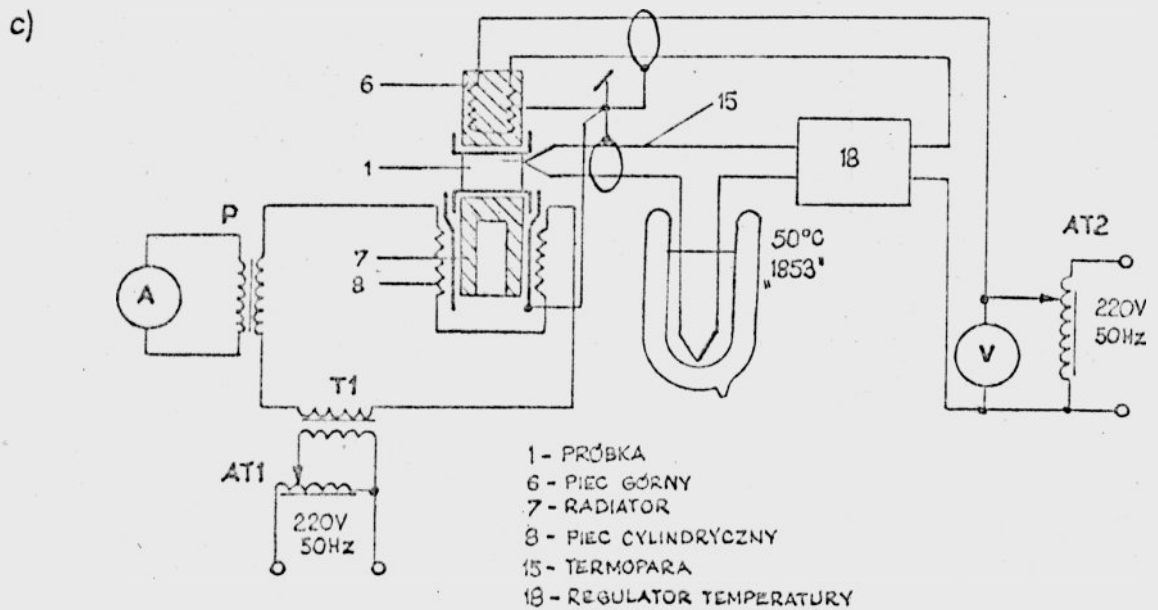
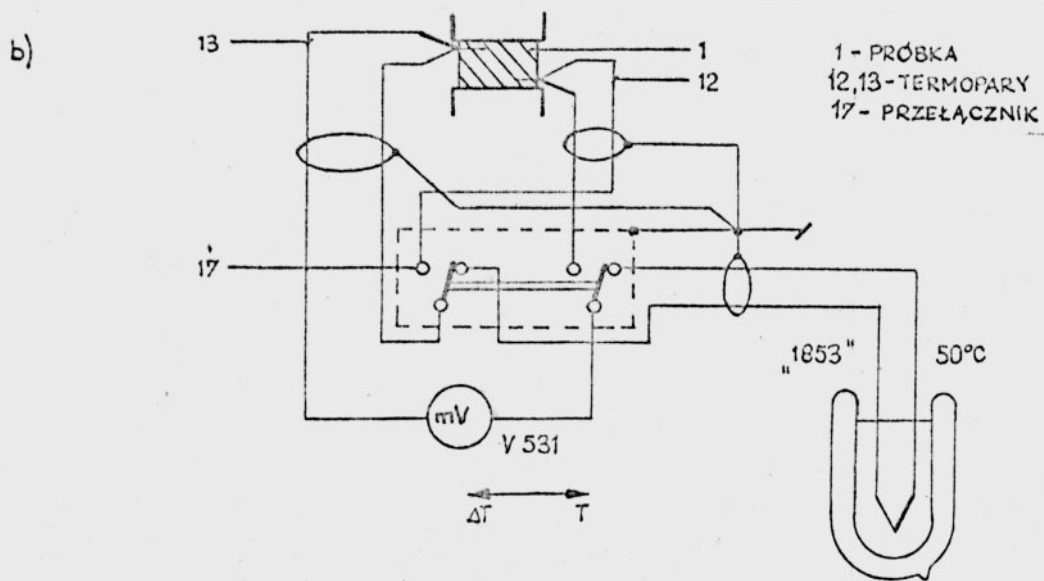
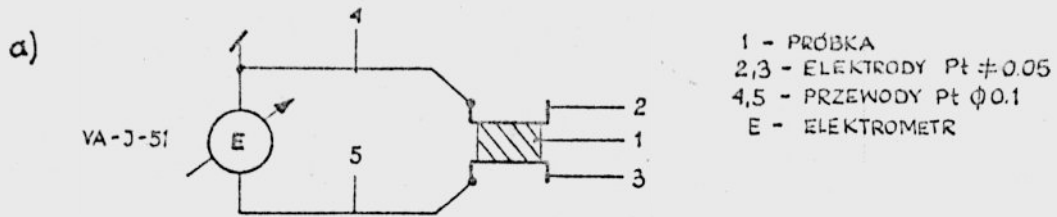
RYŚ 3.5. SZKIC KOMORY POMIAROWEJ
(OBJAŚNIENIA W TEKŚCIE)

Elektrometr dołączono bezpośrednio do przekładek z folii platynowych /4/ za pomocą platynowych drutów /12/, z których jeden /doprowadzony do "gorącej" końcówki elektrometru/ jest bardzo dobrze izolowany. Elektroda górna /2/ może być przesuwana w osi pionowej i jest dociskana do próbki za pomocą sprężyny /13/ opierającej się drugim końcem o płytę umocowaną na wspornikach /14/. Cały układ elektrod oraz grzejników jest przykryty obudową /15/ opierającą się o podstawę /16/. Powyższe stanowisko pozwala na pomiar temperatury próbki oraz różnicy temperatur między jej górną a dolną powierzchnią za pomocą termopar umieszczonych w próbce /rys. 2.4/ lub za pomocą termopar umieszczonych w elektrodach. Wobec bardzo silnego utleniania się elektrod wykonanych z miedzi ich powierzchnie boczne pokryto chromem, a na powierzchni styku z próbką nalutowano płytki ze stali żaroodpornej. W ten sposób wykonane elektrydy posiadają bardzo dobrą przewodność cieplną oraz odporność na utlenianie do temperatur rzędu 500°C. W omawianym stanowisku pomiarowym można wyróżnić 3 odrębne układy:

- do pomiaru napięcia termoelektrycznego;
- do pomiaru temperatury i jej gradientu na próbce;
- do kontroli temperatury obu elektrod.

Wspomniane układy przedstawiono na rys. 3.6 a-c.

Na rys. 3.6 a wyjaśniono zasadę pomiaru napięcia /siły/ termoelektrycznego. Jako właściwe elektrody dociskowe zastosowano - jak już wspomniano - platynę. Elektrody Pt służyły również jako stabilne w czasie doprowadzenia kontaktowe do elektrod innych typów nanoszonych bezpośrednio na próbki. Doprowadzenia do zacisków elektrometru wykonano również z platyny /drut $\varnothing$ 0,1 mm/, celem wyeliminowania dodatkowych sił



RYŚ. 3.6. SCHEMAT UKŁADU POMIAROWEGO, a - POMIAR SIŁY
TERMÓELEKTRYCZNEJ, b - POMIAR TEMPERATUR
c - UKŁAD GRZANIA

termoelektrycznych powstających na stykach różnych metali. Do pomiaru napięcia zastosowano elektrometr wibracyjny typu VA-J-51, gwarantujący - w przypadku wyłączenia oporników wejściowych - opór wejściowy $R_{wej} \geq 10^{15} \Omega$.

Schemat układu do pomiaru temperatury przedstawiono na rys.3.6 b. Termopara /6/ od strony nieuziemionej elektrody elektrometru jest połączona różnicowo za pomocą przełącznika /8/ o wysokiej rezystancji izolacji /pracującego w temperaturze otoczenia/ z termoparą /7/ oraz miliwoltomierzem /10/. Jako miliwoltomierz zastosowano cyfrowy woltomierz uniwersalny V-531 posiadający duży opór wejściowy.

Użycie miliwoltomierza cyfrowego /3 cyfry znaczące/ pozwala na osiągnięcie wyraźnie większej rozdzielności pomiaru temperatury niż przy użyciu wskazówkowego miliwoltomierza magnetoelektrycznego.

W przypadku próbek z zamontowanymi termoparami te ostatnie wykonywano z drutu miedzianego $\varnothing$ 0,12 mm, konstantanowego $\varnothing$ 0,05 mm. W elektrodach również umieszczono termopary Cu-konst, przy czym wykonywano je z drutów grubszych $\varnothing$ 0,15 - 0,25/

Jako temperaturę odniesienia przyjęto 50°C. Termopary odniesienia zostały umieszczone w termostacie /11/ f-my „E. WEINERT” Magdeburg typu 1853.

Schemat układu grzania elektrod przedstawiono na rys. 3.6 c. Grzejnik elektrody górnej /15/ sterowany jest z termoregulatora /12/ przy czym napięcie pieca może być dodatkowo zmieniane za pomocą autotransformatora /18/, w celu uniknięcia przeregulowań od zadanej temperatury. Jako czujnik temperatury - sterujący regulator temperatury - zastosowano termoparę Cu-konst umieszczoną albo w próbce /1/ /por.rys.3.6 c/ blisko jej po-

wierzchni styku z elektrodą górną /15/, albo w tej ostatniej. Wybór termopary jako czujnika temperatury był podyktowany potrzebą zmniejszenia stałej czasu czujnika jak również możliwością umieszczenia go bezpośrednio w próbce. W tych warunkach można było stabilizować albo temperaturę elektrody górnej albo bezpośrednio temperaturę próbki. Ostatnia z możliwości była o tyle interesująca, że pozwalała na stabilizację temperatury nawet w tym przypadku, gdy między elektrodami /14,15/ a nakładkami platynowymi /2,3/ pozostawała nieprzewidziana warstwa tlenku. Obserwowano na niej spadki temperatury dochodzące do 50°C /dla temperatur ok. 400°C / i to silnie zależne od różnicy temperatury między w.w. elektrodami.

W rozwiązaniu z rys. 3.4 grzejnik elektrody górnej /5/ posiadał moc grzejącą około 80 W przy napięciu zasilania 110 V.

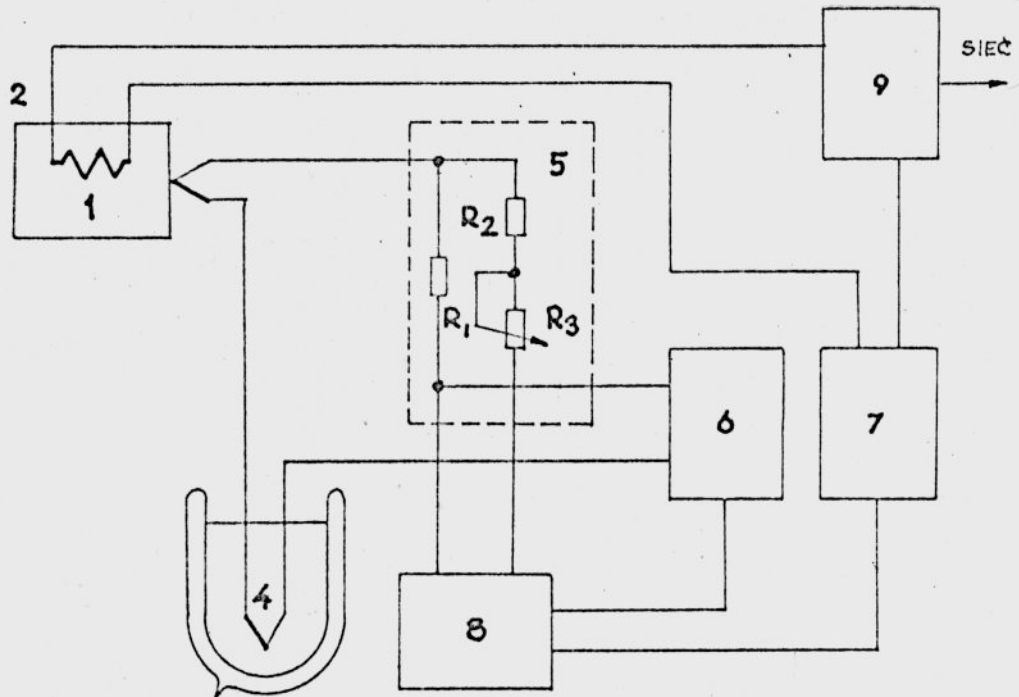
Istotną zmianą w stosunku do układu z rys. 3.2 [38] było zastosowanie radiatora do grzania a nie - jak poprzednio - do chłodzenia. Uzyskano dzięki temu większą możliwość regulacji wielkości, a nawet zmiany kierunku gradientu temperatury wzdłuż próbki. Przy średniej temperaturze próbki ok. 200°C uzyskano możliwość zmian gradientu temperatury w zakresie $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Przy niższych temperaturach zakres ten był nieco wyższy i odwrotnie. Jak już wspomniano do grzania dolnej elektrody /3/ rys. 3.4 lub /14/ rys. 3.5 zastosowano grzejnik cylindryczny odpowiednio /8/ i /13/, będący jednocześnie jej ekranem magnetycznym i elektrycznym. Korpus grzejnika posiada w swej dolnej części otwory umożliwiające swobodny przepływ powietrza /atmosfery/, co obniża temperaturę izolatora /7/. Grzejnik cylindryczny posiada moc ok. 500 W przy napięciu zasilania 16 V i jest zasilany z sieci poprzez autotransformator /18/ - rys. 3.6 oraz

transformator obniżający /19/. Jako wskaźnik wysterowania grzejnika /13/ służy amperomierz włączony w jego obwód poprzez przekładnik prądowy /17/. Amperomierz jest dodatkowo wskaźnikiem wszelkich zmian lub niestabilności styków w obwodzie w.w. grzejnika. Obniżenie napięć zasilania grzejników górnego i dolnego wynikało z konieczności zabezpieczenia układu grzejnik-elektroda lub grzejnik - masa przed przebicciem w wysokiej temperaturze.

Podczas pomiarów okazało się, że przy pracy w zakresie temperatur $50-450^{\circ}\text{C}$ moc grzejników górnej i dolnej elektrody wykorzystano w około 50 %.

Stanowisko z rys. 3.4 podobnie jak z rys. 3.2 było przeznaczone do wykonywania pomiarów STE na próbkach o średnicy 20 - 40 mm. W powyższych stanowiskach stabilizowano temperaturę górnych elektrod, a zmianę gradientu uzyskiwano przez zmianę temperatury elektrody dolnej. Wobec zbyt dużych wahań temperatury elektrody górnej przy stosowaniu regulatorów wytwarzanych przemysłowo, powstała potrzeba opracowania nowego regulatora, który stabilizowałby temperaturę elektrody górnej z dokładnością nie gorszą niż $\pm 1^{\circ}\text{C}$ przy różnych warunkach grzania próbki /przepływ przez próbkę strumienia ciepła o różnym natężeniu, zależnie od gradientu temperatury na próbce/. W związku z powyższym opracowano tyrystorowy regulator proporcjonalny, składający się z trzech części: wzmacniacza wstępnego, tyrystorowego stopnia mocy oraz zasilacza. Schemat blokowy regulatora przedstawiono na rys. 3.7. Ponieważ jako czujnik temperatury zastosowano termoparę, należało dla założonej stabilności rzędu $0,1^{\circ}\text{C}$ opracować wzmacniacz prądu stałego o wzmocnieniu rzędu 110-120 dB. W pierwszej konstrukcji zastosowano



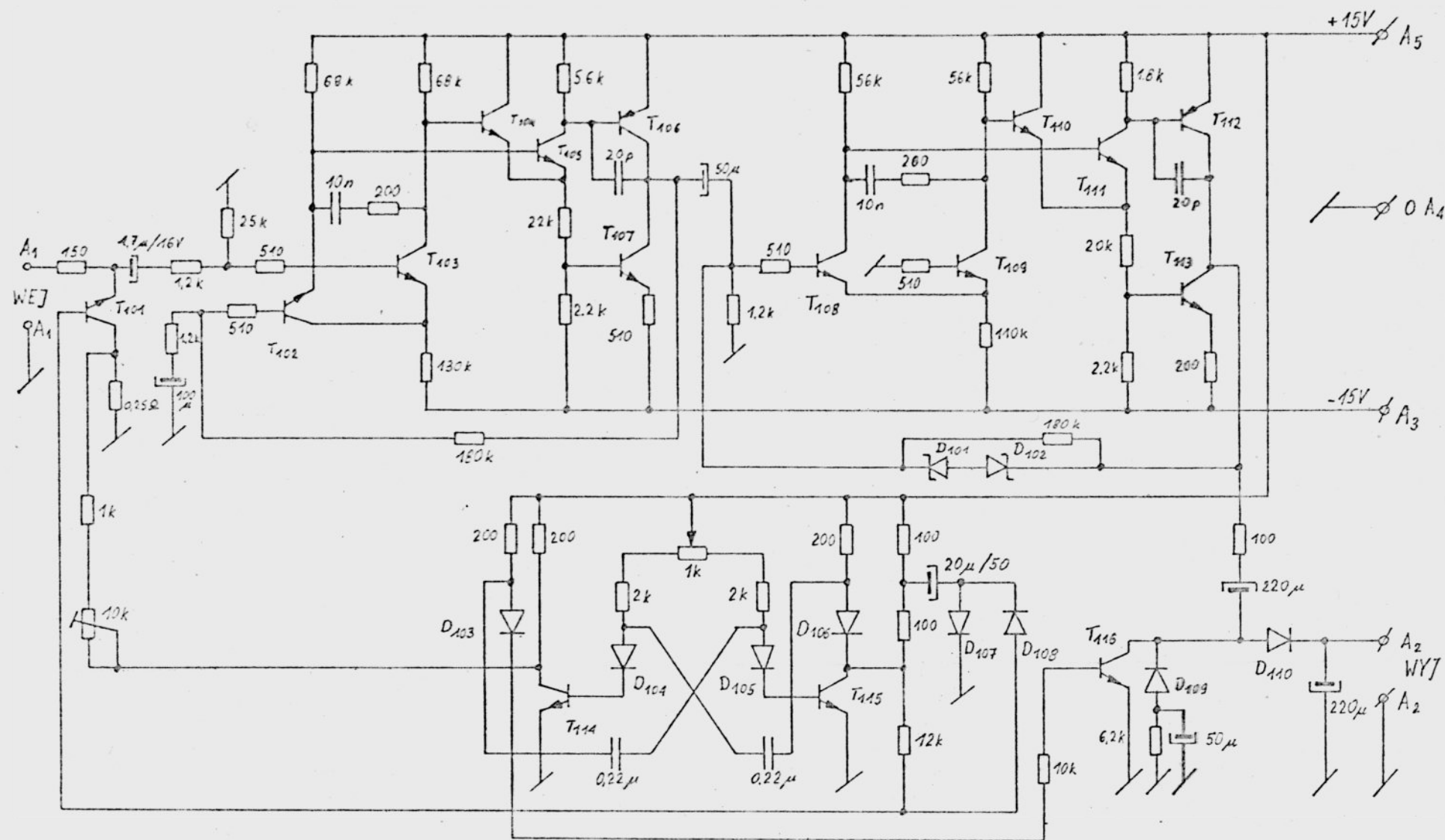
Rys. 3.7. Schemat blokowy regulatora temperatury.

- 1 - element termostutowany; 2 - grzejnik
- termopara; 4 - temperatura odniesienia -
- termopara; 5 - człon programujący;
6 - wzmacniacz wstępny; 7 - końcówka mocy;
8 - zasilacz stabilizowany; 9 - zasilacz
grzejnika.

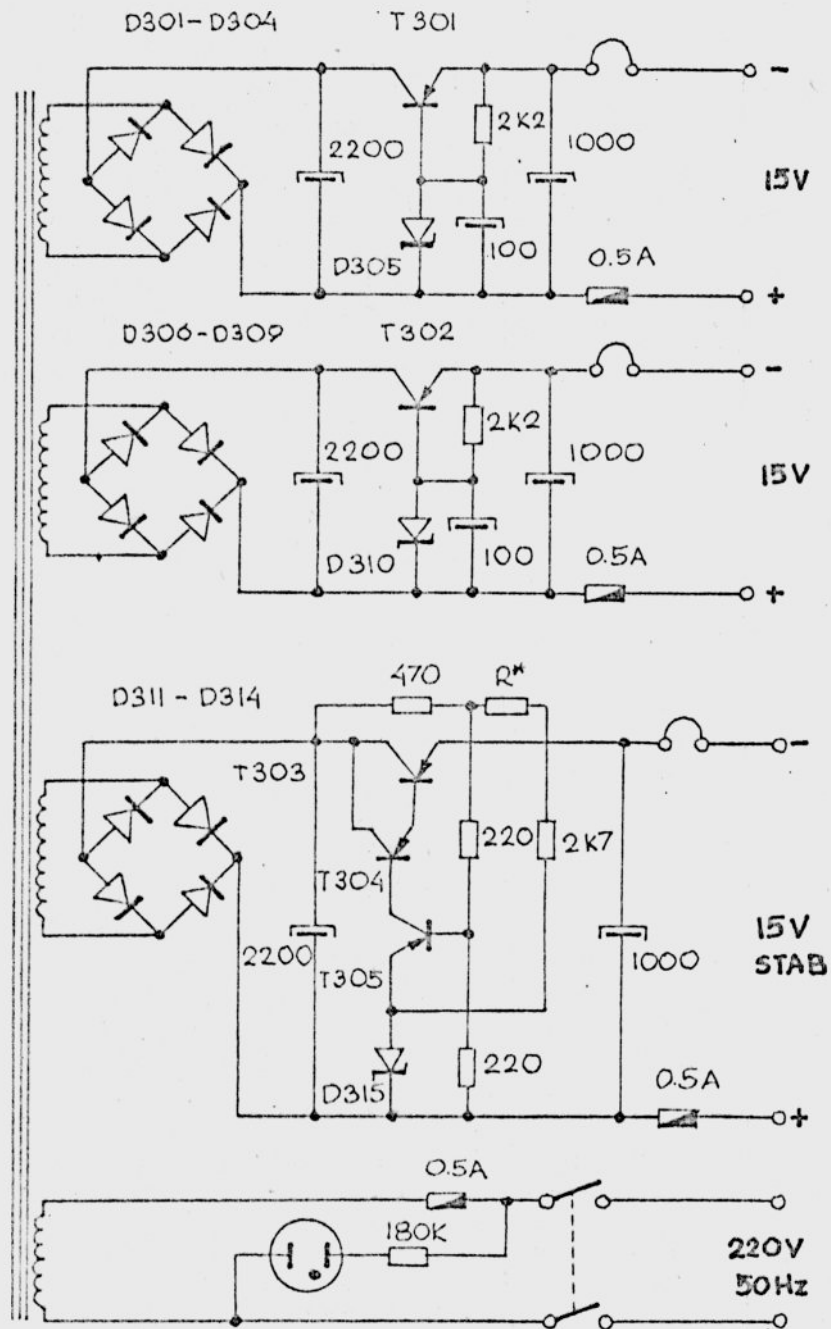
gotowy wzmacniacz pomiarowy typu $\text{V} - 37$ - produkcji radzieckiej, jednak wobec kłopotliwej obsługi tego wzmacniacza /łatwe przesterowanie - w związku z częstymi dużymi różnicami między temperaturą zadaną a temperaturą termostатовanego elementu/ opracowano mikrowoltowy wzmacniacz prądu stałego z przetwarzaniem, którego schemat przedstawiono na rys. 3.8. Opracowany na podstawie prac [89-92] wzmacniacz ten nie posiada tak stabilnego wzmocnienia jak wspomniany wzmacniacz $\text{V} 37$, ale jest odporny na przesterowania.

Stopień mocy rys. 3.9 zbudowano w oparciu o pracę [93] przy czym w powyższej konstrukcji tranzystor T_{117} pełni dodatkowo rolę ogranicznika, przez co możliwe jest sterowanie dwóch tyrystorów /dwupołówkowe/, a nie jak w pracy [93] jednego. Dwupołówkowe sterowanie grzejnika w istotny sposób wpływa na pracę całego stanowiska głównie z powodu braku składowej stałej. Składowa stała zasilania grzejników może powodować powstanie zakłóceń spowodowanych płynięciem stałych prądów upływu grzejników [54] i dodatkowo nasycą rdzeń transformatora obniżającego bądź autotransformatora. Takie rozwiązanie stopnia mocy umożliwia sterowanie grzejników o mocach do 2.5 kW. Zarówno wzmacniacz wstępny jak i stopień mocy zasilane są z konwencjonalnego zasilacza stabilizowanego rys. 3.10, zawierającego trzy izolowane zasilacze. Zadaną temperaturę ustawiano za pomocą członu programującego, będącego praktycznie regulowanym źródłem napięcia na poziomie miliwoltowym - oporniki R_1 , R_2 , R_3 na rys. 3.7.

Bardzo podobne do stanowiska pomiarowego z rys. 3.4 jest stanowisko przeznaczone do pomiaru siły termoelektrycznej w atmosferach obojętnych lub redukujących przedstawione na rys. 3.5.



RYS. 3.8 WZMACNIACZ WSTĘPNY REGULATORY TEMPERATURY.



RYS. 3.10. SCHEMAT ZAGILACZA.

Zasadniczą różnicę w stosunku do poprzedniego stanowiska jest uszczelnienie styku obudowa /15/ z podstawą /16/ za pomocą uszczelki z gumy silikonowej /12/ oraz zastosowanie próżnio-szczelnych przepustów ceramicznych /13/ w miejsce teflonowych. Osobnym problemem były przepusty dla termopary zaprasowanej w elektrodzie /3/. Wykonano je z rurek kwarcowych, na które naniesiono i wypalono pastę srebrną. Po wlutowaniu przepustów /14/ do podstawy /16/ umyte je w alkoholu absolutnym oraz wysuszone w strumieniu powietrza. Opór mierzony między przewodem środkowym przepustu, a masą układu był rzędu $10^{14} - 10^{15} \Omega$. Z innych różnic można wskazać zastosowanie bloku mosiężnego /18/ do umocowania próbki między elektrodami /2/ i /3/. Elektrody wykonano z miedzi i powleczone cienką warstwą srebra. Siłę termoelektryczną badano elektrometrem dołączanym do miedzianych drutów termopar /4/. Gaz ochronny wprowadzano przez otwór /17/ w taki sposób, aby następowało chłodzenie teflonowego izolatora /7/ i wyprowadzano na zewnątrz za pomocą rurki /9/.

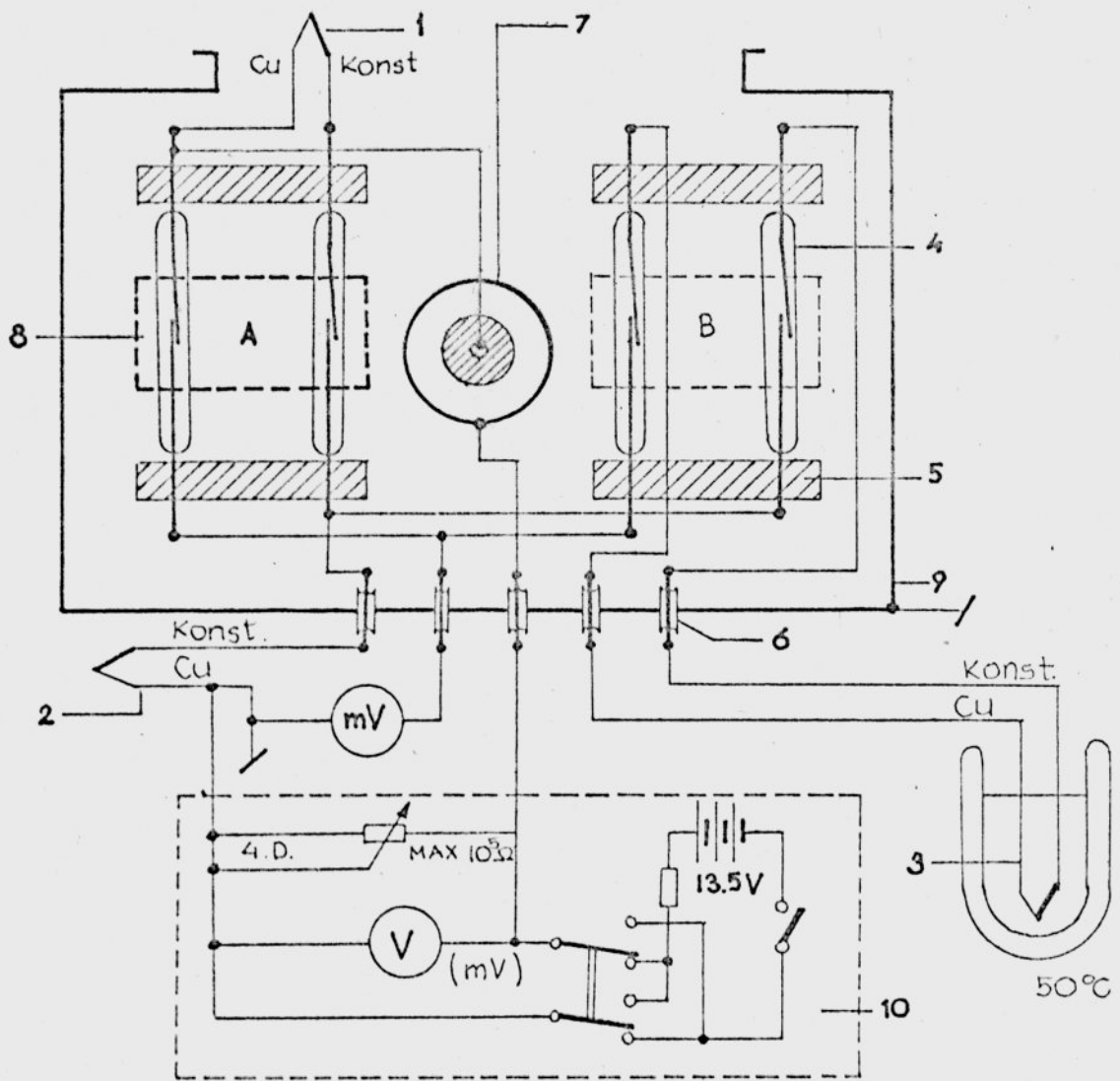
Opisywane stanowisko jest przeznaczone do pomiaru siły termoelektrycznej w zakresie $50 - 450^{\circ}\text{C}$ i posiada podobne własności pomiarowe jak poprzednie.

Ponieważ jako stmosferę ochronną stosowano azot dostarczany w posraci ciekłej opracowano tyrystorowy regulator prędkości wypływu oraz termistorowy wskaźnik azotu w naczyniu Dewara - przedstawione na rys. 3.11. Wobec zmniejszonej mocy potrzebnej do zasilania pieca cylindrycznego /8/ zastosowano tyrystorowy regulator prądu podobny do regulatora prądu grzejnika zanurzonego w naczyniu Dewara - rys. 3.11 w ten sposób uniknięto zakłóceń z iskrzenia na stykach autotransformatora /18/

rys. 3.6 w czasie zmiany prądu płynącego przez w.w. grzejnik. Poza powyższymi zmianami do regulacji i stabilizacji temperatury użyto identycznego wyposażenia jak w poprzednim stanowisku. Zarówno w stanowisku pomiarowym z rys. 3.4 jak i z rys. 3.5 do przełączania termopar /pomiar T albo ΔT / wykonano przełączniki o wysokiej rezystancji izolacji. Jedno z rozwiązań wykonane z wykorzystaniem kontaktronów pokazano na rys. 3.12.

Kontaktrony /4/ wchodzące w skład przełącznika wyselekcjonowano pod względem jak najwyższej rezystancji między rozwartymi stykami. Przed ostatecznym montażem wszystkie kontaktrony zostały wypłukane w alkoholu absolutnym. W celu podwyższenia rezystancji upływu kontaktronów usunięto napędzające je cewki, a do zmiany położenia styków użyto magnesu stałego /8/ przesuwanego w pobliżu kontaktronów /4/ na zewnątrz metalowej niemagnetycznej obudowy /9/. Część końcówek kontaktronów oraz masa elektrometru izolowana /w przypadku kompensacji/ od ogólnej masy układu zostały wyprowadzone na zewnątrz za pomocą przepustów ceramicznych /6/.

Końcówki kontaktronów dołączane do termopary /1/ doprowadzono bezpośrednio do odpowiednich końcówek przepustów kwarcowych /14/ - rys. 3.5 siłę termoelektryczną mierzono jak już wspomniano za pomocą elektrometru. W przypadku próbek starszych pojawiała się jednak tak duże napięcie zakłócające, że aby umożliwić pomiar należało je skompensować. Do tego celu służyło źródło napięcia kompensacyjnego /10/ włączane w szereg i mające biegunowość przeciwną do napięcia pojawiającego się na próbce /tzn. między miedzianymi końcówkami termopar 1 i 2/. Szkic ostatniego z opracowanych stanowisk do pomiaru



POŁOŻENIE MAGNESU : A - POMIAR ΔT ; B - POMIAR T

Rys. 3.12. Przełącznik pomiar temperatury - pomiar gradientu. 1, 2, 3 - termopary odpowiednio: w elektrodzie dolnej /izolowanej/, w elektrodzie górnej i w temperaturze odniesienia, 4 - kontaktrony, 5 - izolujące odstępniki teflonowe; 6 - przepusty ceramiczne; 7 - izolowane gniazdo elektrometryczne; 8 - magnes stały, 9 - obudowa ekran; 10 - źródło napięcia kompensacyjnego.

siły termoelektrycznej przedstawiono na rys. 3.13. Stanowisko pozwala na pomiary w zakresie temperatur 300 - 1000 K, w kontrolowanej atmosferze i w próżni.

Próbka /1/ podobnie jak w poprzednich układach jest umieszczona między elektrodą dolną /2/ wspartą na izolatorze kwarcowym /rura/ /3/, a elektrodą górną /4/, na której nawinięto grzejnik /5/.

Stanowisko składa się z trzech części, z których jedna składa się z suwliwej, grzanej własnym grzejnikiem /5/ elektrody /4/ umocowanej na podstawie górnej /6/; druga zawiera elektrodę dolną /2/ z izolatorem kwarcowym /3/ umocowanej na podstawie dolnej /7/ i trzeciej - będącej obudową i ekranem elektrod oraz centralną częścią grzejnika głównego /8/ i grzejnika zmieniającego gradient - /9/ /rury ze stali żaroodpornej /10/ zakończonej dwoma chłodzonymi łączami próżniowymi /11/.

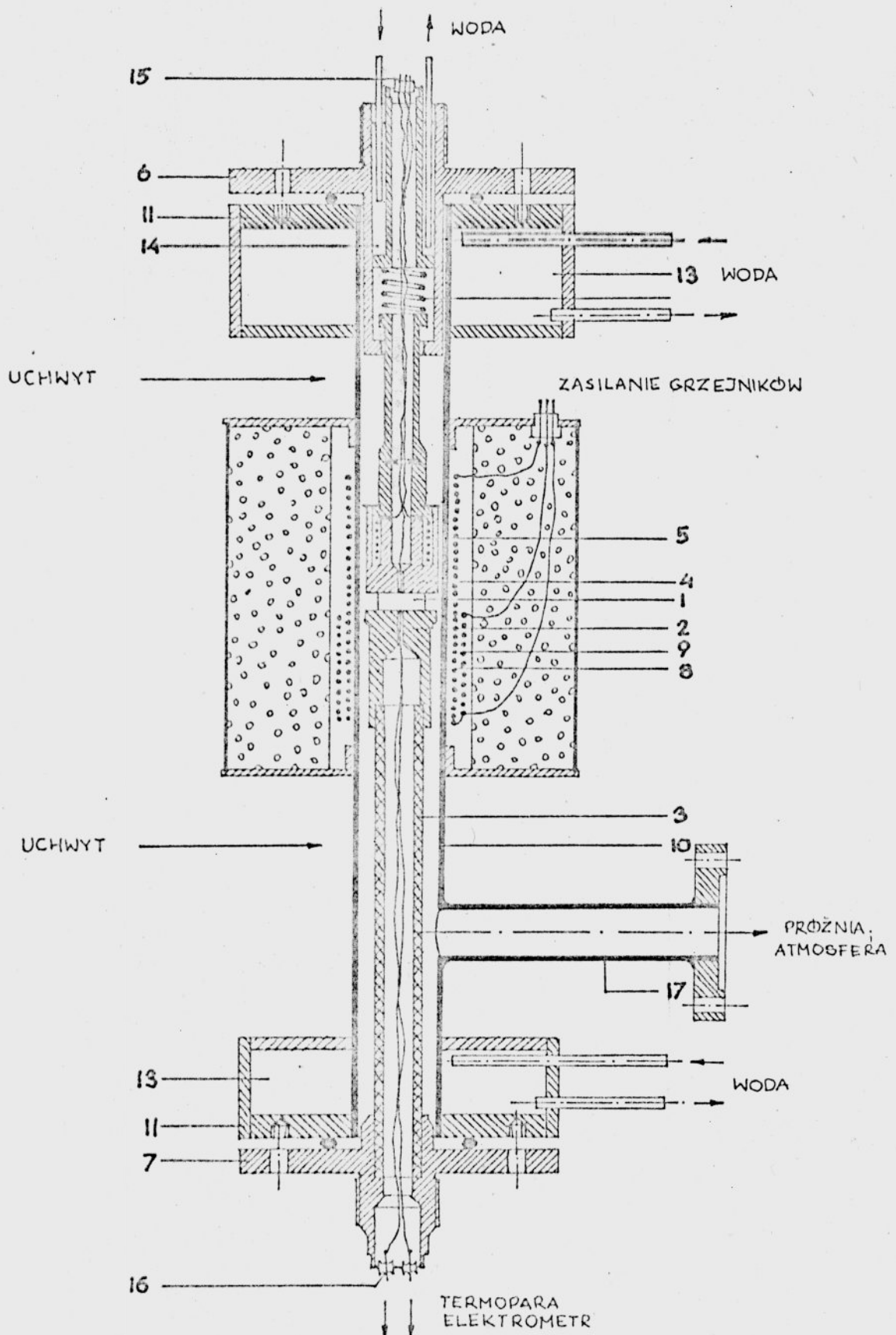
Próbka jest ściskana między elektrodami za pomocą sprężyny /12/ chłodzonej chłodnicą /13/ oraz /14/.

Do wyprowadzenia termopar oraz końcówek grzejnika od strony elektrody górnej użyto próżnioszczelnego przepustu ze szkła prasowanego /15/, a od strony dolnej elektrody przepustów kwarcowych /16/. Odprowadzenie /17/ dołączono do typowego stanowiska próżniowego.

Schemat układu próżniowego przedstawiono na rys. 3.14. Do uzyskania żądanej próżni zastosowano stanowisko próżniowe typu BS300P produkcji Unita^r - Unima.

Stanowisko /1/ połączono za pośrednictwem elastycznego przewodu próżniowego /2/ z wejściem stanowiska próżniowego /4/.

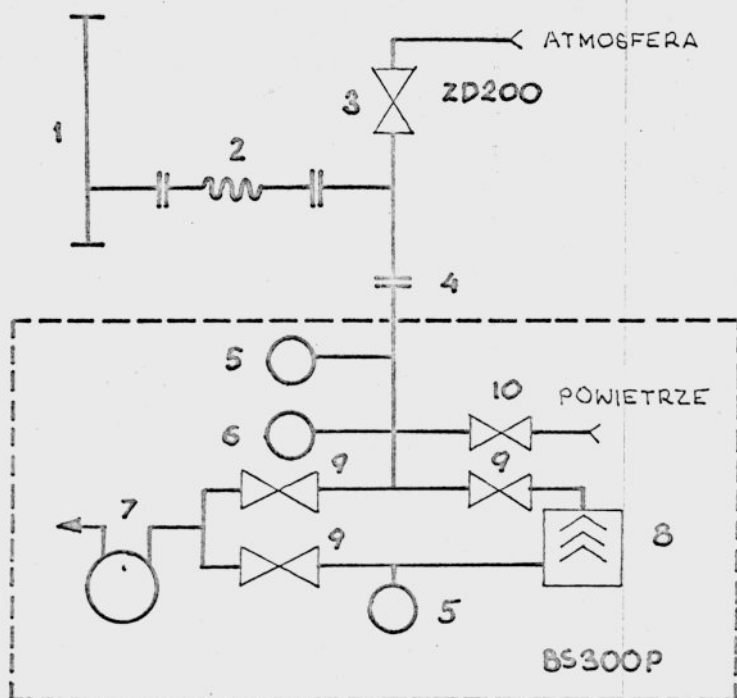
Do wprowadzenia atmosfery zastosowano zawór iglicowy /3/ typu ZD-200.



RYS. 3.13 SZKIC STANOWISKA POMIAROWEGO DO BADANIA SFE (OBJAŚNIENIA W TEKŚCIE)

Ponieważ powyższe stanowisko miało pracować w wysokich temperaturach zastosowano trzy grzejniki.

Grzejnik /8/ rys. 3.13 o największej mocy - służy do zgrubnej



Rys. 3.14. Schemat próżniowego stanowiska pomiarowego.

1 - stanowisko do pomiaru STE; 2 - łącze elastyczne; 3 - zawór do wprowadzenia atmosfery; 4 - wyjście ze stanowiska BS300P; 5 - głowice jonizacyjna; 7 - pompa obrotowa; 8 - pompa dyfuzyjna; 9 - zawory przełączające; 10 - zawór zapowietrzający.

stabilizacji temperatury pracy, a grzejniki /5/ i /9/ odpowiednio do dokładnej stabilizacji i regulacji gradientu. Zasilanie grzejników /5/ oraz /9/ zrealizowano identycznie jak w stanowiskach poprzednich. Grzejnik /8/ zasilany jest poprzez konwencjonalny regulator temperatury z transformatora obniżającego.

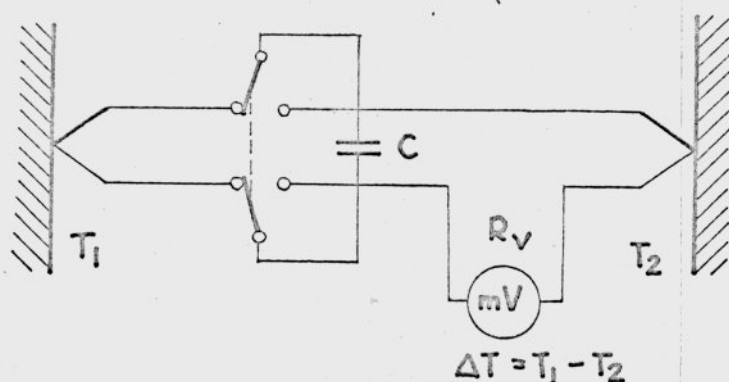
Na podstawy górną /6/ i dolną /7/ nakręcono głowice umożliwiające zaekranowanie i odpowiednie wyprowadzenie przewodów do pomiaru siły termoelektrycznej, termopar, przewodów zasilania grzejnika /5/ oraz węzłów od chłodnicy /14/.

Do pomiaru temperatury i gradientu temperatur zastosowano termopary Pt-Pt 10% Rh wykonane z drutów $\varnothing$ 0,10 mm, przymocowane do wykonanych ze stali żaroodpornej elektrod /2/ i /4/.

Pomiar temperatury oraz siły termoelektrycznej zrealizowano identycznie jak w stanowisku poprzednim - rys. 3.12, przy czym przełącznik na kontaktronach umieszczono w głowicy nakręcanej na podstawę dolną /16/ - rys. 3.13.

Opisane wyżej trzy ostatnie rozwiązania wykluczają jednoczesny pomiar gradientu temperatury na próbce oraz pomiar siły termoelektrycznej. O trudności rozwiązania problemu jednoczesnego pomiaru siły termoelektrycznej i gradientu temperatur świadczy fakt, że w odpowiedniej literaturze /poza nielicznymi wyjątkami [34, 53, 57] / nie podaje się prawie w ogóle schematów, szkiców bądź opisów rozwiązań powyższego problemu, co może świadczyć albo o braku nowych, niekonwencjonalnych rozwiązań, albo o ich wyjątkowej atrakcyjności.

Wydaje się, że istnieją co najmniej dwie metody rozwiązania powyższego problemu a mianowicie metoda Dauphinee [94 - 98] oraz zastosowanie w przetworniku fotomagnetoelektrycznym [87] sterowanego źródła temperatury odniesienia. Pierwsza z wymienionych metod polega na okresowym dołączaniu kondensatora C do termopary^{w temperaturze} T_1 a następnie do termopary utrzymywanej w temperaturze T_2 , połączonej szeregowo z miliwoltomierzem, jak to pokazano na rys. 3.15. W ten sposób można zmierzyć bezpośrednio różnicę temperatur $\Delta T = T_1 - T_2$



Rys. 3.15. Pomiar różnicy temperatur metodą Dauphinee [94]

Zasadniczą zaletą powyższej metody jest brak galwanicznego połączenia między termoparami, dzięki czemu można mierzyć różnicę temperatur między punktami, z których jeden jest izolowany /na rys. 3.15 - element o temperaturze T_1 /. Wadą powyższego rozwiązania jest potrzeba okresowego przełączania kondensatora. Przełącznik powinien posiadać wysoką rezystancję upływu /aby nie zwierać przez nią punktu o temperaturze T_1 do masy/ oraz możliwość szybkiego przełączania. Ostatnie w wymagań związane jest z faktem, że dla zapewnienia małego błędu pomiaru wymaga się małego spadku napięcia na kondensatorze w czasie przełączania /szybkie przełączanie, mała upływność kondensatora/ oraz dużej stałej czasowej układu rozładowania kondensatora C , ograniczonej praktycznie pojemnością tego kondensatora oraz rezystancją wejściową miliwoltomierza R_v . W jednym z rozwiązań [94] zastosowano kondensator C o pojemności $100 \mu F$ oraz miliwoltomierz o rezystancji wejściowej $10 M\Omega$ co pozwoliło uzyskać wystarczającą dokładność przy prędkości przełączania około 50 razy na sekundę.

Zwiększenie pojemności kondensatora C /zwykle polistyrenowego napotyka na trudności związane z ich dużymi wymiarami. Zastosowanie kondensatorów elektrolitycznych nie wchodzi w rachubę z powodu ich dużej upływności oraz wytwarzania przez nie własnego napięcia galwanicznego, zmiennego w czasie i w funkcji temperatury otoczenia. Wobec wymaganej dużej stałej czasowej układu rozładowania należy stosować miliwoltomierz o możliwie wysokiej rezystancji wejściowej.

Osobnym problemem jest napęd styków w.w. przełącznika. Wobec możliwości występowania zakłóceń stosowano w powyższej metodzie mechaniczny napęd styków [96] .

Próbie zastosowania powyższej metody do pomiaru gradientu temperatury na próbce przeprowadzono wykorzystując przełącznik z rys. 3.12 przełączając odpowiednio kontaktrony i umieszczając pod nimi kondensator C /z rys. 3.15/. Przy mechanicznym przesuwaniu magnesu stałego sterującego kontaktronami nie obserwowano zakłóceń.

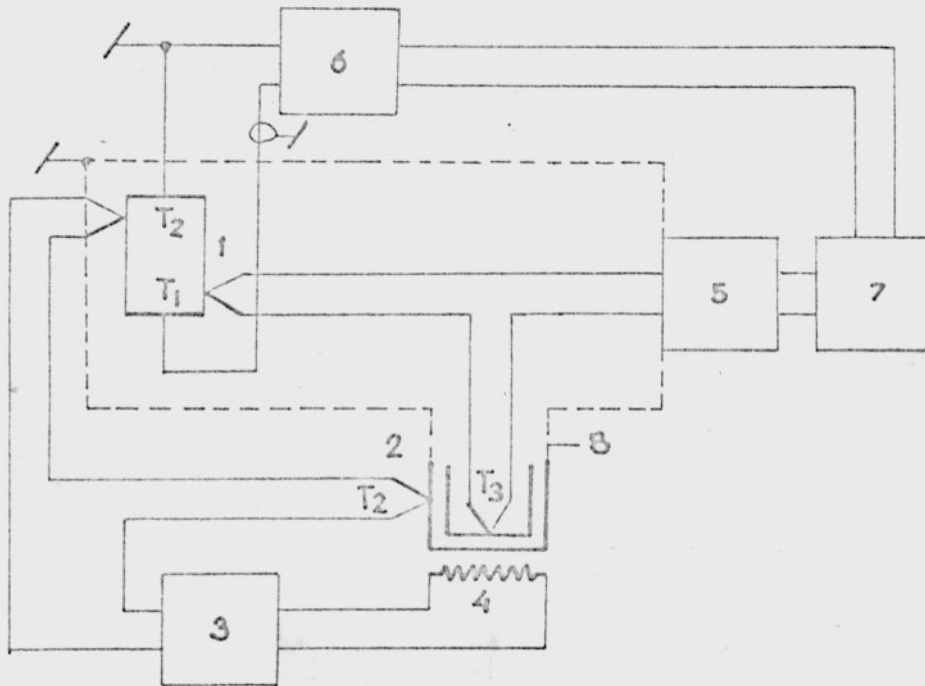
Zastosowanie elektromagnetycznego napędu kontaktronów napotyka jednak na trudności głównie z powodu wprowadzania silnych zakłóceń uniemożliwiających pomiar siły termoelektrycznej.

Wykonano również próby pomiaru różnicy temperatur z zastosowaniem przetwornika fotomagnetoelektrycznego. Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 3.16.

Powyższy układ działa w następujący sposób: różnica temperatur między końcami próbki /1/ $\Delta T = T_2 - T_1$ jest w przybliżeniu równa różnicy temperatur $T_3 - T_1$, gdzie T_3 jest temperaturą radiatora źródła temperatury odniesienia /2/.

Utrzymanie niewielkiej różnicy temperatur $T_3 - T_2$ zapewnia precyzyjny regulator temperatury /3/ sterujący grzejnikiem /4/ nawiniętym na zewnętrznym radiatorze źródła temperatury od-

niesienia /2/. Napięcie uzyskane różnicowo połączonych termopar, umieszczonych w temperaturach T_1 i T_3 steruje przetwornik fotomagnetoelektryczny /5/, który może podobnie jak mierzący siłę termoelektryczną elektrometr /6/ sterować rejestrator X-Y /7/.



Rys. 3.16. Układ do ciągłego pomiaru gradientu temperatury na próbce

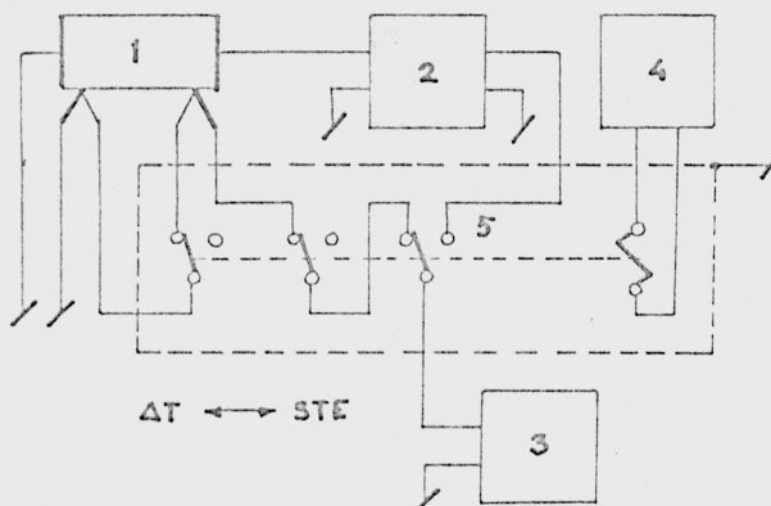
1 - próbka; 2 - źródło temperatury odniesienia; 3 - precyzyjny regulator temperatury; 4 - grzejnik; 5 - przetwornik fotomagnetoelektryczny; 6 - elektrometr; 7 - rejestrator; 8 - ekran.

Pomiar wstępny z zastosowaniem czujnika fotomagnetoelektrycznego wskazuje na stosunkowo małą pewność jego działania, związaną z niedostatecznie dopracowanymi układami regulatora temperatury /3/ oraz przetwornika /5/.

3.4. Czynniki zakłócające pomiary siły termoelektrycznej oraz pomiary gradientu temperatury na próbce

3.4.1. Wpływ stałej czasu elektrometru

W przypadku stacjonarnych pomiarów STE oraz ΔT problem stałej czasu elektrometru nie odgrywa praktycznie roli, ponieważ szybkość odpowiedzi elektrometru jest tu dostatecznie duża. Wpływ czasu odpowiedzi elektrometru może się natomiast uwidocznić w przypadku korzystania z układu pomiarowego, w którym elektrometr jest naprzemian przełączany raz do pomiaru STE a raz do pomiaru ΔT , jak to przykładowo przedstawiono na rys. 3.17. Może się tu bowiem okazać, że czas położenia przełącznika w jednej pozycji jest porównywalny z czasem odpowiedzi elektrometru.



Rys. 3.17. Układ do jednoczesnego rejestrowania zmian siły termoelektrycznej oraz różnicy temperatur.

1 - próbka; 2 - elektrometr; 3 - rejestrator; 4 - generator sterujący; 5 - przełącznik.

Ogólnie bezwładność elektrometru może powodować zaniżenie rzeczywistej wartości współczynnika Seebecka i to tym większe im dłuższy jest czas odpowiedzi elektrometru.

Próbując w ramach niniejszej pracy stosować elektrometry o różnych stałych czasu /Vacutronic, Unitra, Takeda-Riken/ upewniono się, że nie miało to istotnego wpływu na mierzone wartości STE. Z tego też powodu nie przytoczono w niniejszym opracowaniu szczegółowych wyników pomiarowych dotyczących tego problemu.

3.4.2. Wpływ pełzania zera elektrometru

Przy pomiarach siły termoelektrycznej elektrometr pracuje w charakterze miliwoltomierza. Na całkowite pełzanie zera tego przyrządu składają się dwa czynniki:

- pełzanie wynikłe z niestabilności elektronicznego układu elektrometru;
- pełzanie wynikłe z ładowania pojemności wejściowych i pojemności próbki prądem wejściowym elektrometru.

Pierwszy z wymienionych czynników odgrywa rolę w przypadku pomiarów STE na materiale o wysokiej rezystywności i małej wartości współczynnika Seebeck'a, kiedy należy mierzyć napięcia rzędu kilkudziesięciu μV . Elektrometry z wibracyjnym przetwornikiem napięcia stałego na zmienny charakteryzują się bardzo małym pełzaniem zera. Było ono rzędu $200 \mu\text{V}/\text{dobę}$ dla VA-J-51.0 oraz $300 \mu\text{V}/\text{dobę}$ dla TR-84M - Takeda Riken. Elektrometry bez przetwarzania posiadają znacznie większy dryft rzędu $1 \text{ mV}/\text{godz}$ - dla elektrometru 219 A. W sumie wydaje się jednak, że własne pełzanie zera elektrometru może być przy pomiarach STE utrzymane w takich granicach, że praktycznie roli nie odgrywa.

Drugi z wymienionych na wstępie czynników może odgrywać już bardziej zasadniczą rolę, a jego wpływ jest zależny zarówno od właściwości elektrometru jak i od układu pomiarowego.

Pełzanie zera spowodowane ładowaniem pojemności obwodu wejściowego /np. C_{wej} elektrometru; C próbki itp./ przedstawiono dla równych warunków obciążenia wejścia elektrometru na przykładzie elektrometrów: 219 A - rys. 3.18; VA-J-51.0 - 3.19
 $\downarrow$ TR-84M-
 rys. 3.20. Jak widać z przedstawionych wykresów omawiany efekt jest silnie zależny od rezystancji i pojemności próbki oraz układu pomiarowego. Oczywiście omawiany wpływ jest tym mniejszy im jest mniejsza ich rezystancja, a większa pojemność. Wobec silnej /np. wykładniczej/ zmiany rezystancji próbki w funkcji temperatury występującej w czasie pomiaru STE uwzględnienie wpływu omawianej składowej pełzania zera jest praktycznie niemożliwe, zwłaszcza jeżeli cały przebieg jest ponadto nieliniowy /rys. 3.18-3.20/.

Wpływ pełzania zera można skorygować przy spełnieniu następujących założeń:

- szybkość zmian napięcia pełzania w czasie pomiaru jest stała / $k_1 = \text{const}$ /;
- średnia temperatura próbki oraz gradient temperatury na próbce zmieniają się tak nieznacznie, że rezystancję próbki można uważać za stałą;
- szybkość zmian gradientu temperatury jest stała w czasie pomiaru / $k_2 = \text{const}$ /;
- siła termoelektryczna nie ma charakteru relaksacyjnego.

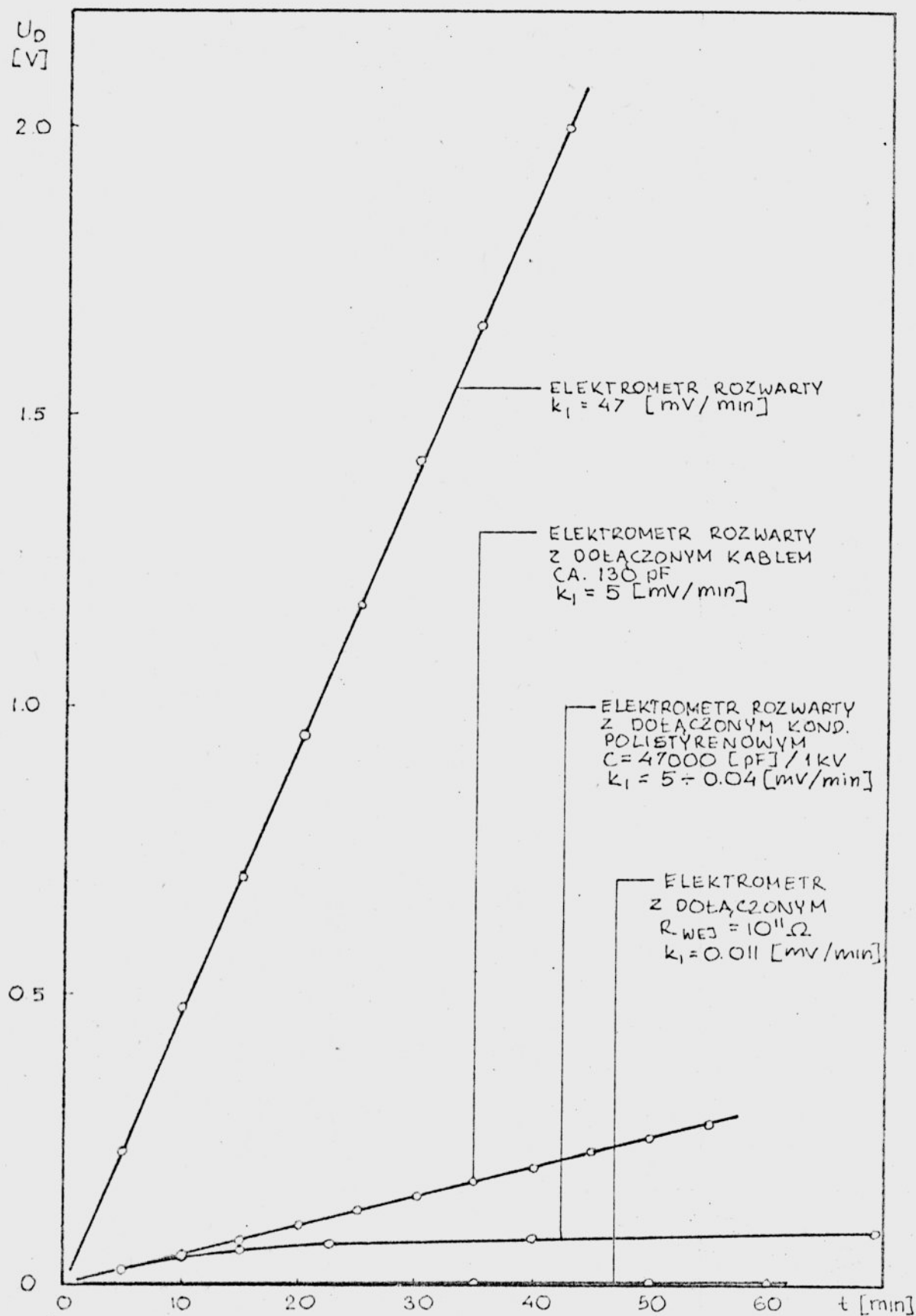
Siłę termoelektryczną powstającą wskutek istnienia zmiennego w czasie gradientu temperatury:

$$\Delta T = k_2 \cdot t \quad /3.1/$$

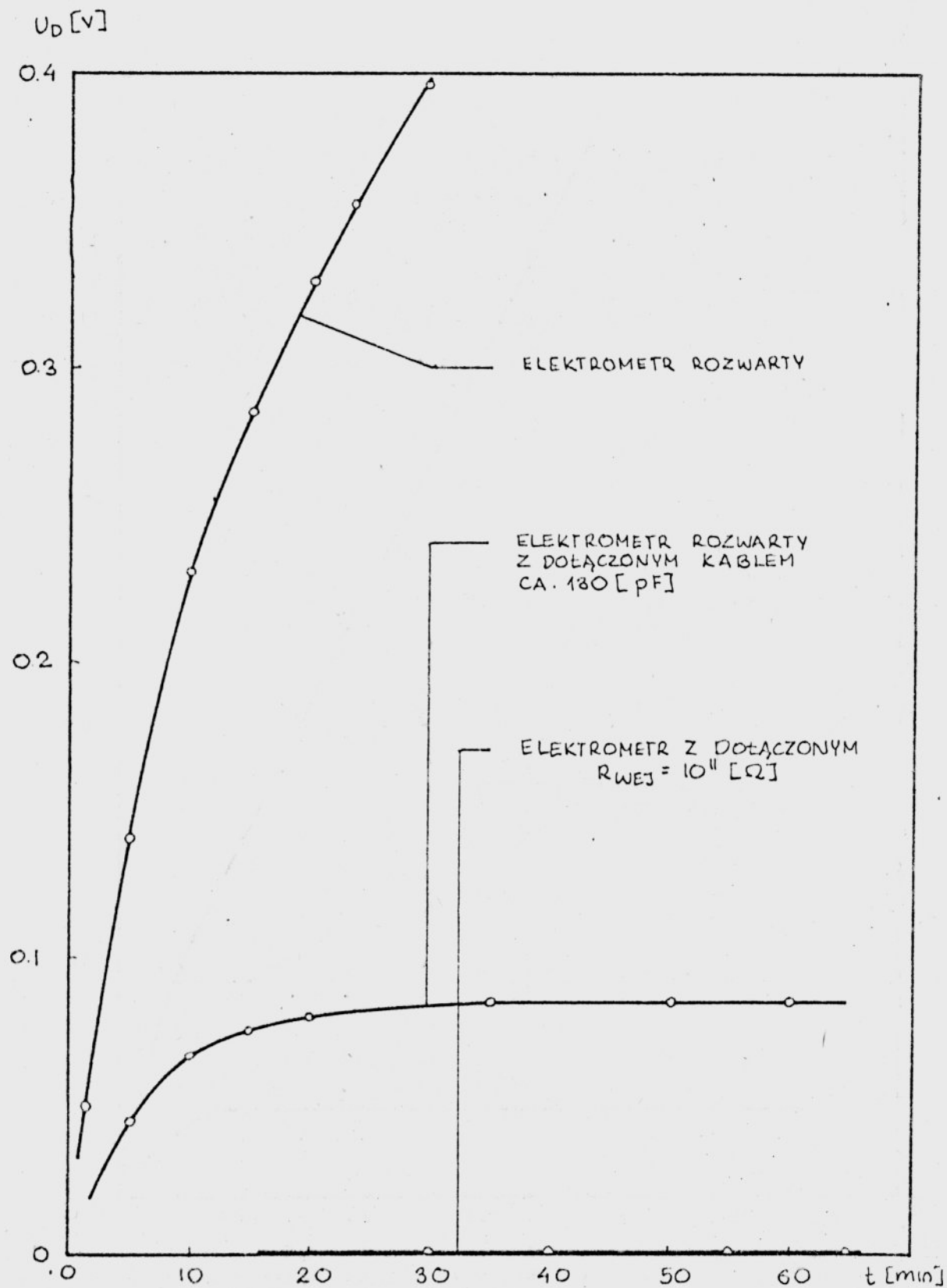
gdzie t - czas

określa zależność /2.1/, którą można zapisać w formie:

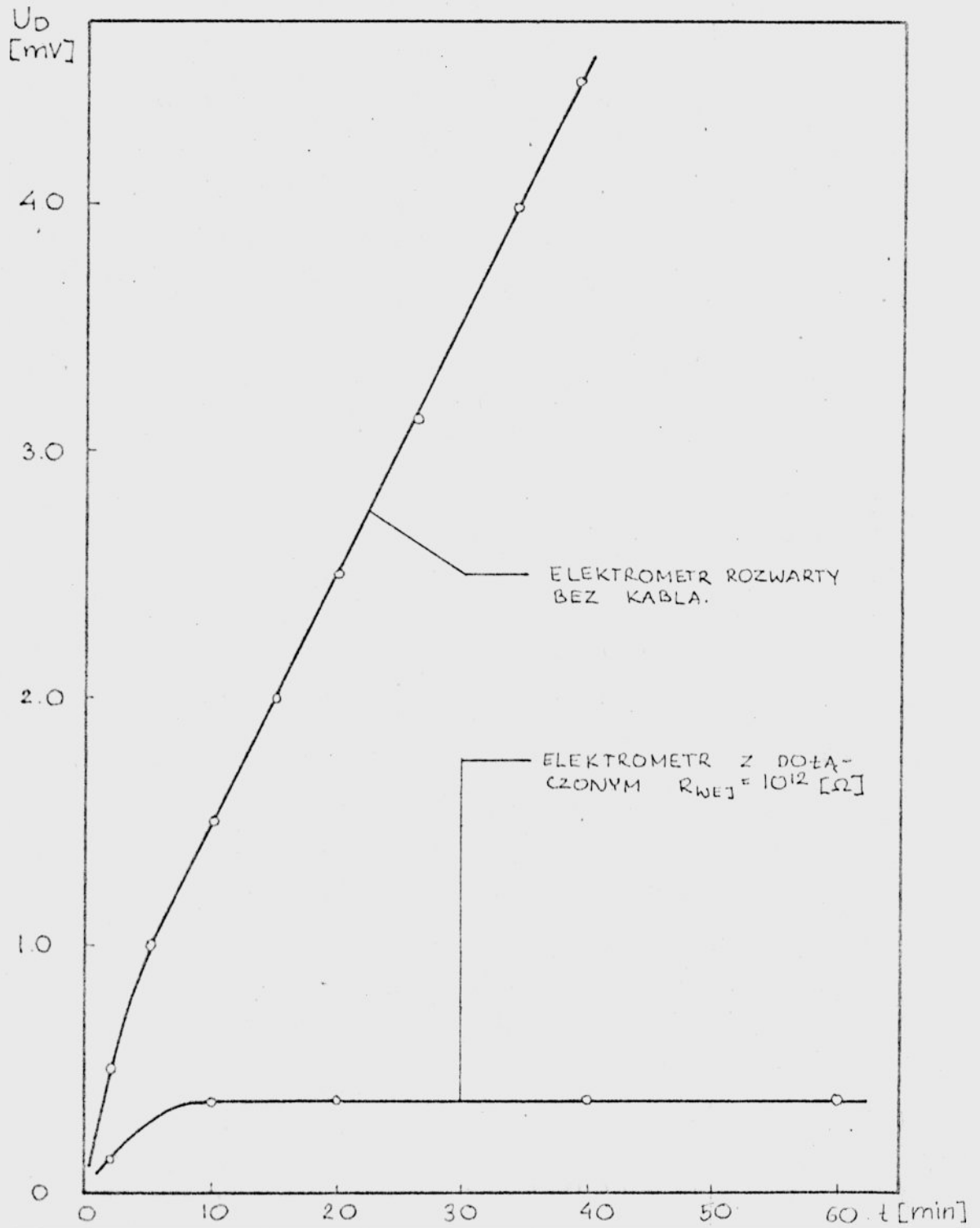
$$U = \alpha \cdot k_2 \cdot t \quad /3.2/$$



RYS. 3.18. WPŁYW OBCIĄŻENIA OBWODU WEJŚCIOWEGO
ELEKTROMETRU 249A NA PRZESUNIĘCIE ZERA SPÓWODOWANE
WYSTĘPOWANIEM PRĄDU WEJŚCIOWEGO



RYS. 3.19. WPŁYW OBCIĄŻENIA OBWODU WEJŚCIOWEGO ELEKTROMETRU VA-J-51.0 NA PĘTZANIE ZERA SPOWODOWANE ISTNIENIEM PRĄDU WEJŚCIOWEGO.



RYS. 3.20. WPŁYW OBCIĄŻENIA OBWODU WEJŚCIOWEGO ELEKTROMETRU TR84-M NA PĘTZANIE ZERE SPOWO DOWANE WYSTĘPOWANIEM PRĄDU WEJŚCIOWEGO.

Zakładając, że elektrometr jest rozwierany w chwili $t=0$ /po uprzednim wyzerowaniu/, wzór na napięcie pełzania U_D przyjmie postać:

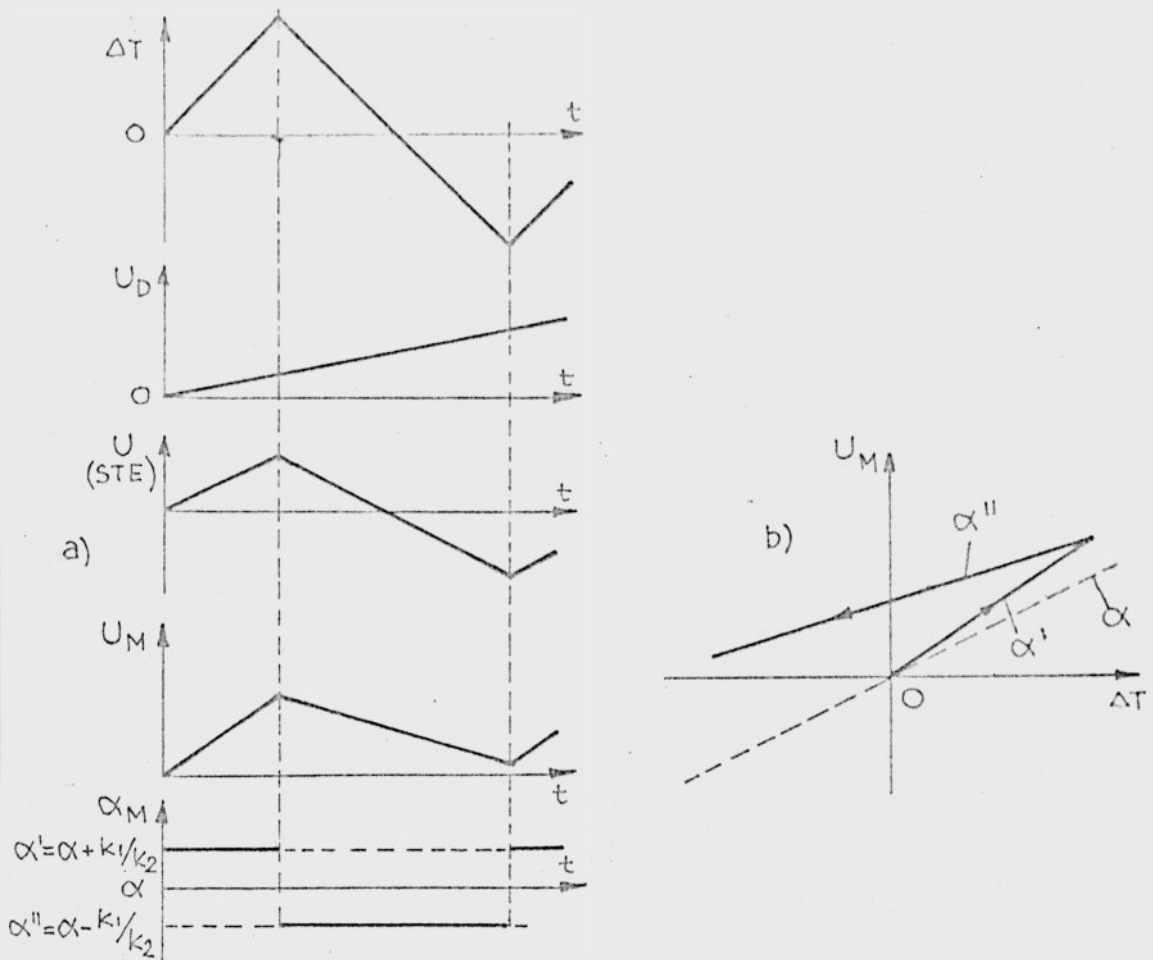
$$U_D = k_1 \cdot t \quad /3.3/$$

Elektrometr mierzy wypadkowe napięcie $U_M = U \pm U_D$. W związku z czym współczynnik α_M wyznaczony z nachylenia otrzymanej charakterystyki $U_M(\Delta T)$ wyrazi się wzorem

$$\alpha_M = \pm \frac{\Delta U_M}{\Delta T} = \alpha \pm \frac{k_1}{k_2} \quad /3.4/$$

gdzie: α - rzeczywista wartość współczynnika Seebecka

Omawiany wyżej efekt zilustrowano na rys. 3.21 a, b

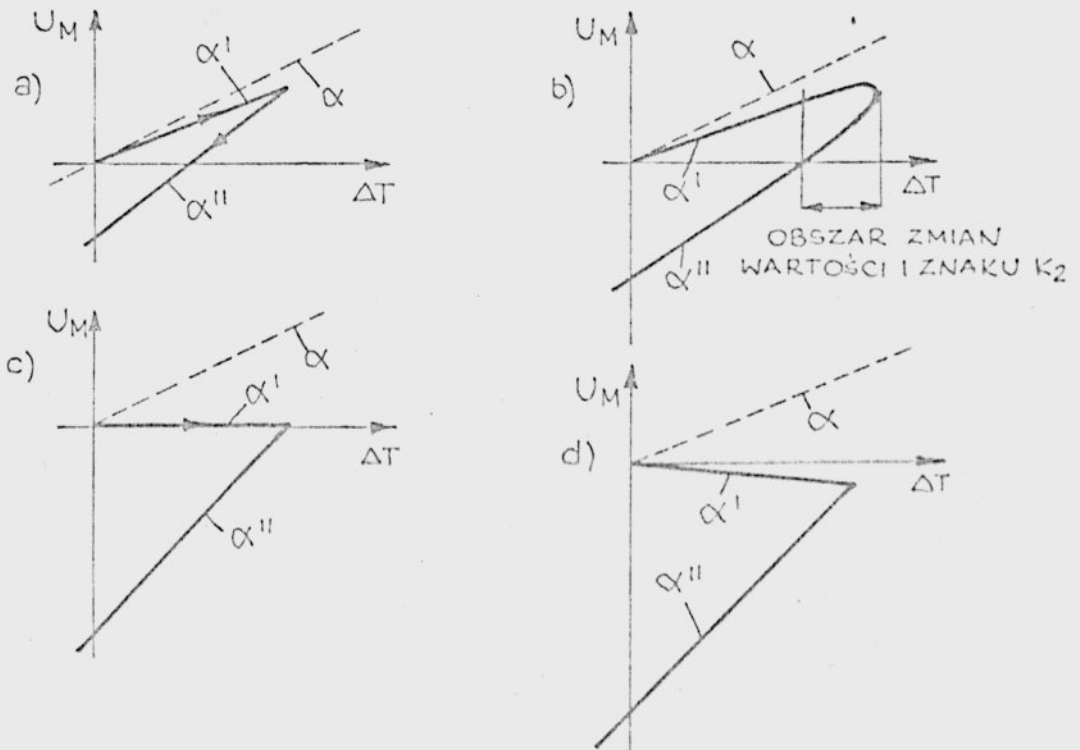


Rys. 3.21. Wpływ pełzania elektrometru na wartość współczynnika α . a - konstrukcja, b - efekt końcowy na wykresie $U_M(\Delta T)$

W nawiązaniu do rys. 3.21 oczywistym się staje, że przy zachowaniu powyższych założeń, współczynnik α wyrazi się średnią arytmetyczną współczynników α' i α'' wyznaczonych dla przeciwnych kierunków gradientu temperatury na próbce

$$\alpha_{sr} = \frac{\alpha' + \alpha''}{2} = \alpha \quad /3.7/$$

Z powyższych rozważań wynika /wyrażenie 3.4, rys. 3.21/, że w zależności od wzajemnych stosunków k_1, k_2 i α można dla tej samej jego wartości rzeczywistej otrzymać różne wykresy $U_M(\Delta T)$ jak to przedstawiono na rys. 3.22 a - c



Rys. 3.22. Zależność charakterystyki $U_M(\Delta T)$ od wartości współczynników k_1, k_2 i α . a, b) $k_1 < k_2 \cdot \alpha$; c) $k_1 = k_2 \cdot \alpha$
d) $k_1 > k_2 \cdot \alpha$

Na podstawie przedstawionych rozważań można sformułować następujące dezyderaty dla zapewnienia właściwych warunków wykonywania pomiarów STE:

- k_1 winno być możliwie małe - tzn. elektrometr powinien mieć minimalny prąd wejściowy;
- k_2 winno być możliwie duże - pomiar powinien być szybki;
- dla znalezienia rzeczywistej wartości współczynnika należy wykonać co najmniej dwie serie pomiarów dla przeciwnych kierunków zmian gradientu temperatury na na próbce /współczynnik α' wyznaczony tylko z jednej serii pomiarów może znacznie odbiegać od rzeczywistej wartości współczynnika α , co najjaskrawiej widać na rys. 3.22 d, gdzie α' ma nawet przeciwny znak niż α /;
- Wartości α' i α'' należy wyznaczać z odcinków krzywej otrzymanej w warunkach $k_2 = \text{const.}$;
- dla dokładnych pomiarów α w przypadku występowania powyższego efektu należy w czasie pomiaru rejestrować zależność $\Delta T(t)$ w celu kontroli k_2 .

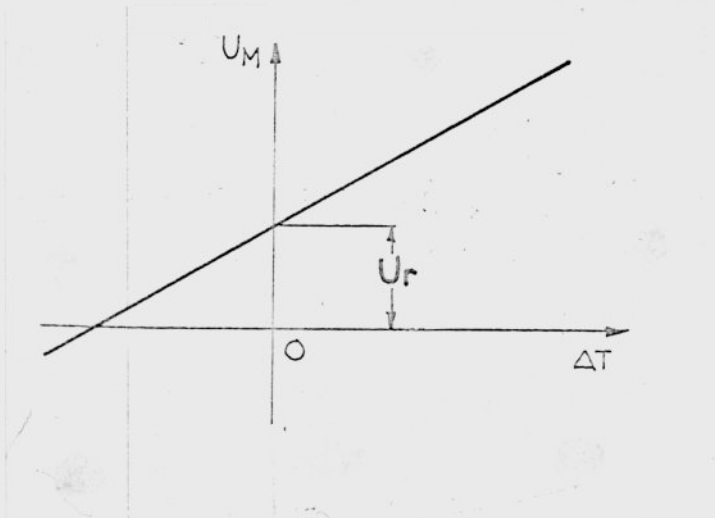
Jak wskazują rys. 2.18 - 2.20 wpływ prądu wejściowego jest praktycznie niezauważalny w przypadku obciążenia wejścia elektrometru rezystancją rzędu $10^6 \Omega$ /np. rezystancja próbki/.

3.4.3. Wpływ czasowych i temperaturowych zmian napięcia resztkowego

Pomiary STE wykonywane na wielu próbkach z różnych materiałów wskazują na częste występowanie na próbce pewnego dodatkowego napięcia tzw. napięcia resztkowego U_r , nawet w przypadku, gdy nie ma na niej gradientu temperatury. Problem jest w ogóle podobny do rozważanego w rozdz. 3.4.2 z tym, że mechanizm jego powstawania - nawet jeśli nie jest znany - to jest na pewno różny od efektów pełzania zera. Takim źródłem zakłóceń był układ pomiarowy - tutaj pochodzą one z badanego obiektu.

Problem występowania napięcia resztkowego jest porusza-

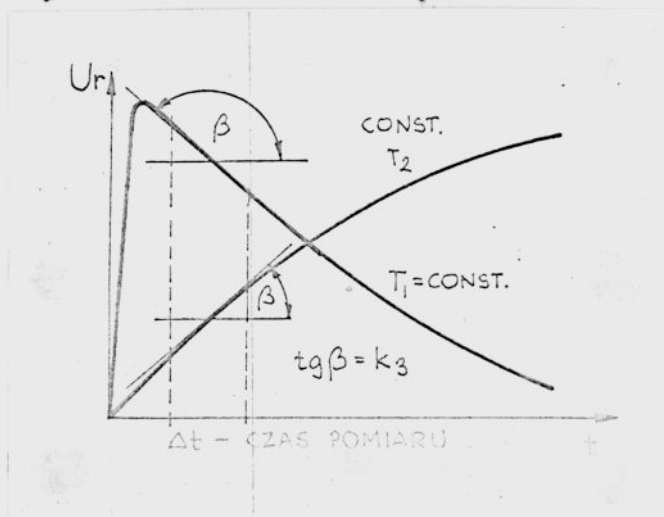
ny tylko w nielicznych pracach [2, 53, 72, 99, 100]. Omawiane zjawisko objawia się nieprzechodzeniem przez punkt /0,0/ prostej na wykresie $U_M(\Delta T)$ dla w pełni wyzerowanego układu pomiarowego. Sytuację ilustruje rys. 3.23



Rys. 3.23

Wpływ napięcia resztkowego U_r na przebieg zależności $U_M(\Delta T)$

Nie wchodząc w naturę napięcia U_r stwierdzono ogólnie, że jego wartość może się zmieniać w funkcji czasu jak i temperatury. Można to w szczególności pokazać przez bezpośredni pomiar napięcia resztkowego na próbkach nagrzewanych izotermicznie. W celu rozpatrzenia wpływu zmian napięcia U_r na wartość mierzonego współczynnika Seebeck'a α_M dogodnie jest rozdzielić zmiany czasowe i temperaturowe w.w. napięcia. Z wykonanych badań jakościowych wynikało, że zależność napięcia U_r od czasu przy stałej temperaturze może przybierać różne formy zilustrowane na rys. 3.24.



Rys. 3.24

Zmiany napięcia resztkowego w funkcji czasu.

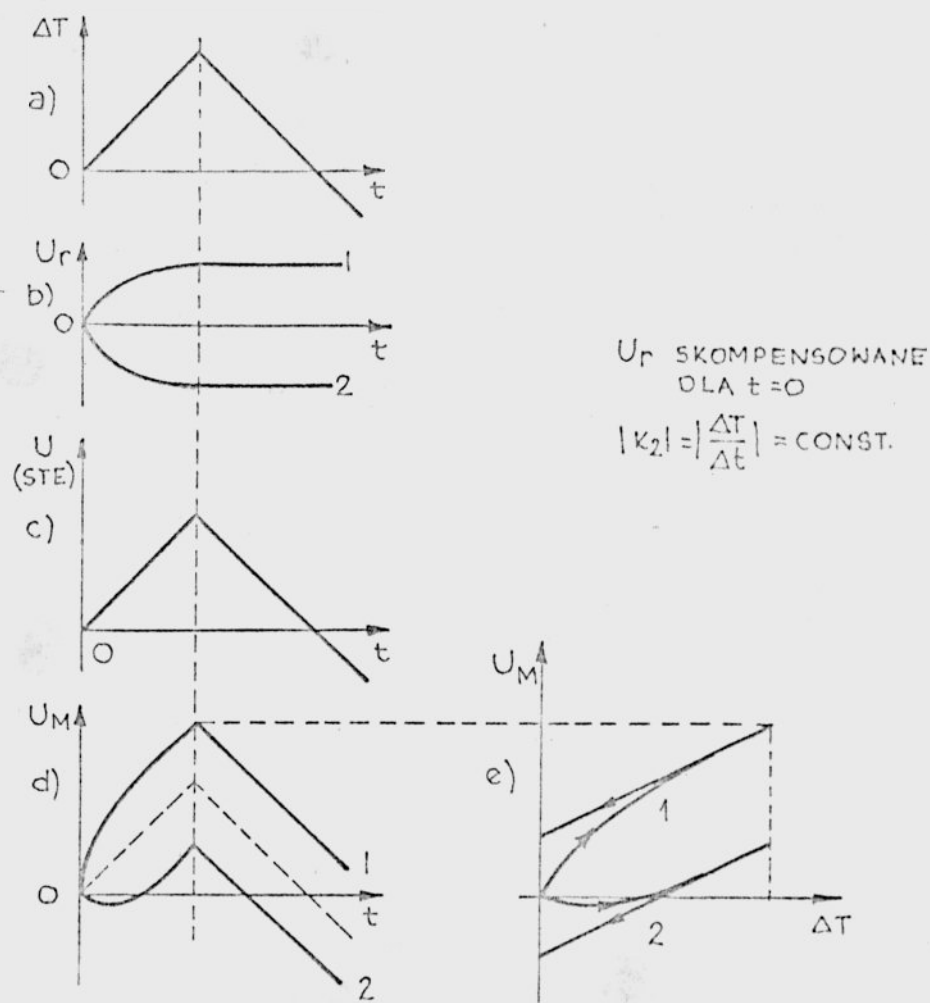
Przez Δt oznaczano tu czas przeciętny wykonania pomiaru charakterystyki $U_M(\Delta T)$. Warto go dobierać na tyle krótki, aby przebieg napięcia U_r od czasu można było aproksymować wzorem:

$$U_r = k_3 \cdot t \Big|_{T=\text{const}} \quad /3.8/$$

gdzie k_3 jest nachyleniem prostej aproksymującej rzeczywisty przebieg $U_r(t)$ w czasie pomiaru. Pominięcie wyrazu wolnego tj. wartości U_r dla $t=0$ wynika z możliwości jej skompensowania przy zerowaniu układu pomiarowego.

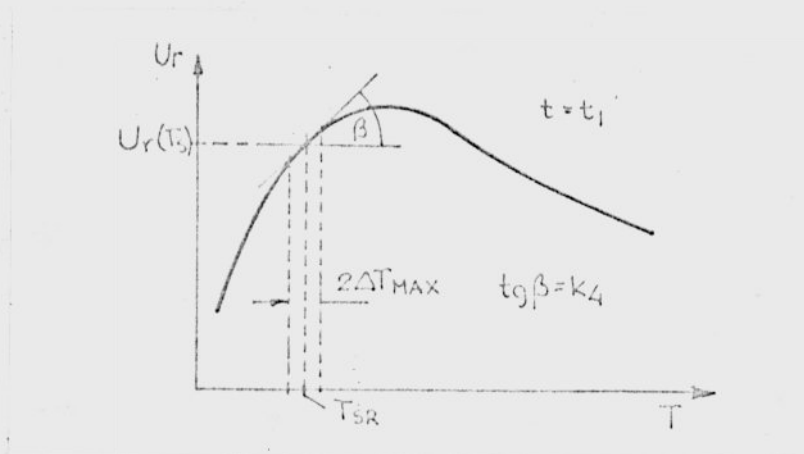
Postać czasowej zależności $U_r(t)$ jest zatem identyczna jak i napięcia $U_D(t)$ /wzór 3.3/ zatem również i wpływ będzie identyczny, tzn. taki, jak przedstawiono na rys. 3.21 a-d, przy czym k_1 należy zastąpić k_3 . Należy zwrócić uwagę na fakt, że nieliniowości na wykresie $U_M = f(\Delta T)$ mogą w tym wypadku powstać zarówno ze zmiany współczynnika k_2 /rys. 3.22 b/ jak i ze zmiany k_3 będącej wynikiem zbyt długiego czasu pomiaru Δt /porównywalnego ze stałą czasową zmian napięcia U_r / Wpływ zmian k_3 w funkcji czasu na wykres $U_M(\Delta T)$ zilustrowano na rys. 3.25.

Powyższe rozważania sugerują oczywiście wykonywanie pomiarów w możliwie krótkim czasie, takim, dla którego wykresy $U_r(t)$ będą liniami prostymi. Jak już wspomniano oprócz czasowych zmian napięcia resztkowego U_r obserwuje się jego zmiany w funkcji temperatury. Przykładową zależność powyższych zmian przedstawiono na rys. 3.26.



Rys. 3.25. Wpływ nieliniowej zmiany napięcia resztkowego $U_r(t)$ na wykres $U_M(\Delta T)$ dla pomiaru długiego /dla którego $U_r(t)$ nie można aproksymować linią prostą/.

a - zależność gradientu temperatury od czasu, b - zależność napięcia resztkowego od czasu, c - zależność niezakłóconej STE od czasu, d - zależność zakłóceniewej STE od czasu, e - otrzymana charakterystyka $U_M(\Delta T)$



Rys. 3.26. Zależność napięcia resztkowego U_r od temperatury

Wykres z rys. 3.26 otrzymano z rodziny krzywych $U_r(t)$ dla $T = \text{const}$ /będącego parametrem/, dla przyjętego $t = t_1$. Zakładając, że pomiar wykonywany jest w temperaturze T_{sr} przy tak małym gradientie temperatury, że słuszna jest aproksymacja $U_r(T)$ linią prostą, zależność $U_r(T)$ przy zaniedbaniu wartości stałej $U_r(T_{sr})$ /możliwość kompensacji dla $T = T_{sr}$ / można określić wzorem:

$$U_r(T) = \frac{1}{2} k_4 \cdot \Delta T \quad /3.9/$$

gdzie: ΔT - gradient temperatury na długości próbki

$$k_4 = \left. \frac{dU_r(T)}{dT} \right|_{T=T_{sr}}$$

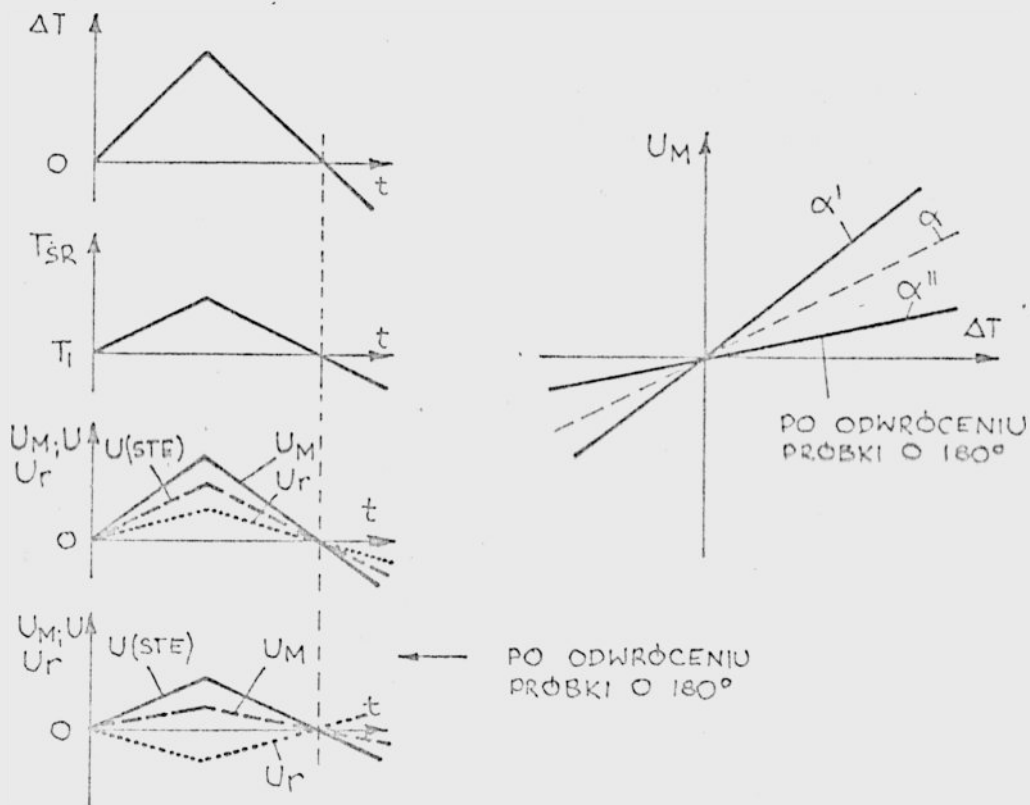
Współczynnik $1/2$ w zależności /3.9/ wynika stąd, że przy gradientie temperatury ΔT , jej temperaturę średnią zmienia się od T_{sr} do $T_{sr} \pm \frac{1}{2} \Delta T$. Odnosi się to do przypadku, w którym jeden z końców próbki ma w czasie pomiaru temperaturę równą T_i , a temperatura drugiego końca zmienia się wraz ze zmianą gradientu temperatury i równa jest $T_i \pm \Delta T$.

Ponieważ elektrometr mierzy sumę napięć $U_M = U + U_r(T)$

zatem wyznaczony z charakterystyki $U_M(\Delta T)$ współczynnik α' będzie określony wzorem:

$$\alpha' = \frac{\Delta U_M}{\Delta T} = \frac{1}{2} k_4 + \alpha \quad /3.10/$$

Znak napięcia U_r zależy od położenia próbki względem elektrod, po odwróceniu próbki o 180° współczynnik k_4 zmieni znak na ujemny a wyznaczona wartość α'' będzie mniejsza od rzeczywistej wartości α . Wykonanie pomiarów wg. powyższej procedury prowadzi znów do relacji /3.7/, przy czym α' i α'' są teraz współczynnikami wyznaczonymi doświadczalnie odpowiednio przed i po odwróceniu próbki. Wpływ temperaturowej zależności U_r przedstawiono na rys. 3.27



Rys.3.27. Wpływ temperaturowej zależności U_r na wykres $U_M(\Delta T)$ i wartość współczynnika α .

U - niezklócona STE; $U_r(T)$ - temperaturowo zależne napięcie resztkowe, U_M - mierzona STE.

Podobnie jak w poprzednich przypadkach również zmiany współczynnika k_4 /wyrażenie 3.9/ wynikłe ze zbyt dużej zmiany temperatury średniej /zbyt dużej zmiany gradientu temperatury/ mogą wpłynąć na nieliniowy przebieg zależności $U_M(\Delta T)$. Z rozważań dotyczących wpływu temperaturowych zmian U_T na wartość α wynika, że odpowiednie pomiary należałoby przeprowadzać bez zmiany temperatury średniej oraz przy małym gradiencie temperatur. Pierwszy z warunków wiąże się ze znacznym utrudnieniem pomiarów związanych z potrzebą ciągłej kontroli temperatury obu końców próbki, drugi zaś z małą wartością mierzonej siły termoelektrycznej. Występowanie napięć resztkowych zaobserwowano w materiałach o rezystywnościach większych od $10^8 [\Omega \text{ cm}]$. Bliższe dane odnośnie napięcia resztkowego zostaną podane w jednym z dalszych rozdziałów.

3.4.4. Wpływ efektu piezoelektrycznego

Przy badaniu siły termoelektrycznej na dielektrykach wykazujących efekt piezoelektryczny /np. szeroko stosowana ceramika oparta na tytanianach i niobatach baru, ołowiu czy wapnia/ można spodziewać się wystąpienia dodatkowego napięcia wynikłego ze ściskania próbki między elektrodami. Napięcie to może się zmieniać w funkcji temperatury z powodu temperaturowej zależności stałej piezoelektrycznej jak i nacisku. Występowanie powyższego efektu można stwierdzić zmieniając nacisk elektrod na próbkę.

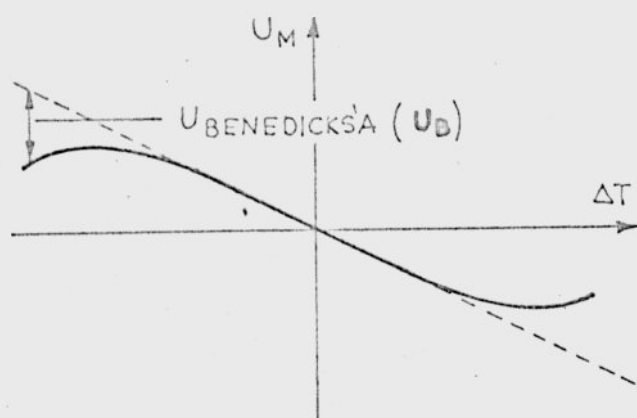
Jeżeli na próbce występuje napięcie piezoelektryczne wykresy $U_M(\Delta T)$ należy wykonać przy stałych temperaturach średnich próbki i odpowiednio zabezpieczyć próbkę przed naprężeniami mechanicznymi.

3.4.5. Wpływ efektu piroelektrycznego

Efekt piroelektryczny, objawiający się powstawaniem napięcia na próbce przy zmianie jej temperatury średniej, może również silnie wpływać na wartość wyznaczanego współczynnika α [7]. Występowanie powyższego efektu można stwierdzić korzystając z zależności wielkości napięcia piroelektrycznego od szybkości zmian temperatury próbki oraz znaku napięcia pizelektrycznego od kierunku zmian temperatury [101]. Wpływ powyższego efektu np. przy niewielkiej sinusoidalnej zmianie temperatury średniej powodować może rozmycie prostej $U_M(\Delta T)$ do elipsy. W takim wypadku należy stosować możliwie niskie prędkości zmian temperatury średniej. Dokładniejsze omówienie powyższego problemu przedstawiono w dodatku 1.

3.4.6. Wpływ efektu Benedicks'a

Efekt Benedicks'a należy do zjawisk nieliniowych i objawia się zależnością współczynnika α od gradientu temperatury [35]. Wpływ w.w. efektu na zależność $U_M(\Delta T)$ przedstawiono na rys. 3.28



Rys. 3.28. Wpływ efektu Benedicks'a na zależność $U_M(\Delta T)$.

Powyższy efekt występuje dla dużych gradientów temperatury $\frac{dT}{dx}$ tzn. takich, dla których już na długości drogi dyfuzji zachodzi widoczna zmiana normalnej koncentracji nośników prądu [35]. Napięcie U_B /rys. 3.29/ bardzo szybko rośnie z temperaturą i ma znak przeciwny niż zwykła STE. Bliższe dane o występowaniu powyższego efektu, oraz jego ujęcie matematyczne i metody badania przedstawiono w pracy [35]. Jak widać z powyższego rysunku wspomniany efekt w zasadzie nie wpływa na dokładność wyznaczenia współczynnika α , niemniej ogranicza maksymalny gradient temperatury, a tym samym wielkość mierzonej siły termoelektrycznej. W przypadku uzyskania krzywej jak na rys. 3.28 współczynnik α należy wyznaczyć z nachylenia prostej stycznej w punkcie $U_M=0, \Delta T=0$ do otrzymanego wykresu.

3.4.7. Wpływ innych napięć zakłócających

W stanowisku do pomiaru siły termoelektrycznej podobnie jak i w innych stanowiskach istnieje wiele źródeł zakłóceń. Głównym źródłem zakłóceń są elementy grzejne. W przypadku zasilania ich napięciem stałym mogą - wskutek różnych wpływów - pojawiać się na próbce napięcia stałe wprowadzające zakłócenia podobne do omawianych w punkcie 3.4.3 [53]. Z powyższego powodu bardzo często stosuje się zasilanie napięciem zmiennym. Pojawia się jednak problem dokładnego ekranowania układu /elektrody - próbka/ przed wpływem pól zmiennych i zakłóceń przenikających z sieci. Do regulacji temperatury obiektów nie wymagających znacznych mocy. używa się regulatorów z zasilaniem stałoprądowym, zaś przy większych mocach - impulsowych /proporcjonalnych, dwustanowych itp./

W układach opracowanych w IPEiE zastosowano z pełnym powodzeniem regulatory impulsowe-tyrystorowe. Przy pomiarach siły termoelektrycznej należy zwrócić baczną uwagę na wysoką rezystancję izolacji przynajmniej jednej z elektrod. W opracowanych stanowiskach mierzono rezystancję między obiema elektrodami dociskanyymi do próbki rozdzielonymi szczeliną powietrzną. W każdym wypadku rezystancja upływu elektrody izolowanej była większa od $10^{14} \Omega$.

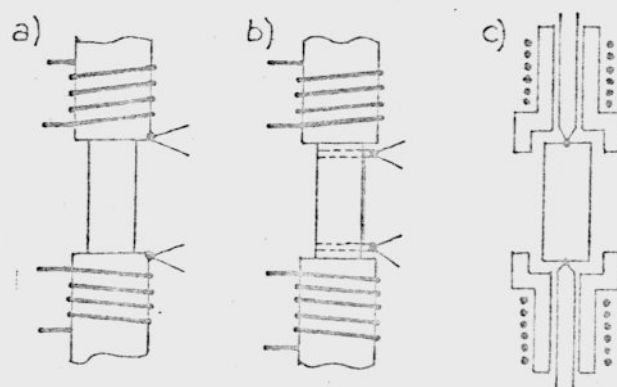
3.4.8. Czynniki wpływające na zmniejszenie dokładności pomiaru gradientu temperatur na próbce

W większości przypadków do pomiaru gradientu temperatury na próbce wykorzystuje się termopary. Przy wyborze termopar należy zwrócić uwagę głównie na ich stabilność w odpowiednim zakresie temperatur uwarunkowaną właściwościami fizyko-chemicznymi materiałów, z których została wykonana [88].

^{-owi}
Problem stabilności termopar i ich chemicznego oddziaływania z otaczającą atmosferą zwłaszcza przy pomiarach wysokotemperaturowych poświęcono wiele prac [102-105]. Równie ważnym problemem jak stabilność termopar jest ich identyczność oraz sposób przymocowania do próbki.

Dokładność pomiaru różnicy temperatur na próbce określona jest nie tylko sposobem jej włączenia w układ elektryczny, czy też dokładnością jej skalowania, ale również opornością cieplną styku termopara-próbka, czyli sposobu jej przymocowania.

Sposoby zmniejszenia wpływu oporności cieplnej styku termopara-próbka przedstawiono w pracach [73, 106, 107]. Przykłady zamocowania termopar przedstawiono na rys. 3.29 [73].



Rys. 3.29. Typowe przykłady zamocowania termopar do pomiaru gradientu temperatur [73] .

Najczęściej korzysta się ze sposobu a - rys. 3.29, w którym termopary przymocowuje się do dobrze przewodzących bloków, dociskanych do powierzchni próbki. Metoda ta, choć najmniej dokładna /nieokreślony styk próbka-blok grzejny/, jest stosowana z powodu możliwości łatwej i szybkiej wymiany próbki. Talet tych nie posiadają sposoby b i c /rys. 3.29/. Z drugiej strony pomiary temperatury, czy też różnicy temperatur, są tutaj obarczone o wiele mniejszym błędem. W przykładzie 3.29 b termopaty są przylutowane do dobrze przewodzących ciepło prętów /Ag, Pt/ wciśniętych, bądź zaprasowanych w próbce, zaś w 3.29 c zlikwidowano transport ciepła przez termopary na zewnątrz przepuszczając je przez bloki grzejne.

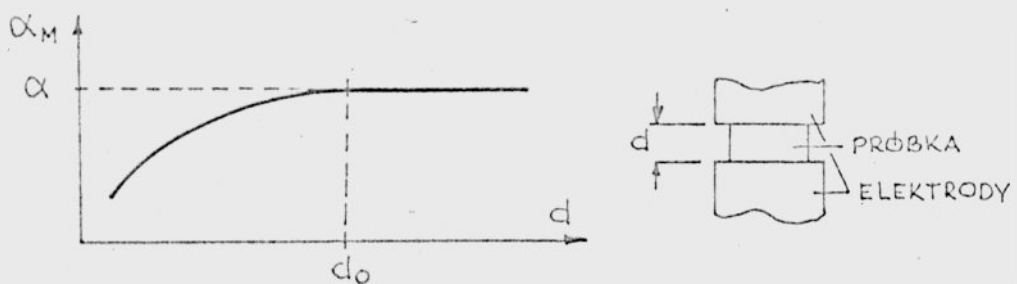
W przypadku próbek prasowanych /materiały tlenkowe, organiczne/ bardzo często wprowadza się bezpośrednio termopary do nich samych zamiast prętów jak na rys. 3.29 b.

W trzech ostatnich wymienionych sposobach umieszczenia termopar oporność cieplna styku próbka-blok grzejny nie wpływa na dokładność pomiaru. Błąd pomiaru temperatury termoparą umiesz-

czoną w próbce zależy od średnicy termopary, głębokości jej umieszczenia, przewodnictwa cieplnego zarówno materiału badanego jak próbki. Dokładną analizę błędów dla powyższego przypadku przedstawiono w pracy [108] .

Ogólnie biorąc jeśli pomiary są wykonywane na niewielkiej ilości próbek, korzysta się wtedy z metod, w których termopary mocuje się na próbkach. Dla większej ilości pomiarów - termopary montowane są w blokach grzejnych.

Współczynnik α wyznaczony w układzie jak na rys. 3.29 a może być mniejszy od rzeczywistego z powodu pomiaru gradientu temperatury zwiększonego o spadki temperatur na dwóch stykach blok-próbka. Aby uniknąć powyższego błędu pomiary α należy wykonywać na próbkach o odpowiedniej grubości, tzn. takiej, dla której oporność cieplna próbki jest dużo większa od oporności styków. W tym celu należy wykonać wykres α_M zmierzonego w funkcji grubości próbek jak to pokazano na rys. 3.30.



Rys. 3.30. Wpływ grubości próbki na wartość mierzonego współczynnika Seebeck'a α_M .

W badaniach współczynnika α na półprzewodnikach korzysta się z próbek długich /o dużych d /, dla których stosunek powierzchni, przez którą przepływa strumień ciepła, do długości

ci próbki waha się w granicach 0,1 - 2 mm [36, 55, 65] .

Ponieważ oporność cieplna zależy od wymiarów próbki identycznie jak elektryczna, więc wykonanie wykresu jak na rys. 3.30 jest istotne zwłaszcza w przypadku, gdzie interesująca jest minimalna grubość próbki /rys. 3.30/ ze względu na zminimalizowanie jej rezystancji.

Oczywistym jest, że dalsze pomiary należy wykonywać na próbkach, których $d \geq d_0$.

Ponieważ do określenia różnicy temperatur na próbce potrzebne są dwie termopary pojawia się problem identyczności termopar. Jeżeli współczynniki termoelektryczne obu termopar różnią się nieco od siebie o wartość $\delta\beta = \beta_1 - \beta_2$ to przy określeniu różnicy temperatur ΔT względny błąd jest równy

$$\frac{\delta\Delta T}{\Delta T} = \frac{\bar{T}}{\Delta T} \frac{\delta\beta}{\beta} \quad /3.11/$$

gdzie $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ - temperatura średnia próbki

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

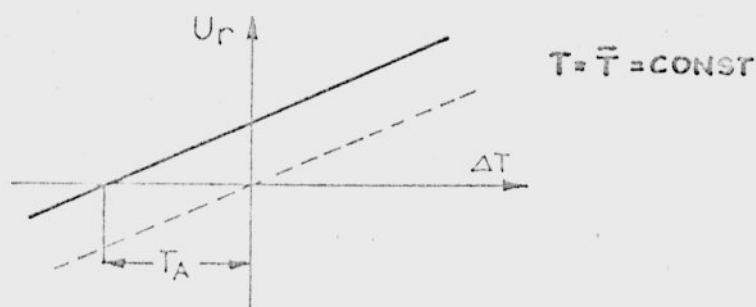
Dla $\Delta T = 1^\circ$ i $\bar{T} = 1000^\circ\text{C}$ przy $\delta\beta/\beta = 0,05\%$ względny błąd różnicy temperatur jest równy 50 %.

W pracy [109] przedstawiono sposób pozwalający zmniejszyć do minimum wpływ nieidentyczności termopar przy wyznaczaniu współczynnika α .

W tym celu pomiar należy przeprowadzić co najmniej dwukrotnie, dla dwóch różnych gradientów temperatury, ale dla niezmienniej temperatury średniej. Rozważanie, z których wynika taka procedura pomiaru przedstawiono w dodatku nr 2.

Nieidentyczność termopar powoduje wystąpienie asymetrii na wykresie siła termoelektryczna w funkcji gradientu temperatury. Odpowiedni przykład przedstawiono na rys. 3.31.

Ponieważ siła termoelektryczna jest równa zeru w przypadku,



Rys. 3.31. Wpływ nieidentyczności termopar na wykres siła termoelektryczna - gradient temperatury.

gdy $\Delta T = 0$ zatem cały wykres z rys. 3.31 został przesunięty po osi ΔT o wartość ΔT_A równą:

$$\Delta T_A = \frac{\int_{T_0}^{\bar{T}} \delta \beta(\tau) d\tau}{\beta(\bar{T})}$$

gdzie:

T_0 - temperatura odniesienia.

Wpływ nieidentyczności termopar na wykres $U_M(\Delta T)$ rys. 3.31 jest identyczny jak wpływ czasowych zmian napięcia reszkowego rys. 3.23. Pojawia się zatem problem ich rozróżnienia.

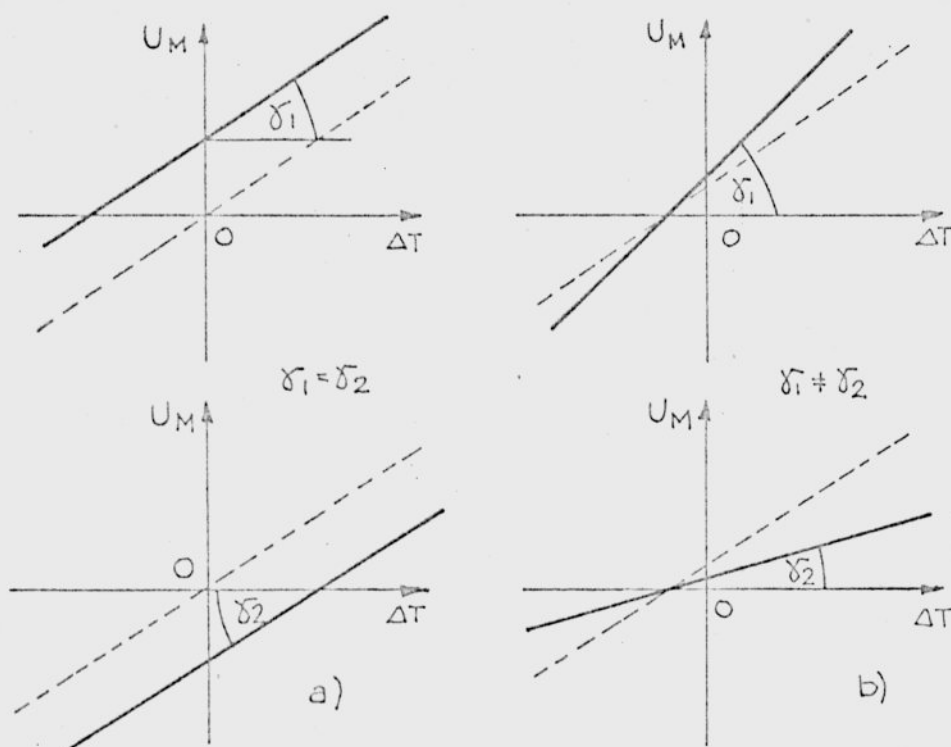
Można go rozwiązać wykonując pomiary współczynnika

α na materiale o małej rezystywności /nie występuje napięcie reszkowe/ i dobrze znanym przebiegu $\alpha(T)$. Jeżeli materiał wzorcowy jest nie/dostępny można wykonać dwie serie pomiarów na tej samej próbce - przed i po odwróceniu próbki.

Jeżeli za przesunięcie wykresu $U_M(\Delta T)$ odpowiada U_r to powinno zmienić znak, zmieni się zatem znak $k_3 = \frac{dU_r}{dT}$ a więc również i nachylenie prostej $U_M(\Delta T)$. Powyższe zmiany nie wystąpią jeżeli za przesunięcie odpowiada nieidentyczność

termopar. Powyższe sposoby można stosować dla układu, w którym termopary są zamontowane w blokach grzejnych. Jeżeli ter-

mopary są zamontowane w próbce na stałe o wpływie dyskutowanych czynników można sądzić badając nachylenie prostej otrzymanej dla dwóch położań próbki jak to przedstawiono na rys. 3.32.



Rys. 3.32. Wpływ zmiany położenia próbki na wykres $U_M(\Delta T)$ gdy za asymetrię odpowiada:

a - nieidentyczność termopar; b - czasowa zmiana napięcia asymetrii.

Jeżeli czasowe zmiany U_r są względnie szybkie to oba wpływy można rozdzielić przez obserwację napięcia asymetrii w czasie w warunkach $T_{sr} = \text{const}$ i $\Delta T = \text{const}$. Należy również podkreślić, że odwrócenie kierunku zmian gradientu nie wywoła zmian na wykresie $U_M(\Delta T)$ jeżeli za przesunięcie odpowiada nieidentyczność termopar. Jeżeli za przesunięcie odpowiada U_r to zaobserwuje się zmiany uwidocznione na rys. 3.22.

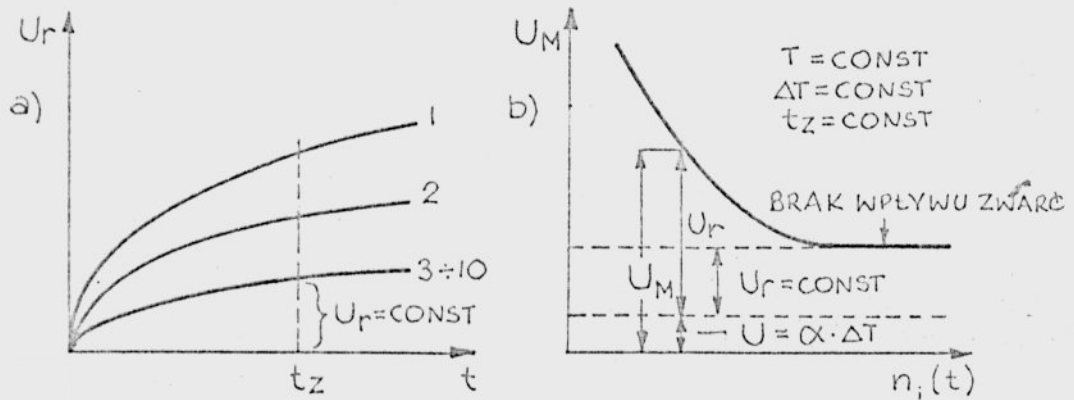
3.4.9. Wpływ okresowego zwierania próbek

W większości stosowanych stanowisk pomiarowych pomiar gradientu temperatury na próbce wykonuje się za pomocą różnicowo połączonych termopar. W takim przypadku próbka na okres pomiaru gradientu temperatury jest zwarta przez oporność termopary wynoszącą w najlepszym przypadku kilkaset omów /izolacja spoiny jednej z termopar jest możliwa tylko w przypadku badania materiału o niskiej rezystywności/.

Z faktem zwarcia próbki łączą się następujące zjawiska:

- prądowe obciążenie próbki ,
- sprowadzenie napięć U_D /pełzania elektrometru/
oraz U_r /resztkowego/ do zera.

Prądowe obciążenie próbki może spowodować zmianę rozkładu temperatury w próbce na skutek wystąpienia efektu Peltiera, co w konsekwencji może prowadzić do relaksacyjnego charakteru siły termoelektrycznej - poprzez stałą czasu układu cieplnego próbki oraz nieprawidłowy pomiar gradientu temperatury. Możliwość wystąpienia omawianego efektu można sprawdzić kontrolując temperaturę styków próbki, przez którą przepływa stały prąd. Zasadniczy wpływ na dokładność pomiarów siły termoelektrycznej posiada drugi z omawianych czynników. Wpływ czasowych zmian napięć U_D i U_r przy ich okresowym zwieraniu jest identyczny i bardzo silnie zależy od wartości współczynników odpowiednio k_2 i k_3 oraz ich zmian w funkcji czasu. Przykład wpływu kolejnych zwarć na czasowe przebiegi napięcia resztkowego przedstawiono na rys. 3.33 a.



Rys. 3.33. Wpływ kolejnych zwarć - n na czasowe przebiegi napięcia resztkowego - a; oraz na napięcie mierzone na próbce w trakcie pomiaru STE.

Podobnie jak $U_r(t)$ może się zachowywać napięcie pełzania za krótko wygrzanego elektrometru [np. 219 A]. Występowanie powyższego zjawiska łatwo stwierdzić wykonując wykres jak na rys. 3.33 b. Pomiary wykonuje się identycznie jak przy wyznaczaniu zależności $U_M(\Delta T)$, tylko przy warunkach: stałego gradientu temperatury, czasu zwłoki t_z /po którym następuje odczyt/ i temperatury. Oczywistym jest, że zmian napięcia U_r w funkcji ilości zwarć-n /a więc w funkcji czasu/ mogą się nałożyć na wykres $U_M(\Delta T)$, /wykonywany też w funkcji czasu/ wprowadzając znaczny błąd a nawet zmianę znaku wyznaczonego współczynnika α . Z powyższych rozważań wynikają następujące dezyderaty:

- jeżeli występuje napięcie resztkowe, pomiary z okresowym zwarciem próbki są możliwe jedynie w wypadku, gdy po pewnej ilości zwarć można dojść do ustalonego przebie-

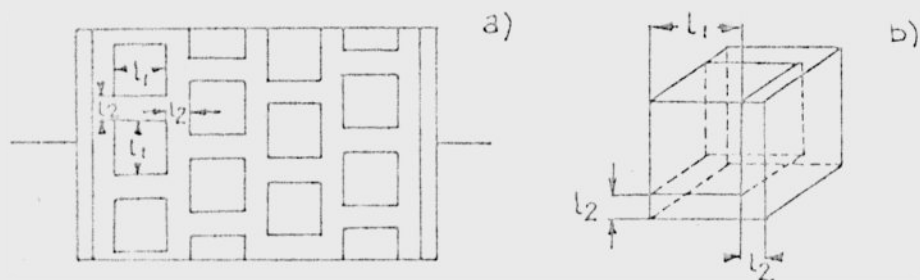
gu $U_r(t)$ - tak jak to przedstawiono na rys. 3.33 a;

- kolejne odczyty napięcia należy przeprowadzać po określonym i zawsze takim samym czasie, oraz po takiej ilości zwarć próbki, po której dla stałego gradientu temperatury otrzyma się liniowy przebieg mierzonego napięcia w funkcji ilości pomiarów;
- otrzymana wartość współczynnika α_M może być reprezentatywna dla badanego materiału jedynie wtedy, gdy wartość siły termoelektrycznej $U = \alpha \cdot \Delta T$ jest co najmniej porównywalna z U_{rconst} /rys. 3.33 b/.

3.4.10. Wpływ niejednorodności próbki

Niejednorodność próbki może się pojawiać w postaci jej naturalnej wielofazowej struktury - np. gdy próbka w całej swej objętości składa się z oddzielnych krystalitów rozdzielonych obszarami amorficznymi; Może być też niejednorodny rozkład koncentracji domieszek wzdłuż gradientu temperatury.

Wpływ pierwszego typu niejednorodności na wartość współczynnika α można rozpatrywać w oparciu o model badanego materiału przedstawiony na rys. 3.34 a



RYC. 3.34. MODEL NIEJEDNORODNEJ PRÓBK. a - PRÓBKA
b - ELEMENT PRÓBK

Próbka przedstawia sobą układ regularnie rozmieszczonych krystalitów o boku l_1 , rezystywności ϱ_1 i różnicowej sile termoelektrycznej α_1 , połączonych ze sobą poprzez warstwę czynnika wiążącego o grubości l_2 , rezystywności ϱ_2 oraz różnicowej sile termoelektrycznej α_2 . Tak zdefiniowaną próbkę można przedstawić jako zbudowaną z elementów przedstawionych na rys. 3.34 b.

Rozpatrując przepływ ciepła oraz prądu elektrycznego wzdłuż próbki otrzymuje się [110] następujące ^{wyrażenie łączące} wartości mierzoną /efektywną/ α_M i rzeczywistą α_1 współczynnika Seebeck'a

$$\frac{\alpha_M}{\alpha_1} = \frac{1}{[1 + \beta \varepsilon (\beta + 2)] \{ \mathcal{K} (1 + \beta)^2 + \beta [1 + \mathcal{K} \beta (\beta + 2)] \}} \cdot \left(\mathcal{K} [1 + \beta]^2 + \right. \\ \left. + \{ [\beta + \mathcal{K} \beta^2 (\beta + 2)] [1 + \beta \varepsilon (\beta + 2)] + \mathcal{K} \beta \varepsilon (1 + \beta^2) (\beta + 2) \} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)$$

gdzie

/3.12/

$$\beta = l_2 / l_1 \quad \text{/patrz rys. 3.34 a, b/}$$

$\mathcal{K} = \lambda_2 / \lambda_1$ - stosunek przewodności cieplnych odpowiednio czynnika wiążącego i krystalitów;

$$\varepsilon = \varrho_1 / \varrho_2$$

dla $\beta \ll 1$ i $\varepsilon \ll 1$ przy niewielkich wartościach $\mathcal{K}$ wzór /3.12/ przyjmuje postać

$$\frac{\alpha_M}{\alpha_1} = \frac{1}{\mathcal{K} + \beta} [\mathcal{K} + \beta (1 + \mathcal{K} \varepsilon) \frac{\alpha_2}{\alpha_1}] \quad \text{/3.13/}$$

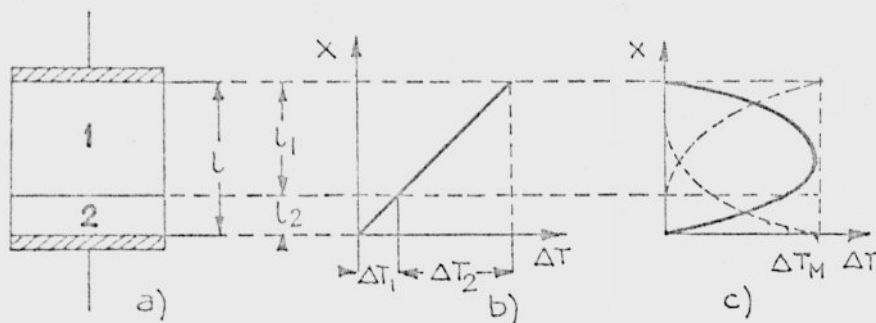
Najczęściej występuje taka sytuacja, że $\beta \ll \mathcal{K}$ oraz

$$\beta (1 + 2 \mathcal{K} \varepsilon) \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \ll \mathcal{K}. \quad \text{W takich warunkach jak widać z równa-}$$

nia /3.13/ $\alpha_M = \alpha_1$ tzn przy dostatecznie wąskich obszarach styku mierzona wartość współczynnika Seebeck'a jest równa ^{wartości} rzeczywistej.

Wpływ drugiego z w.w. rodzajów niejednorodności można roz-

patrzeć w oparciu o rys. 3.35.



RYŚ. 3.35 MODEL NIETJEDNORODNEJ PRÓBKII a) - PRÓBKA b, c - ROZKŁAD TEMPERATUR W PRÓBCE ODPOWIEDNIO PRZY POMIARACH STACJONARNYCH I NIESTACJONARNYCH.

W najprostszym przypadku, gdy próbkę możemy potraktować jako dwuwarstwową rys. 3.35 a, o grubościach warstw l_1 i l_2 i o wartościach różnicowej siły termoelektrycznej odpowiednio α_1 i α_2 zmierzmy wartość α_M równą:

$$\alpha_M = \alpha_1 \frac{\Delta T_1}{\Delta T} + \alpha_2 \frac{\Delta T_2}{\Delta T} \quad /3.14/$$

W warunkach stacjonarnych, tzn. dla liniowego rozkładu temperatury w próbce - rys. 3.35 b /przy założeniu równej przewodności cieplnej warstw 1 i 2/ odpowiednie spadki temperatury będą proporcjonalne do grubości warstw.

W przypadku wykorzystania pomiarów w warunkach niestacjonarnych, gdy rozkład temperatury w próbce jest nieliniowy - rys. 3.35 c mierzona wartość α_M może przyjmować różne wartości, w krańcowym przypadku od wartości α_1 do α_2 .

Ponadto w przypadku pomiarów niestacjonarnych na próbce może wystąpić napięcie nawet przy mierzonym gradiencie temperatury równym zero, o wartości

$$U_N = \Delta T_M (\alpha_1 - \alpha_2)$$

gdzie ΔT_M - różnica temperatur między wnętrzem a powierzchniami próbki w miejscu styku warstw - rys. 3.35 c.

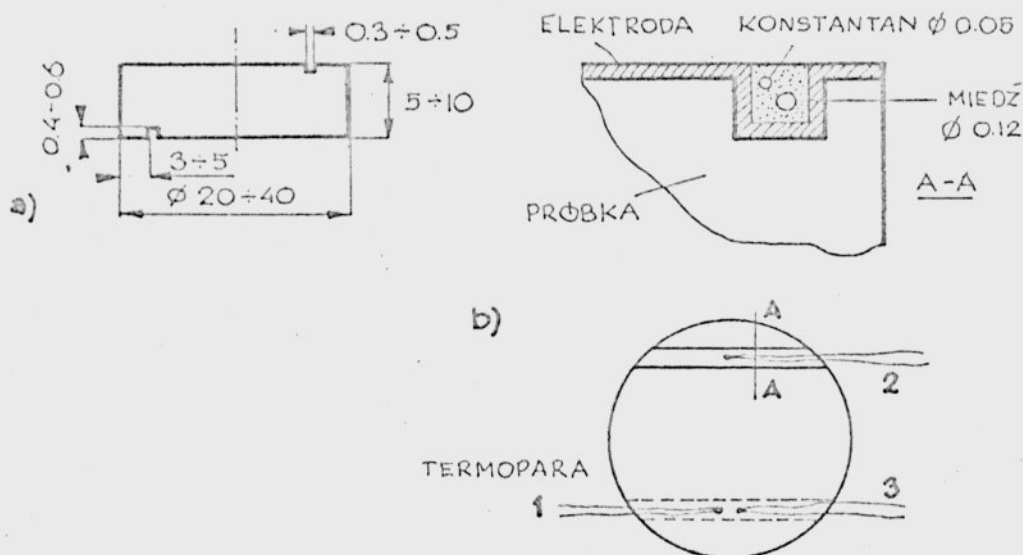
Powyższy efekt, przyjęty jako zakłócający, może wносить informacje o istnieniu niejednorodnego rozkładu domieszki w badanej próbce.

Wymienione wyżej wpływy różnych czynników na dokładność pomiaru STE nie wyczerpują tematu. Wpływy takich czynników jak napięcia galwanicznego, ładunku przestrzennego, czy polaryzacji zostały pozraktowane wspólnie i włączone do rozdz. 3.4.3.

3.5. Dobór warunków pomiaru i technika pomiaru

3.5.1. Przygotowanie próbki

Wszystkie pomiary w niniejszej pracy wykonano na próbkach z ceramiki kondensatorowej o wymiarach jak na rys. 3.36 a



Rys. 3.36. Próbkę z ceramiki kondensatorowej.

a - wymiary; b - zamocowanie termopar.

Próbki otrzymywano z Zakładów Ceramiki Radiowej w Warszawie.

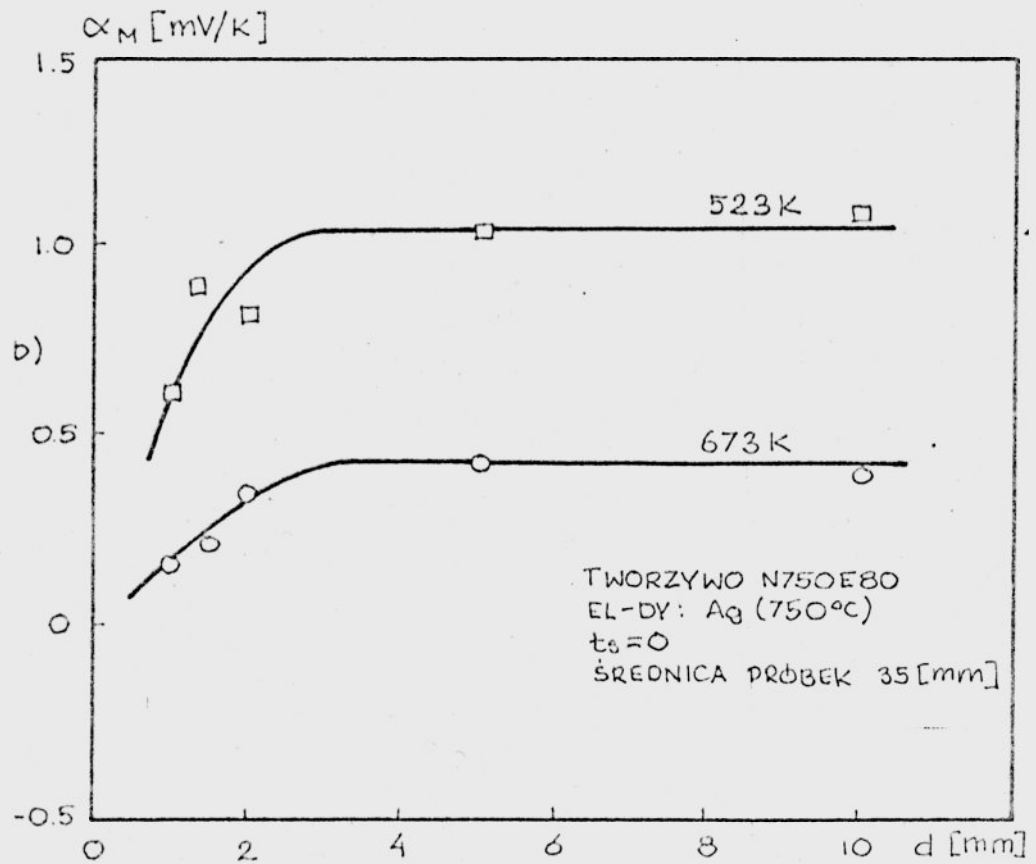
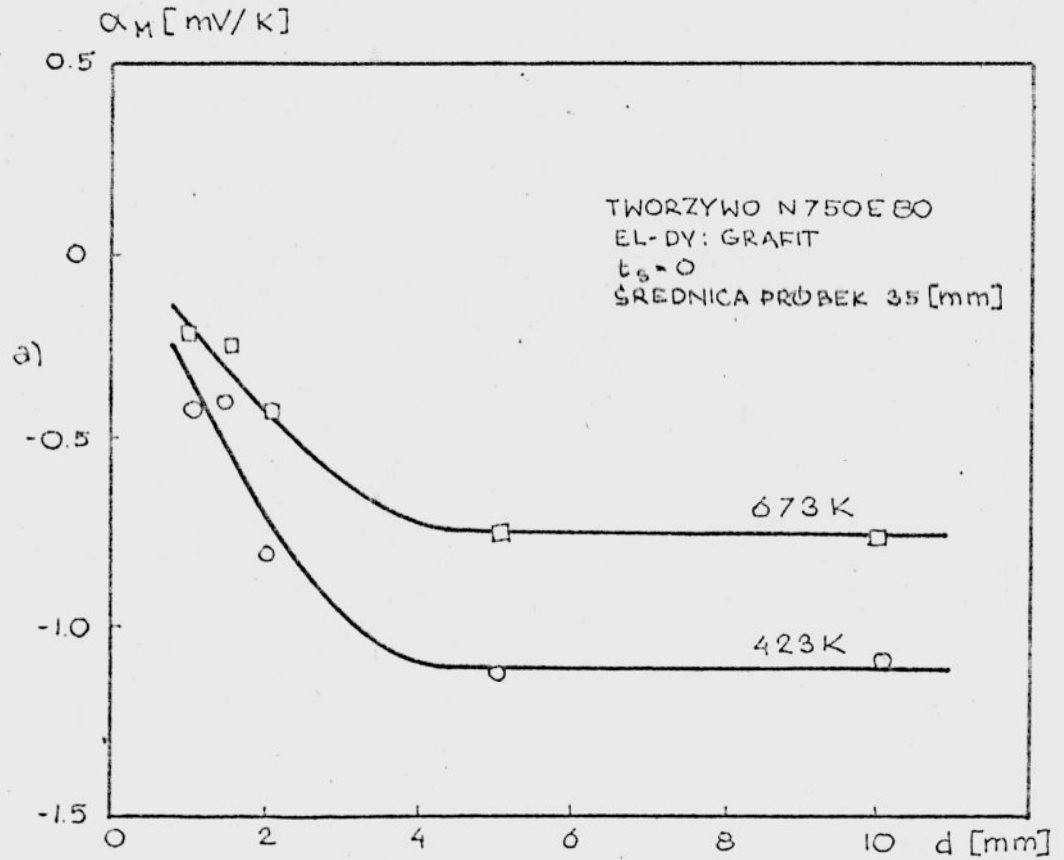
Jak wynika z rozdz. 3.4.2 małe pełzanie zera elektrometru

uzyskuje się dla próbek o niewielkiej rezystancji. Stąd należy preferować próbki o małej grubości.

Przeciwnie wymagania stawia problem dokładnego pomiaru gradientu, temperatury na próbce - /punkt 3.4.8/ i są tu potrzebne pewne rozwiązania kompromisowe /por. rys. 3.30/.

Przykład konkretnych pomiarów wykonanych na próbkach z ceramiki N750 przedstawiono na rys. 3.37. Różnice między hipotetyczną a doświadczalnym wykresem $\alpha_M(d)$ - rys. 3.30 i 3.37 są wywołane niepowtarzalnością styku jak i niejednorodnością badanego materiału. Powyższe pomiary wykonywano dla próbek bez wmontowanych termopar /termopary w elektrodach/. Jak wynika z rys. 3.37 pomiary należy wykonywać na próbkach o grubości większej od 2 mm. W dalszych pomiarach korzystano z próbek o grubości 5 i 10 mm, aby zabezpieczyć się głównie przed niepowtarzalnością styku elektrody - próbka.

Dla pomiarów dokładnych wycinano w próbkach rowki, jak to pokazano na rys. 3.36 a, b, w których montowano termopary. Przed nanoszeniem elektrod próbki szlifowano w celu uzyskania odpowiedniej gładkości powierzchni styku, następnie odtłuszczano w czterochlorku węgla i gotowano w wodzie destylowanej przez okres ok. 2 h. Na tak przygotowane próbki po wysuszeniu наносzono elektrody z akwadagu lub pasty srebrnej. Używano głównie pasty GMC-14A, jak również APC-16D, ASC-14E oraz APC-14E co zaznaczono na odpowiednich wykresach. Próbki z naniesioną pastą srebrną wypalano w temperaturach 970-1120 K. Po wypaleniu powierzchnie elektrod powtórnie szlifowano. Elektrody naparowywane wykonywano w próżni ok. 10^{-4} mm Hg, po uprzednim wygrzaniu próbek w powietrzu w temperaturze ok 1070 K. W przypadku próbek z nacięciami po naniesieniu /i wypaleniu/



rys. 3.37. Zależność współczynnika α od grubości próbki z elektrodami grafitowymi - a) i srebrowymi - b)

elektrod montowano termopary miedź - konstantan /średnica przewodu miedzianego - $\varnothing$ 0,12 mm większa niż dla konstantanu - $\varnothing$ 0,05 ze względu na szybsze utlenianie się/. W próbce montowano za pomocą pasty /tlenek magnezu ze szkłem wodnym/ trzy termopary - do pomiaru temperatury i gradientu temperatury - 1 i 2 /rys. 3.36/ oraz do stabilizacji temperatury jednej ze stron próbki - termopara 3. Po zamontowaniu termopar próbki suszono najpierw w temperaturze otoczenia, a następnie wygrzewano je przez okres do 5 godzin w temperaturze 423 K. Duża część referowanych w niniejszej pracy badań dotyczyła zjawisk starzeniowych, stąd też osobną uwagę zwrócono na dobór odpowiednich warunków starzenia. Starzenia próbek próbek przeprowadzano w temperaturze 423 K w stałym polu elektrycznym o natężeniu 100 [V/mm] . Ponieważ mocowanie termopar w próbce, jak również podłączanie ich do układu pomiarowego jest bardzo kłopotliwe, większość pomiarów wykonano w warunkach gdzie termopary były zamontowane w elektrodach dociskanych do próbki a nie w próbkach.

2.5.2. Wyznaczenie optymalnego gradientu temperatury

Jak już wspomniano we wcześniejszych rozdziałach ze względu na pomiary stosunkowo niewielkich napięć rzędu 10^{-5} - 10^{-2} V należy stosować możliwie duże gradienty temperatur, aby pomiary wykonywać na jak najwyższym zakresie napięć. Z rozdziału 3.4.6 wynika, że gradient temperatury można zmieniać tylko w granicach określonych możliwością wystąpienia efektu Benedicksa. Problem występowania nieliniowości na wykresie łączy się bezpośrednio z kryterium prawidłowości pomiaru siły termoelektrycznej. W wielu przypadkach [7, 35, 53, 111] uwa-

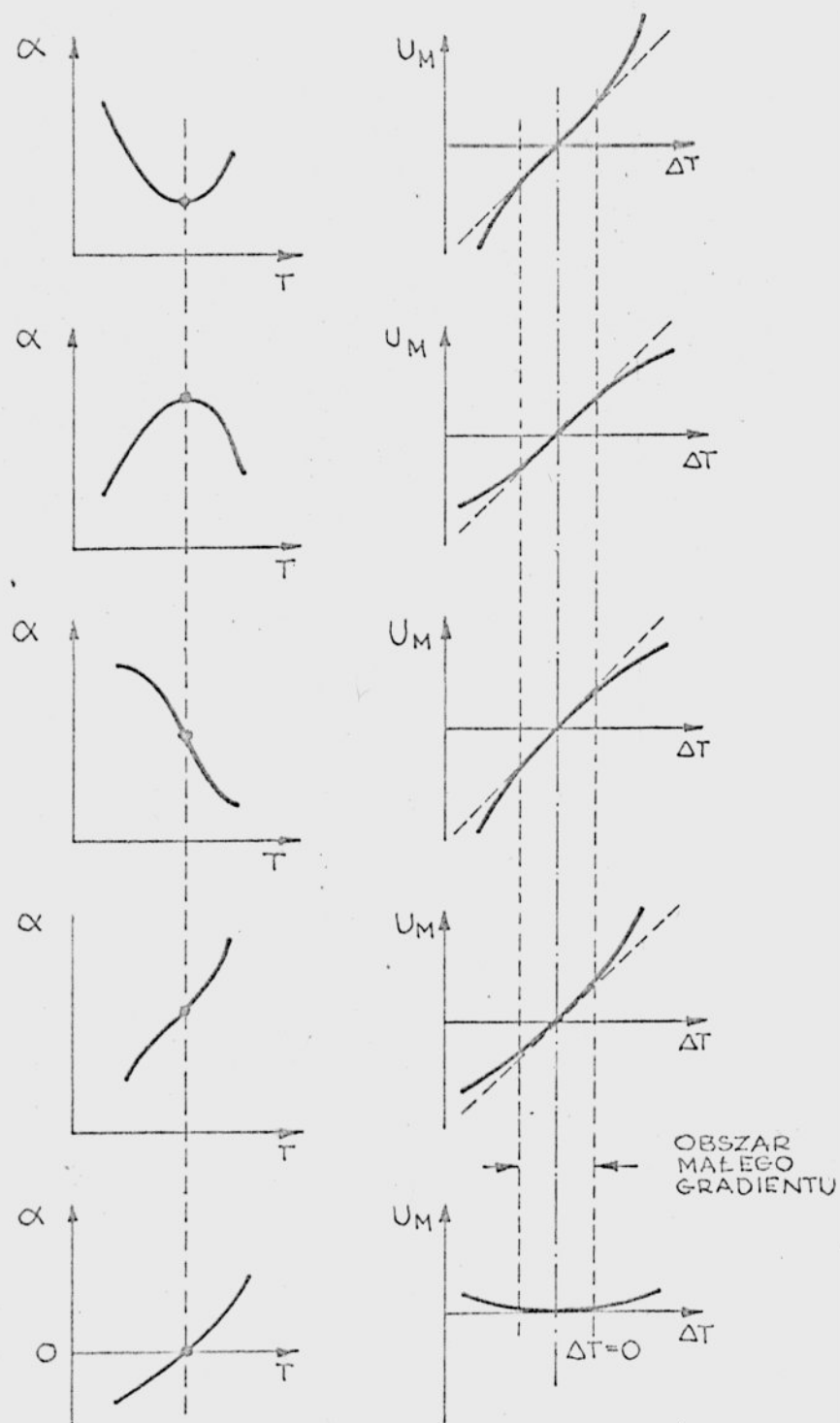
za się, Kryterium takim może być liniowość przebiegu $U_M(\Delta T)$. Podane kryterium może być słuszne tylko w zakresie odpowiednio małych gradientów temperatury dla przypadku, gdy nie występują zakłócenia wymienione w punkcie 3.4. Jak wskazują pomiary siły termoelektrycznej przeprowadzone na wielu różnych tlenkowych [8] w wielu wypadkach występują gwałtowne zmiany współczynnika α w funkcji temperatury. Jeżeli powyższy fakt może mieć miejsce dla badanego materiału, należy spodziewać się wystąpienia nieliniowości na wykresie $U_M(\Delta T)$ spowodowanych dużym $\frac{d\alpha}{dT}$ w sposób przedstawiony na rys. 3.38.

Z rys. 3.38 wynika, że w przypadku wystąpienia nieliniowości, spowodowanych wpływem temperaturowej zależności α , wartość współczynnika α należy określać z nachylenia krzywej stycznej do wykresu $U_M(\Delta T)$ w punkcie o odciętej $\Delta T = 0$. Dla materiałów badanych w niniejszej pracy ograniczenie ΔT wynikało głównie z powodu temperaturowej zależności $\alpha(T)$.

Wstępne pomiary badanych materiałów pozwoliły ustalić maksymalny zakres zmian gradientu temperatury na $\pm 10^0 K$, co jest zgodne z danymi literaturowymi / na ogół $\pm 5 - \pm 20 K$ /

2.5.3. Likwidacja napięć zakłócających

Metody zmniejszania lub likwidacji napięć zakłócających rozważane w poniższym paragrafie odnoszą się wyłącznie do napięć wnoszonych przez próbkę. Rozważania w punkcie 3.4 wskazują, że napięcia zakłócające /występujące na próbce nawet w warunkach izotermicznych/ mogą znacznie zmienić wartość współczynnika α , a nawet w ogóle uniemożliwić jego wyznaczenie. Jak wskazują doświadczenia najsilniejszy wpływ na wyniki pomiarów mają czasowe i temperaturowe zmiany napięcia resztkowego omawiane w rozdziale 3.4.3.



RYŚ. 3.38. NIELINIOWOŚCI WYKRESU $U_M(\Delta T)$ WYNIKAJĄCE Z TEMPERATUROWYCH ZMIAN α

W nielicznych pracach [2, 72] proponuje się likwidowanie wyżej wymienionego napięcia odpowiednio przez 48 godzinne wygrzewanie próbki w temperaturze 900 - 1000 K bezpośrednio przed pomiarami / i to na stanowisku, na którym będą prowadzone dalej pomiary siły termoelektrycznej/ lub przez wygrzewanie w stałym polu elektrycznym skierowanym w przeciwnym kierunku niż pole własne. W ostatnim przypadku proces przerywano, gdy prąd płynący przez próbkę zbliżał się do zera. W niniejszej pracy zmniejszenie napięcia resztkowego do wartości kilku do kilkudziesięciu miliwoltów uzyskiwano przez wielokrotne /3 do 5 razy/ nagrzewanie próbek do temperatury 670 K i schładzanie do temperatury otoczenia w okresie ok. 8 godzin.

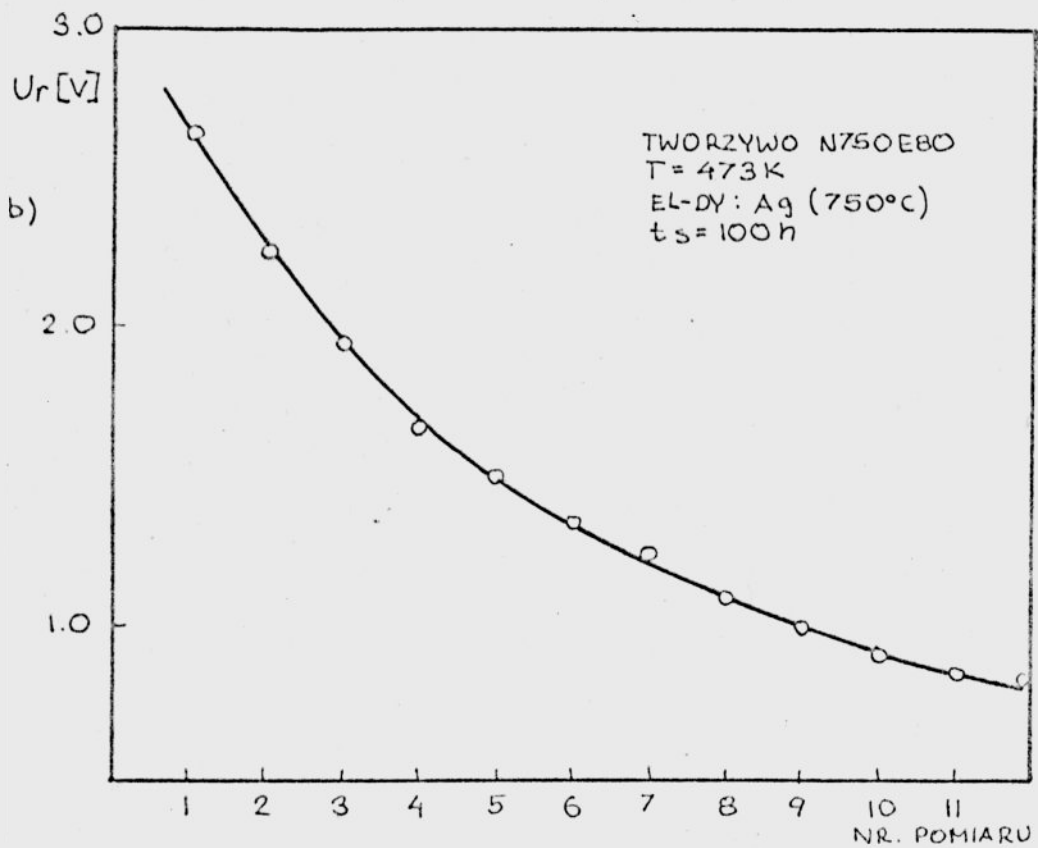
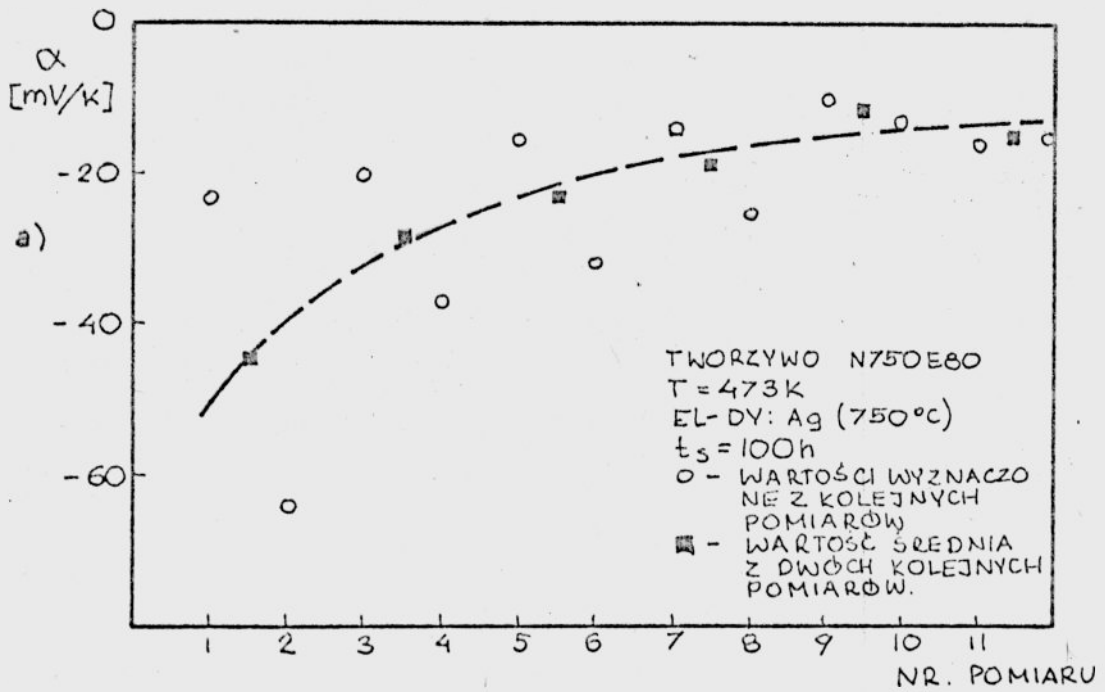
Problem likwidacji napięcia resztkowego jest jednym z najważniejszych w przypadku badania próbek starzonych elektrotermicznie. Zarówno rutył jak i ceramiki oparte na rutyłu regenerują się podczas ich wygrzewania w podwyższonej temperaturze. Efekt ten występuje nawet bez regenerującego pola elektrycznego /przeciwnego znaku niż pole starzące/. W obecności tego pola próbki rutowe regenerują się nawet w atmosferze redukującej [2] W związku z powyższym proces termicznej lub elektrotermicznej likwidacji napięcia resztkowego może „wymazać” starzeniowe zmiany w próbce, które to zmiany ewentualnie mogłyby wykryć pomiary STE.

Występowanie napięcia resztkowego nawet stałego w funkcji czasu czy też temperatury może znacznie wpłynąć na dokładność pomiaru. Ilustruje to następujący przykład: jeżeli zmiana gradientu temperatury od 0 do 10 K przy wartości współczynnika $\alpha = 0.7 [\text{mV/K}]$ daje zmianę napięcia $7 [\text{mV}]$ to w przypadku

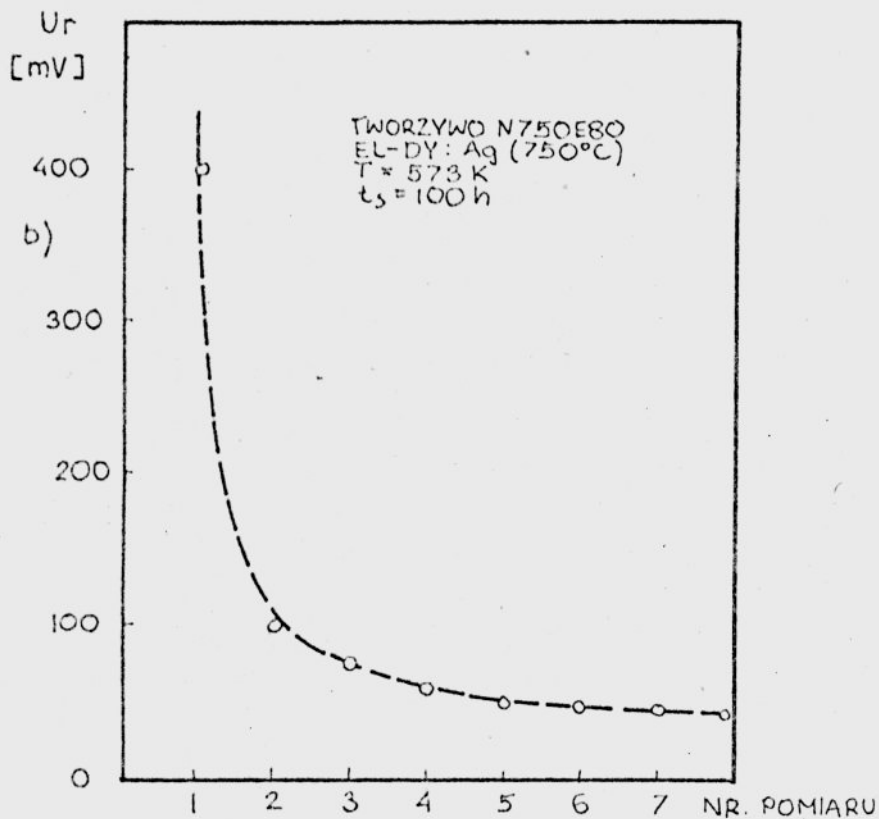
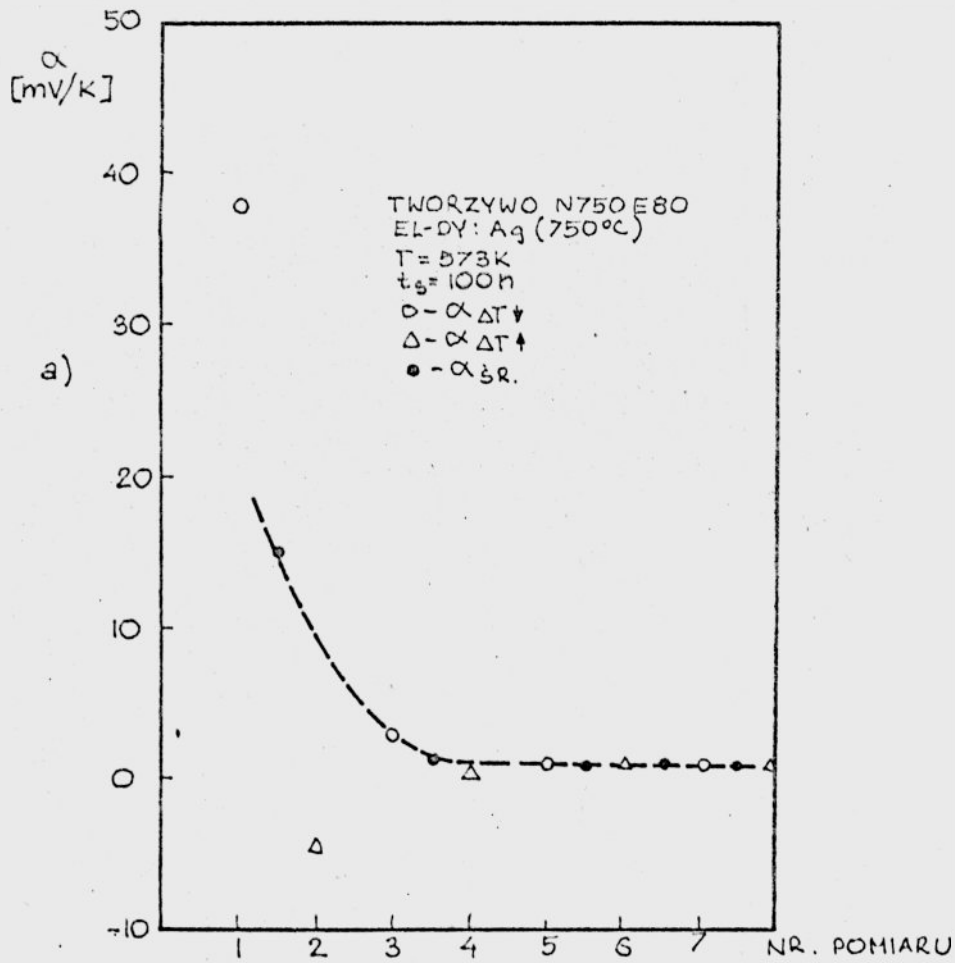
wystąpienia napięcia asymetrii rzędu $50[\text{mV}]$ różnice rzędu pojedynczych miliwoltów należało odczytywać na zakresie $100[\text{mV}]$, a cała zmiana napięcia będzie zajmowała mniej niż 10 % skali. Wpływ stałej wartości napięcia asymetrii na dokładność pomiaru można całkowicie wyeliminować kompensując je przed pomiarami /w układzie jak na rys. 3.12/.

Wyniki doświadczalnego sprawdzenia wpływu zmian napięcia resztkowego na wartość STE przedstawiono na przykładzie tworzywa N750 E80 na rys. 3.40-3.43. Na wspomnianych wykresach $\alpha_{\Delta T \downarrow}$ oraz $\alpha_{\Delta T \uparrow}$ oznaczają wartości współczynników α wyznaczonych z nachylenia prostych $U_M(\Delta T)$ otrzymanych dla przeciwnych kierunków zmian gradientu ΔT , zaś α_{sr} jest średnią wartością kolejnych $\alpha_{\Delta T \uparrow}$ i $\alpha_{\Delta T \downarrow}$. Jak wskazują powyższe rysunki w przypadku gwałtownych zmian napięcia resztkowego o wartości początkowej rzędu kilku woltów otrzymuje się absurdalnie duże wartości współczynnika α . Nie pomaga tu nawet procedura opisana w rozdziale 3.4.3. Wykres 3.41 wskazuje, że w przypadku tworzywa N750-E80 wartości współczynnika α można uważać za miarodajne, jeżeli wartość napięcia resztkowego jest mniejsza od ok. $50[\text{mV}]$, przy szybkości zmian rzędu $0,1[\text{mV/mm}]$ /średni czas wykonania pomiaru przy temperaturze $T = 570 \text{ K}$ jest rzędu 20 min/

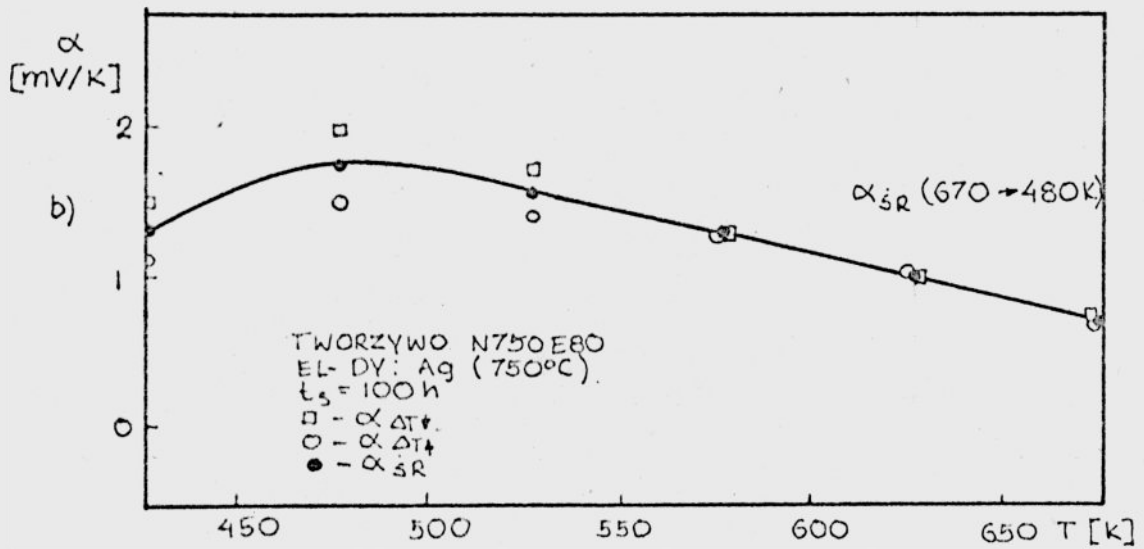
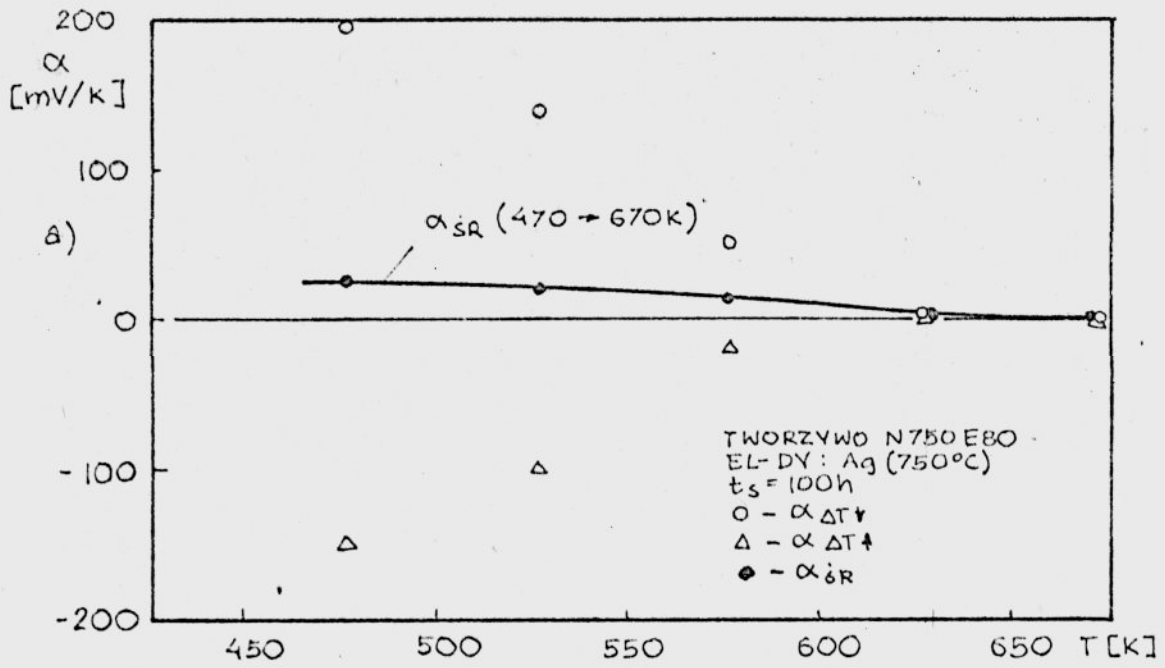
Wykresy 3.40 b i 3.41 b wskazują, że wraz z czasem ilością pomiarów i zwarć próbki/ oraz temperaturą wartość napięcia resztkowego maleje. Bliższe dane odnośnie czasowej i temperaturowej zależności U_r zostaną podane w części pomiarowej. Na wykresie 3.42 przedstawiono zależności $\alpha_{sr}(T)$ uzyskane z pomiarów wykonanych od niższych do wyższych temperatur średnich /470 - 670 K/ oraz kierunku przeciwnym /670 $\rightarrow$ 420 K/. Niepokrywanie



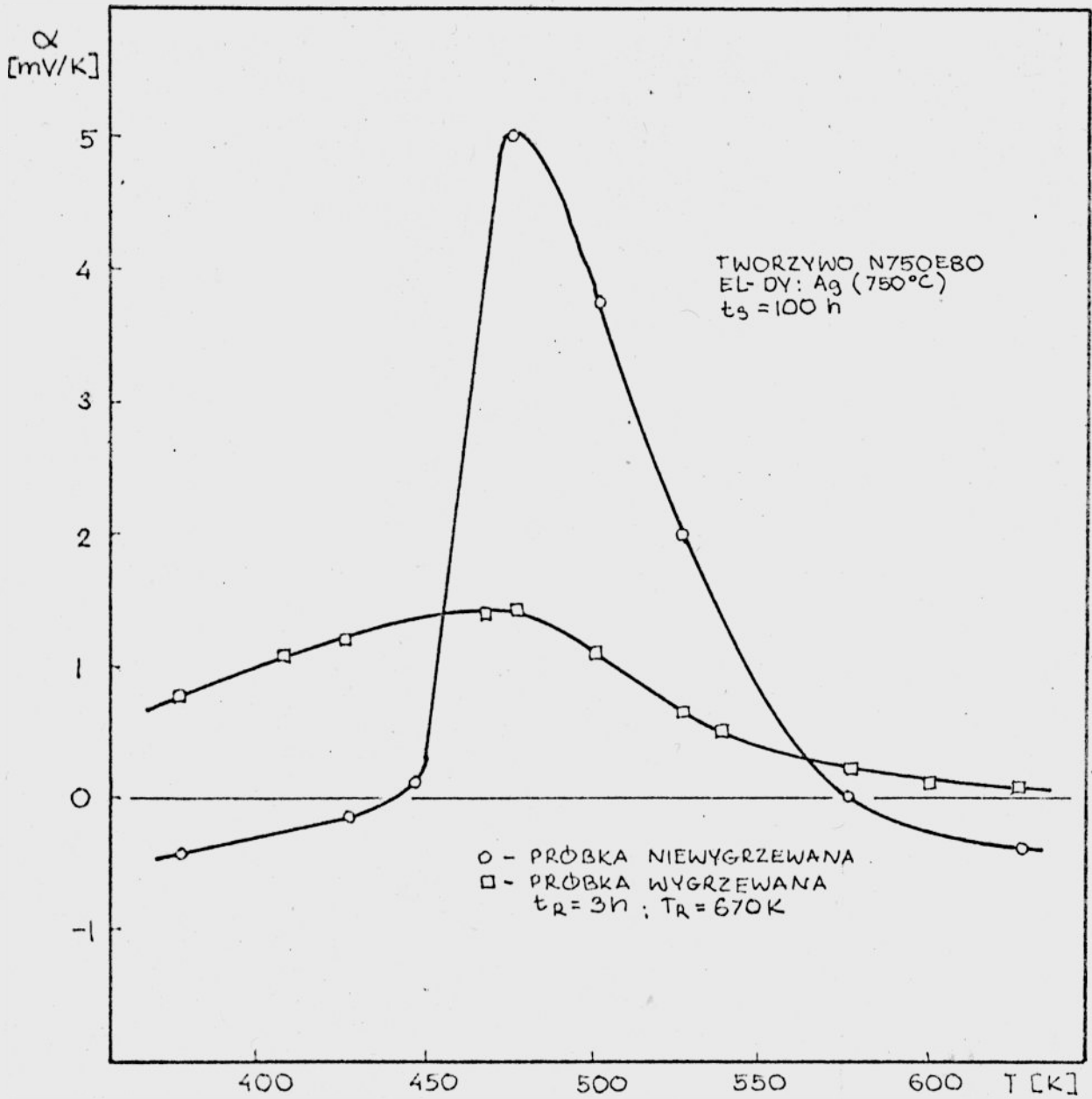
RYS. 3.40. ZALEŻNOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA α (a) ORAZ
 NAPIĘCIA RESZTKOWEGO (b) OD KOLEJNYCH POMIARÓW
 DLA NIEWYGRZEWANEJ PRÓBKI Z TWORZYWA N750E80.



RYS. 3.41. ZALEŻNOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA (a) ORAZ NAPIĘCIA
 RESZTKOWEGO (b) OD KOLEJNYCH POMIARÓW DLA NIEWYGRZE-
 WANEJ PRÓBKII Z TWORZYWA N750E80.



RYŚ. 3.42. ZALEŻNOŚĆ PRZEBIEGU $\alpha(T)$ OD KIERUNKU ZMIAN TEMPERATURY ŚREDNIEJ DLA NIEWYGRZEWANEJ PRÓBKII Z TWORZYWA N750E80. a - POMIARY OD TEMPERATUR NIŻSZYCH DO WYŻSZYCH; b - W KIERUNKU PRZECIWNYM.



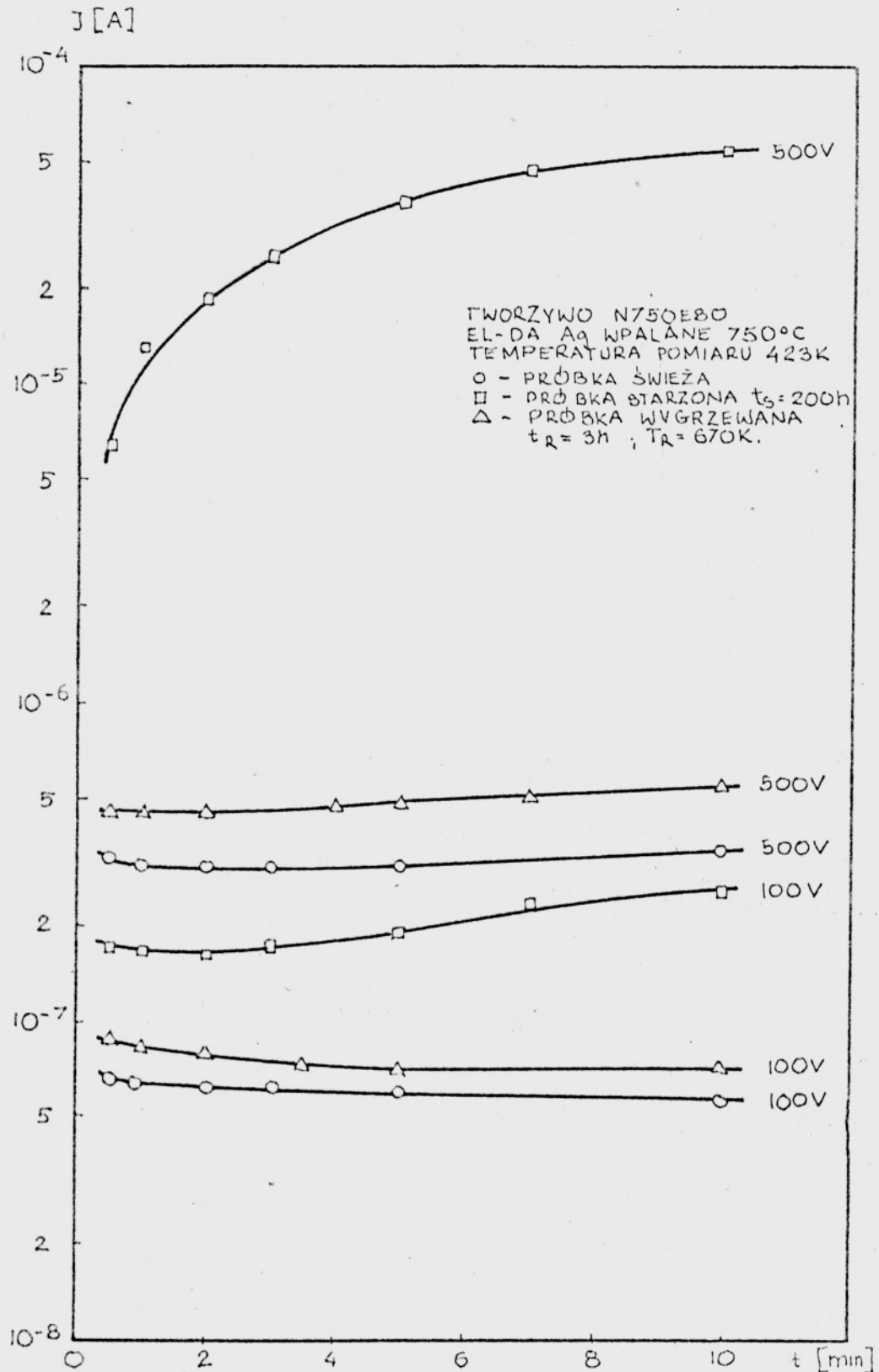
RYŚ. 3.43. WPŁYW WYGRZEWANIA PRÓBKI NA PRZEBIEG ZALEŻNOŚCI $\alpha(T)$ DLA STARZONEJ PRÓBKI Z TWORZYWA N750E80

się obu krzywych wynika z zaniku, bądź zmniejszenia się napięcia resztkowego w trakcie wykonywania pomiarów /oddziaływanie czasu i podwyższonej temperatury/. Następne pomiary $\alpha_{sr}(T)$ od niższych do wyższych temperatur pokrywały się z drugim /670 → 420 K/ w granicach błędu pomiaru. W związku z powyższym dalsze badania materiałów starzonych wykonano na próbkach 2 - 3 krotnie wygrzewanych w powietrzu w temperaturze ok. 670 K i czasie 2-3 godz.

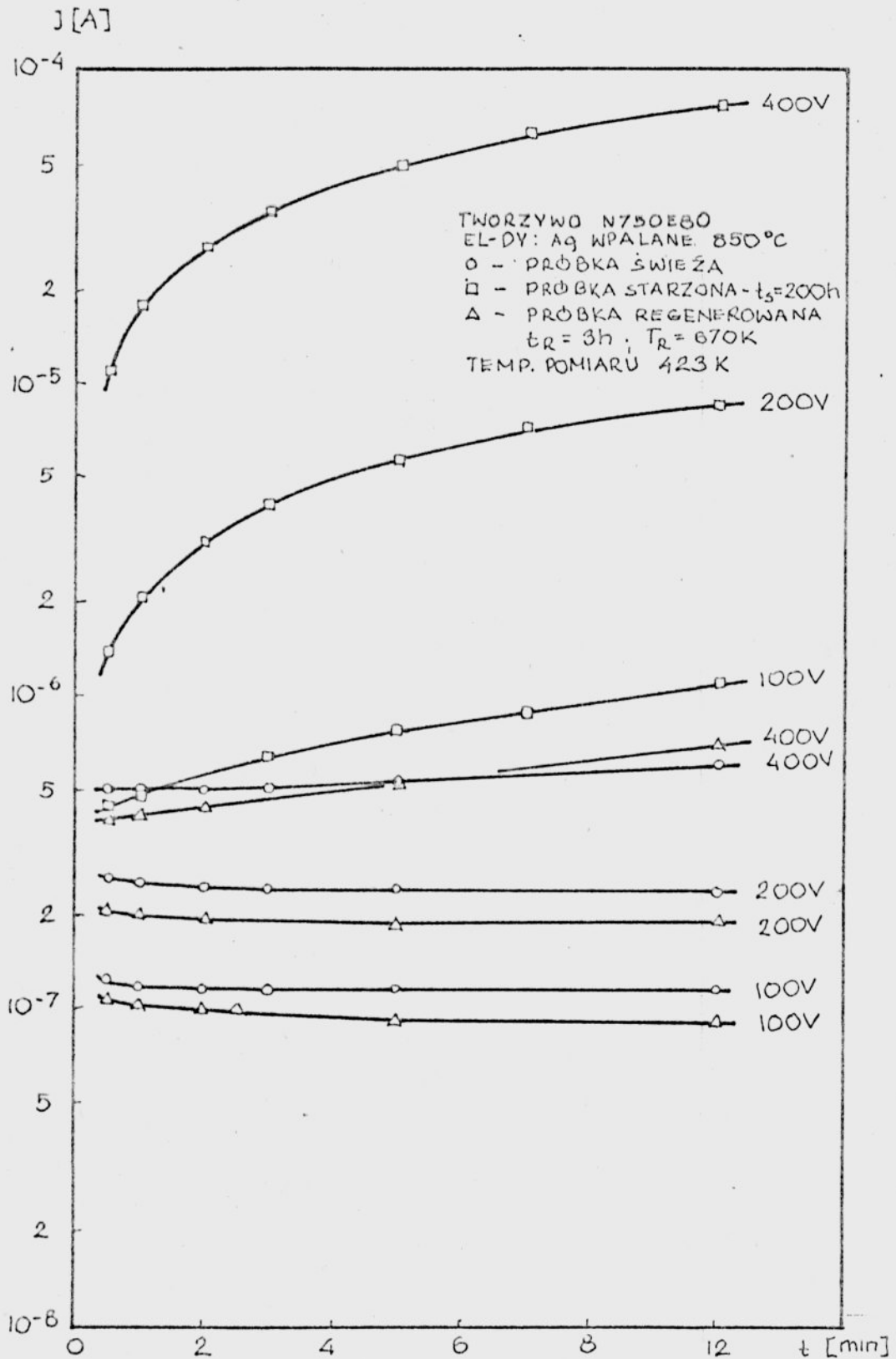
Odpowiednie krzywe $\alpha(T)$ uzyskane dla próbki zestarzonej bez wygrzewania oraz wygrzewanej przedstawiono na rys. 3.43. Wspomnianą możliwość regeneracji tworzywa podczas tego wygrzewania sprawdzono na przykładzie tworzywa N750 - E80 za pomocą pomiaru charakterystyk $J(t)$ /jako jednego z bardziej czułych na zjawisko starzenia parametrów/. Wyniki pomiarów dla próbek świeżych, starzonych oraz wygrzewanych przedstawiono na rys. 3.44 i 3.45. Jak wskazują poniższe rysunki wygrzewanie próbek w podwyższonej temperaturze powoduje ich regenerację. Z powyższego wynika, że obserwowane zmiany $\alpha(T)$ w wyniku starzenia będą dotyczyły wyłącznie nieodwracalnych zmian zachodzących w starzonym tworzywie /nie podlegających regeneracji/.

3.5.4. Technika pomiaru

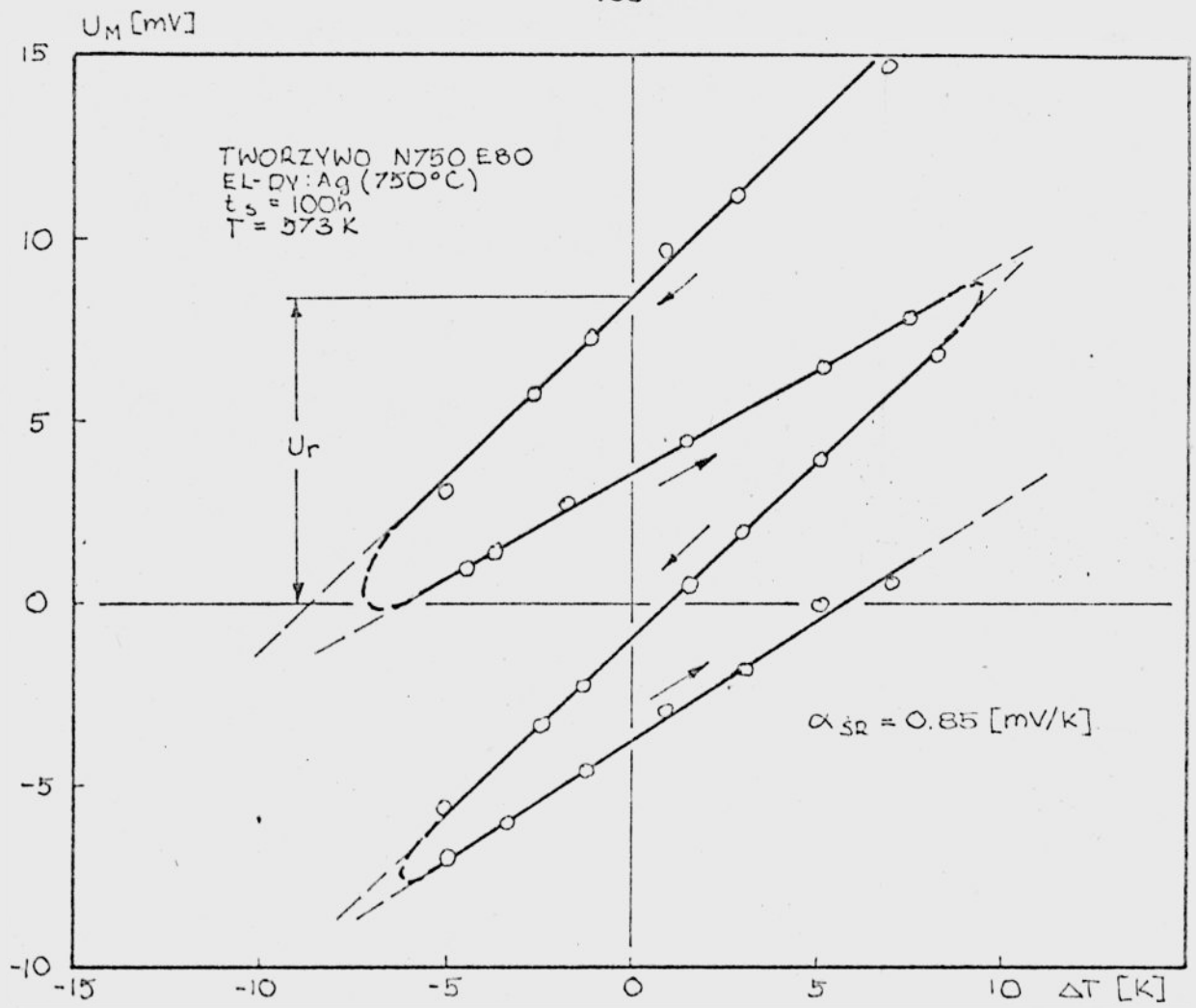
Współczynnik α wyznaczano jako nachylenie prostej $U_M(\Delta T)$ dla kilkakrotnej zmiany kierunku zmian gradientu - rys. 3.46, przy czym wartość współczynnika α przyjmowano zgodnie z postulatami zawartymi w rozdziale 3.4 jako średnią z dwóch kolejnych nachyleń $U_M(\Delta T)$ w przypadku, gdy zależność $U_M(\Delta T)$ nie była linią prostą wartość współczynnika α wyznaczano z nachylenia prostej stycznej do krzywej $U_M(\Delta T)$ w punkcie $\Delta T = 0$



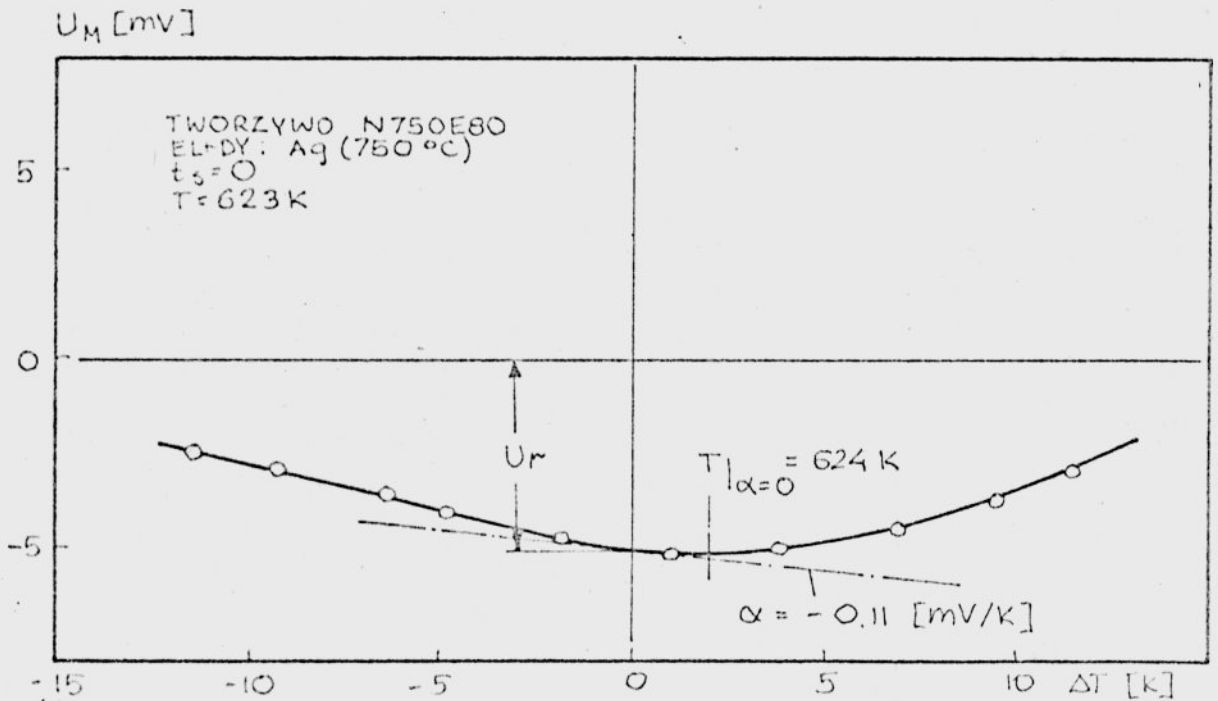
RYS. 3.44 WPLYW WYGRZEWANIA NA PRZEBIEG CHARAKTE-
 RYSTYKI $J-t$ DLA STARZONEJ PRÓBKI Z TWORZYWA N750E80
 Z ELEKTRODAMI Aq WPALANYMI W TEMP. 1040K.



RYS. 3.45. WPŁYW WYGRZEWANIA PRÓBKI (REGENACJI)
 NA PRZEBIEGI CHARAKTERYSTYK I-t NA PRZYKŁADZIE
 PRÓBKI Z TWORZYWA N750E80 Z ELEKTRODAMI
 SREBRNYMI WPALANYMI W TEMPERATURZE 1140K



RYŚ. 3.46. WPŁYW CZASOWEJ ZALEŻNOŚCI NAPIĘCIA RESZTKOWEGO NA PRZEBIEG CHARAKTERYSTYK $U_M(\Delta T)$

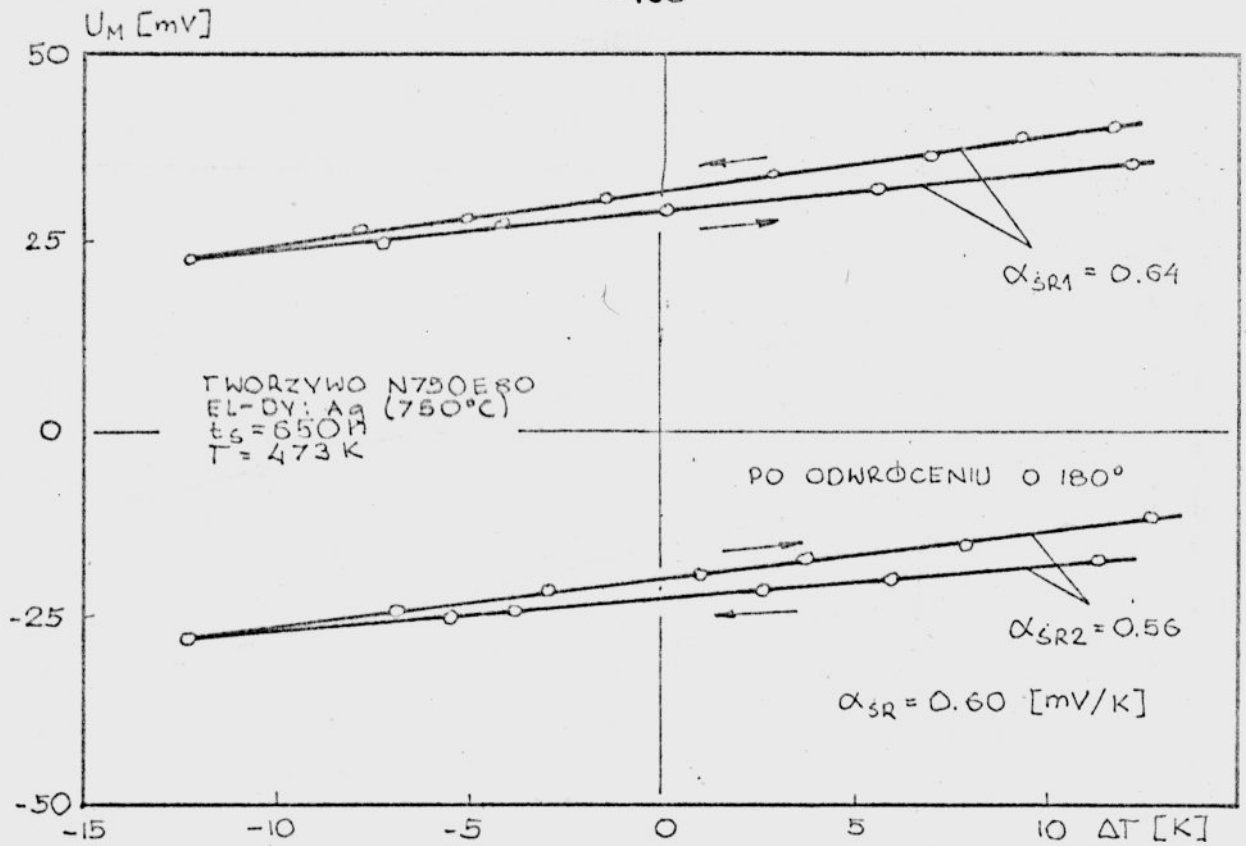


RYŚ. 3.47 WPŁYW TEMPERATUROWEJ ZALEŻNOŚCI α NA PRZEBIEG CHARAKTERYSTYKI $U_M(\Delta T)$

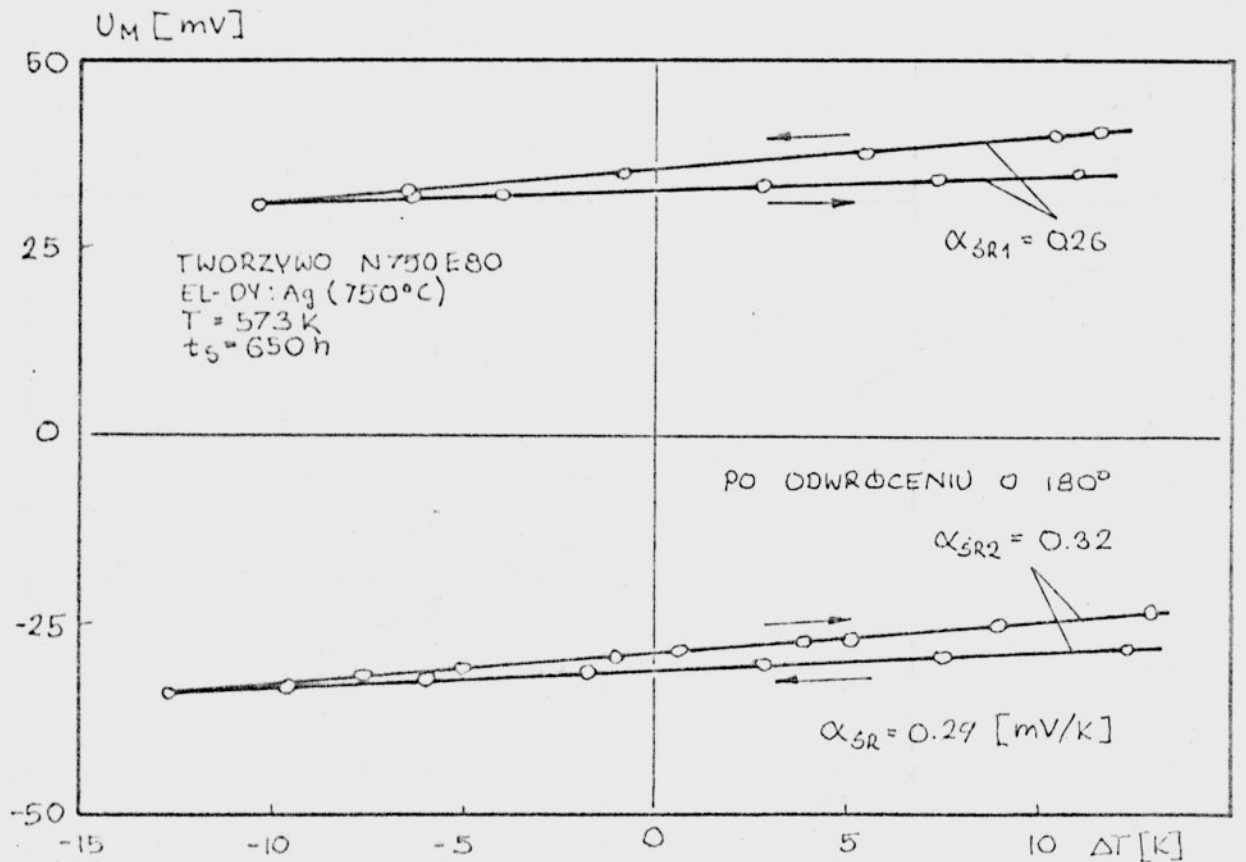
jak to pokazano na rys. 3.47. Powyższy rysunek wskazuje, że w pobliżu temperatury 623 K krzywa $\alpha(T)$ dla tworzywa N750-E80 przechodzi przez zero, co potwierdziły pomiary $\alpha(T)$ na tej samej próbce.

W przypadku dużego wpływu czasowych zmian napięcia resztkowego U_r na krzywe $U_M(\Delta T)$ - rys. 3.46 sprawdzano również wpływ temperaturowych zmian U_r , wykonując pomiary dla różnych położzeń próbki - jak pokazano na rys. 3.48 i 3.49 na przykładzie tworzywa N750-E80. Wspomniane krzywe wskazują, że ewentualny błąd wynikły z nieuwzględnienia wpływu zależności $U_r(T)$ na wartość współczynnika α jest dla powyższego tworzywa rzędu 7 % - dla temperatury 473 K oraz rzędu 11 % dla temperatury 573 K.

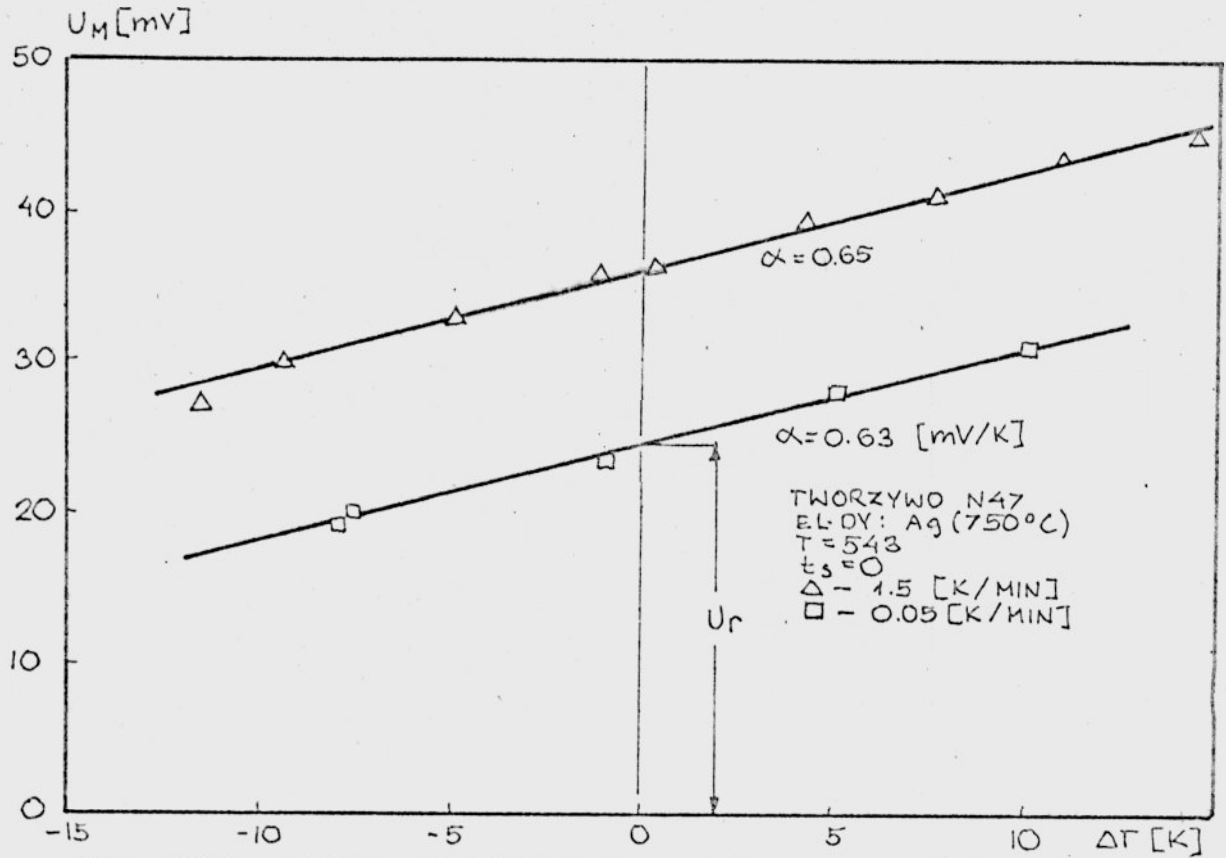
W celu sprawdzenia niejednorodności próbek wykonano pomiary współczynnika α dla różnych rozkładów temperatury w próbce /patrz p-t 3.4.10/. Różne rozkłady temperatury uzyskiwano przez zmianę szybkości zmiany gradientu temperatury na próbce. Odpowiednie zależności $U_M(\Delta T)$ dla prędkości zmian gradientu 0,05 [K/min] oraz 1,5° [K/MIN] przedstawiono na przykładzie tworzyw N750-E80 oraz N47 - rys. 3.50 i 3.51. Powyższe wykresy wskazują na brak większych niejednorodności wzdłuż kierunku przepływu ciepła.



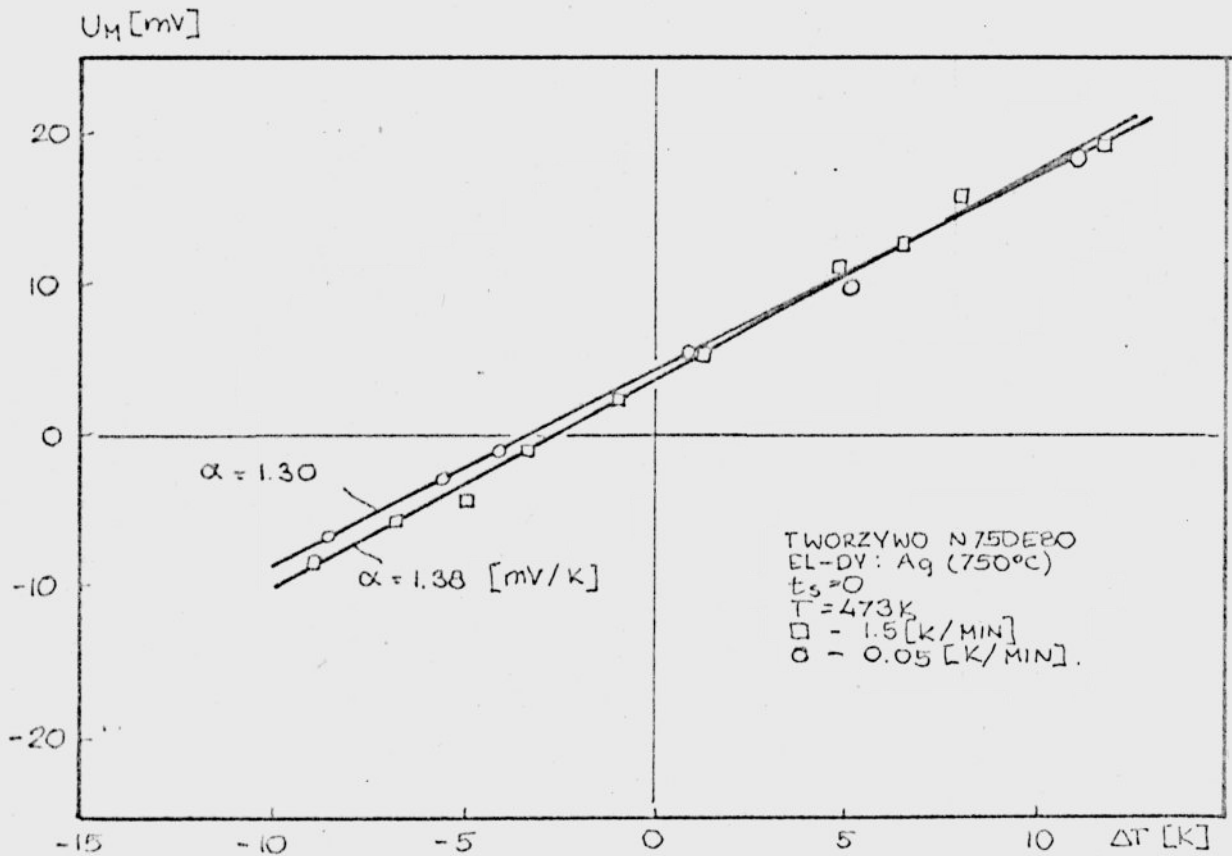
RYS. 3.48 WPŁYW TEMPERATUROWEJ ZALEŻNOŚCI NAPIĘCIA RESZTKOWEGO NA PRZEBIEGI CHARAKTERYSTYK $U_M(\Delta T)$.



RYS. 3.49 WPŁYW TEMPERATUROWEJ ZALEŻNOŚCI NAPIĘCIA RESZTKOWEGO NA PRZEBIEGI CHARAKTERYSTYK $U_M(\Delta T)$.



RYG. 3.50 WPŁYW SZYBKOSTCI ZMIAN GRADIENTU TEMPERATURY NA WARTOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA α .



RYG. 3.51 WPŁYW SZYBKOSTCI ZMIAN GRADIENTU TEMPERATURY NA WARTOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA α .

4. WYNIKI BADAN I ICH INTERPRETACJA

4.1. Zakres Badań

W zakres badań niniejszej pracy wchodziły głównie pomiary współczynnika Seebeck'a - $\alpha(T)$ w funkcji temperatury oraz - jako pomocnicze pomiary przewodności elektrycznej $\sigma(T)$ w funkcji temperatury. W związku z występowaniem napięcia resztkowego U_r wykonywano pomiary jego zależności od czasu oraz temperatury. Wspomniane wyżej pomiary wykonano na próbkach starzonych oraz świeżych. Celem bliższego zcharakteryzowania procesu przewodnictwa oraz procesu starzenia wykonano na wybranych tworzywach badania wpływu elektrod na wyżej wymienione parametry oraz badania rozkładu domieszek w objętości próbki. Na tle technicznych aspektów pracy próbowano osobno zbadać wpływ technologii przygotowania próbek na przebiegi współczynnika $\alpha(T)$ i $\sigma(T)$.

4.2. Układ badań i metody ich interpretowania

Identyfikowanie procesu przewodnictwa oraz starzenia przeprowadzono głównie w oparciu o wielkości wyznaczane z zależności $\alpha(1/T)$ oraz $\lg \sigma(1/T)$.

Z prostoliniowych odcinków przebiegów $\alpha(1/T)$ wyznaczano energię aktywacji W_α oraz czynnik stały A, korzystając z zależności /4.1/ - /por. wyr. 2.16; 2.23; 2.24; 2.33/.

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(A + \frac{W_\alpha}{kT} \right) \quad /4.1/$$

gdzie W_α - energia termicznej aktywacji nośników odpowiadających za występowanie STE w danym zakresie temperatur.

Ponadto wyznaczano temperaturę T_0 , przy której współczynnik osiągał wartość równą zero. Znajomość T_0 pozwala - jak bę-

dzie pokazane dalej - wyznaczać koncentrację nośników bądź domieszek.

Z prostoliniowych odcinków zależności $\lg \sigma (1/T)$ wyznaczano energię aktywacji W_{σ} oraz σ_0 korzystając z zależności

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{W_{\sigma}}{kT} \right) \quad /4.2/$$

Dalsze rozważania przeprowadzano w oparciu o jeden z przyjmowanych modeli przewodnictwa tj. pasmowy, bądź z aktywowanym charakterem ruchliwości.

a/ Przewodnictwo w modelu pasmowym

W przypadku zwykłego /pasmowego/ mechanizmu przewodnictwa elektronowego ruchliwość nośników μ jest stosunkowo wolno-zmienną funkcją temperatury i w pierwszym przybliżeniu /zaniedbując temperaturową zależność czynnika przedeksponencjalnego - σ_0 / można traktować energię aktywacji W_{σ} jako energię aktywacji tylko procesu wzbudzania nośników. Zatem będzie to tzw. energia aktywacji koncentracji gdzie $W_n = \frac{1}{2} W_g$ - dla przewodnictwa samoistnego oraz $W_n = W_A(D)$ /energia aktywacji akceptora lub donora/ dla przewodnictwa w zakresie jonizacji domieszki.

Z energii aktywacji W_{σ} wyznaczonej dla zakresu wysokich i niskich temperatur określano szerokość przerwy zabronionej bądź energię aktywacji domieszki.

$$W_g \approx 2 W_{\sigma} \quad \begin{array}{l} \text{/dla zakresu wysokich} \\ \text{temperatur/} \end{array}$$

Z porównania energii aktywacji W_{σ} oraz W_{α} w zakresie przewodnictwa samoistnego /zakres wysokich temperatur/ wyznaczano stosunek ruchliwości $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ /por. wyr. 2.15; 2.16; 2.36/ korzystając z zależności:

$$b = \frac{W_g + W_\alpha}{W_g - W_\alpha} \quad \text{dla } \alpha < 0 \quad /4.4/$$

$$\frac{1}{b} = \frac{W_g + W_\alpha}{W_g - W_\alpha} \quad \text{dla } \alpha > 0$$

Wyznaczając z zależności $\alpha(1/T)$ temperaturę $T_0 = T|_{\alpha=0}$ można jak już wspomniano oszacować koncentrację nośników swobodnych. Odpowiednie wyrażenia uzyskuje się z przyrównania zależności /2.14/ do zera.

Wynika stąd warunek:

$$n \cdot \mu_n \left(2 + \ln \frac{N_c}{n}\right) - p \cdot \mu_p \left(2 + \ln \frac{N_v}{p}\right) = 0 \big|_{T=T_0}$$

Zakładając jednakowe zredukowane gęstości stanów energetycznych $N_c = N_v = N$ oraz kładąc $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ otrzymuje się następujące równanie

$$c_1 x^2 - \ln x (c_2 x^2 + 1) - 2 = 0 \quad /4.5/$$

gdzie

$$c_1 = (1/b) \cdot \exp(-W_g/kT)(2 + W_g/kT)$$

$$c_2 = (1/b) \cdot \exp(-W_g/kT)$$

$$x = \frac{N}{n}$$

$W_g = 2W_g$ dla zakresu wysokich temperatur

$$T_0 = T|_{\alpha=0}$$

Traktując wielkości b ; W_g oraz N jako znane można z zależności /4.5/ określić koncentrację nośników n , oraz znając $\sigma|_{T=T_0}$ wyznaczyć efektywne ruchliwości nośników korzystając z zależności:

$$\sigma = (n \cdot b + p) \cdot \mu_p \quad /4.6/$$

gdzie $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$

b/ Przewodnictwo z termicznie aktywowaną ruchliwością

W przypadku modelu przewodnictwa przeskokowego z ruchliwością μ określoną wyrażeniem:

$$\mu = \mu_0 \exp(-W_\mu / kT)$$

i koncentracja nośników:

$$n = n_0 \exp(-W_n / kT)$$

konduktywność σ opisana jest zależnością

$$\sigma = e \cdot n_0 \cdot \exp(-W_n / kT) \mu_0 \cdot \exp(-W_\mu / kT)$$

skąd przy zaniedbaniu temperaturowej zależności wielkości przedeksponenjalnych n_0 i μ_0 - traktowanych jako współczynniki stałe otrzymuje się: /por. wyr. 4.2/

$$W_\sigma = W_n + W_\mu \quad /4.7/$$

Dla powyższego przypadku

$$W_n = W_\alpha$$

Szerokość pasma zabronionego będzie teraz określona relacją:

$$W_g = 2W_\alpha$$

Podobnie jak w przypadku pasmowego przewodnictwa elektronowego /por. 4.5/ można i tutaj wyznaczyć koncentrację nośników swobodnych znając temperaturę $T_0 = T_{|\alpha=0}$ i korzystając z rozwiązań następującego równania:

$$c_1 x^2 - \ln x (c_2 x^2 + 1) = 0 \quad /4.8/$$

gdzie:

$$c_1 = (1/b) (W_g / kT_0) \exp(W_g / kT_0)$$

$$c_2 = (1/b) \exp(-W_g / kT_0)$$

$$b = (\mu_{n0} / \mu_{p0}) \exp[-(W_{\mu p} - W_{\mu n}) / kT_0]$$

$$x = N/n$$

$$T_0 = T_{|\alpha=0}, \quad W_g = 2W_\alpha.$$

Powyższe wyrażenie otrzymano przyjmując a priori p /bądź n / $\ll N$, gdzie N jest ilością stanów w 1 cm^3 ,

Oprócz tego przyjęto tu [8], że $A_n = A_p = 0$

Zależności $\lg \sigma(\frac{1}{T})$ dla wielu tworzyw wskazują na możliwość przechodzenia /w zakresie temperatur, w którym wykonywano pomiary/ od zakresu jonizacji domieszki do zakresu samo-

istnego. Korzystając w takim przypadku z zależności: [8]

/por. wyr. 2.32/

$$n = (N \cdot N_d)^{\frac{1}{2}} \exp(-W_d / kT)$$

można równanie /4.8/, przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} x^2 \cdot b^{-1} \cdot \exp[-(W_g - W_d) / kT_0] \cdot [(W_g - W_d) / kT_0 - \ln x] = \\ = \exp(-W_d / kT_0) \cdot (W_d / kT_0 + \ln x) \end{aligned} \quad /4.9/$$

gdzie: W_d - energia aktywacji domieszki donorowej

$$x = \left(\frac{N}{N_d} \right)^{\frac{1}{2}} ; N_d - \text{koncentracja domieszki donorowej,}$$

i stąd wyznaczyć wartość $\sqrt{N}$ donorowej

Równanie /4.9/ odnosi się do półprzewodnika donorowego, dla którego w zakresie przewodnictwa samoistnego przyjęto dodatkowo $\mu_p > \mu_n$

Przyjęcie tego założenia wynika z faktu, że dla przypadku przejścia z zakresu przewodnictwa domieszkowego typu n

/w tym zakresie $\alpha < 0$ / do zakresu przewodnictwa samoistnego, w którym $\mu_n > \mu_p$ krzywa $\alpha(\frac{1}{T})$ nie przecina się z osią $\alpha = 0$. W tym zakresie α będzie również mniejsze od zera

/por. wyr. 2.15; 2.16/. Analogiczne jednak równanie można otrzymać i dla półprzewodnika domieszkowego akceptorowego, przy czym należy wtedy założyć, że w zakresie przewodnictwa samoistnego $\mu_n > \mu_p$. Postać równania /4.9/ wskazuje na to, że jeżeli starzenie prowadzi tylko do zmiany koncentracji defektów, wówczas dla $b \neq f(T)$ stosunek koncentracji defektów przed i po starzeniu może być wyznaczony bez znajomości współczynnika b.

Oprócz rozważanych wyżej wielkości, wyznaczano, sporadyczne jeszcze i inne parametry względnie przebiegi. Ponieważ pomiary takie nie były wykonywane dla wszystkich tworzyw, bliższe

dane na ich temat zamieszczono w rozdziałach dotyczących tworzyw, dla których były wykonywane.

Niektóre wnioski formułowano wreszcie w oparciu o wyniki badań przebiegów przytaczanych na podstawie prac obcych.

4.3. Badanie ceramiki rutowej

4.3.1. Wstęp

Badaniem mechanizmu przewodnictwa jak i zjawisk starzeniowych, występujących w rutylu i w ceramice rutowej poświęcono wiele prac [1-5; 32, 72, 113; 123-135]. Wskazujące na to, że w rutylu występuje głównie przewodnictwo elektronowe, przy czym obecność defektów - np. wakansji tlenowych, mogących być swego rodzaju donorami może prowadzić do przewodnictwa typu n . Pomiar $\sigma(T)$ dla rutylu niezredukowanego prowadzi do wykładniczej zależności σ w funkcji temperatury z energią aktywacji $W_{\sigma} = 1,83$ [eV] dla $T > 1200$ K oraz $1,53$ [eV] dla $T < 1200$ K [125].

Podobne wartości energii otrzymano z badań fotoprzewodnictwa [125] dla monokryształu stechiometrycznego. Wyniki pomiarów ruchliwości μ , wykonywane głównie na silnie domieszkowanych próbkach oraz wyznaczone masy efektywne przedstawiono w tabeli 4.1.

Wpływ składowej jonowej przewodnictwa na STE przedyskutowano w pracy [128] i oceniono /dla $T \approx 1300$ K/ jako pomijalnie mały /ok. $1 \mu V/K$ /.

W grupie tworzyw opartych na rutylu zbadano następujące materiały:

N750E80 - o zawartości 87 % TiO_2 oraz 4 % ZrO_2

N750E100 - o zawartości ok. 96 % TiO_2

N47 - o zawartości 40 % TiO_2 oraz 36 % ZrO_2 i 10 % ZnO

Tablica 4.1. Ruchliwość oraz masa efektywna nośników w rutyli.

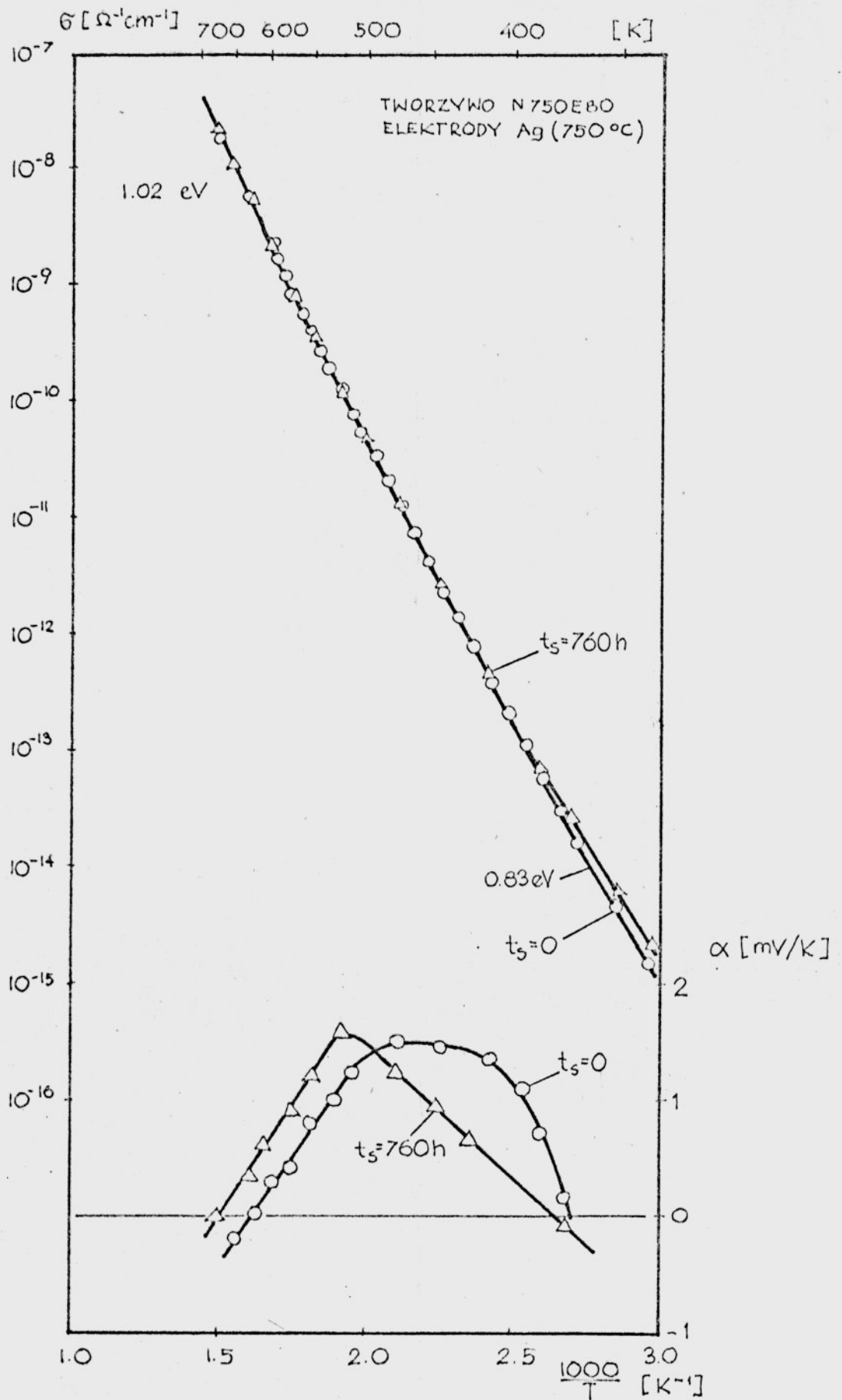
σ^{-1} dla $T = 300 \text{ K}$	μ	m^*	Literatura
$\Omega \text{ cm}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{V.s}}$	m_0	-
0,3 - 2,4	0,04 - 0,4	20	32
0,4 - 40	0,2 - 8	30 - 130	113
-	0,16 - 0,56	30	123; 129; 131
0,1 - 10	0,1 - 10	-	135

4.3.2. Tworzywo N 750 E80

Wyniki pomiarów α oraz σ przedstawiono na rys. 4.1. Przebiegi krzywej $\lg \sigma (1/T)$ oraz $\alpha (1/T)$ zarówno dla próbki świeżej - $t_s = 0$ jak i starzonej - $t_s = 760 \text{ h}$ pozwalają na sformułowanie następujących wniosków ogólnych:

1. Z przebiegu krzywej $\lg \sigma (1/T)$ wynika, że w rozpatrywanym zakresie temperatur występuje prawie ciągła zmiana energii aktywacji od ok. 0,83 eV dla niższych temperatur /350 K/ do ok. 1,02 eV dla temperatur rzędu 600 K.
2. Zmiana znaku $\alpha = f(T)$ wskazuje, że w różnych przedziałach temperatur uzewnętrzniają się różne rodzaje nośników.
3. Wpływ starzenia elektrotermicznego zaznacza się praktycznie tylko na krzywych $\alpha (1/T)$, podczas gdy konduktywność pozostaje bez zmian.

Tendencja do dość gwałtownej zmiany znaku siły termoelektrycznej dla temperatur wyższych od ok. 650 - 700 K wskazuje na przechodzenie w tym zakresie temperatur do obszaru przewodnictwa samoistnego, przy czym sądząc z przebiegu $\alpha (1/T)$ oraz danych odnośnie w_g [125] przewodnictwo samoistne winno przeważać dla temperatur wyższych od ok. 900 - 1000 K. Znak siły termoelektrycznej w zakresie przewodnictwa samoistnego wska-

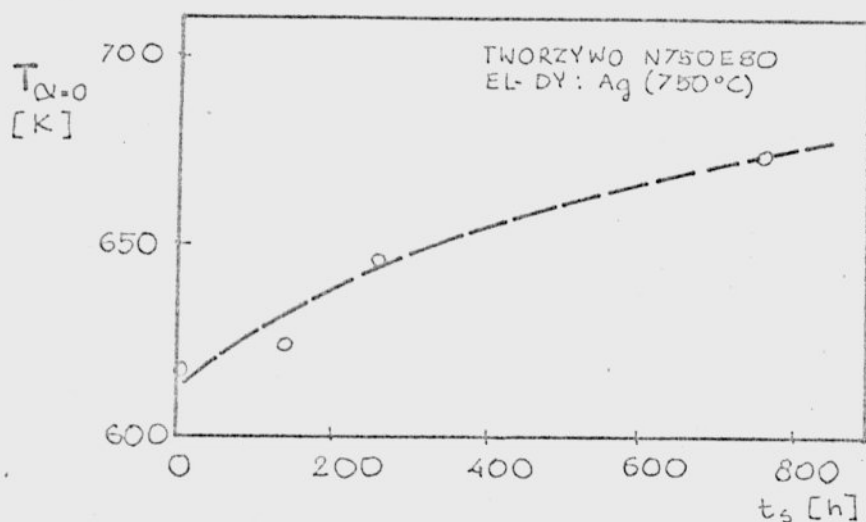


RYS. 4.1 TEMPERATUROWA ZALEŻNOŚĆ KONDUKTYWNOŚCI
 ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBK
 Z TWORZYWA N750E80.

zuje na większą ruchliwość elektronów w stosunku do ruchliwość--
ci dziur. Występowanie maksimum na krzywej $\alpha(1/T)$ wynika prawdo-
podobnie z częściowej wzajemnej kompensacji domieszek /defektów/
donorowych i akceptorowych, bądź z niejednorodności próbki.
W podobny sposób tłumaczy się [8, 136] występowanie maksimum
na krzywej $\alpha(1/T)$ dla NiO czy $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$.

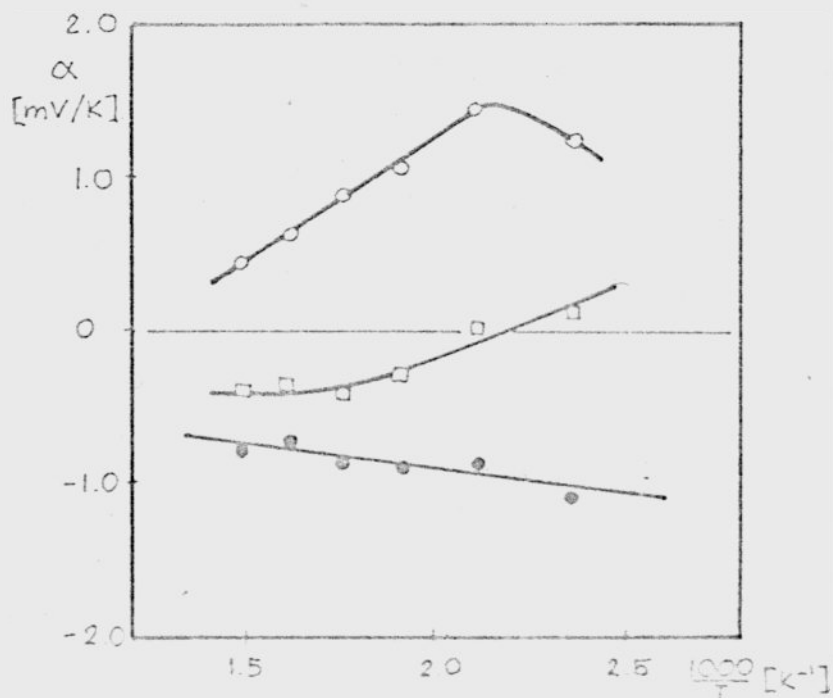
Jak już wspomniano wpływ starzenia zaznacza się praktycz-
nie jedynie na krzywych $\alpha(1/T)$.
Brak tego wpływu na przewodność wynika, jak pokazano w rozdzia-
le 3, z regenerowania się próbki podczas jej wygrzewania, co
skądinąd jest konieczne dla likwidacji napięcia resztkowego.
Zasadniczą zmianą w przebiegu $\alpha(1/T)$ jaką obserwuje się w cza-
sie starzenia nawet dla próbek regenerowanych - jest przesunię-
cie się krzywej, a ściślej jej punktu przecięcia z prostą $\alpha=0$
w stronę wyższych temperatur tzn. od $T = 617 \text{ K}$ /dla świeżej/ do
 $T = 662 \text{ K}$ /dla starzonej/. Przesunięcie takie wskazuje /por.
wyrażenie 4.5/ na wzrost koncentracji defektów akceptorowych,
powstających w czasie starzenia. Powstające wtedy zmiany struk-
turalne są również potwierdzane badaniami metodą dyfrakcji elek-
tronów [114]. Dla oceny wpływu czasu starzenia na przebiegi
 $\alpha(1/T)$ wykonano badania na próbkach starzonych przez różne
okresy czasów. Otrzymywano praktycznie stałą wartość współczyn-
nika α w maksimum /podobnie jak na rys. 4.1/ ale zauważono
przy tym /rys. 4.2/ ciągle przesuwanie się wysokotemperaturo-
wego punktu $\alpha = 0$ w kierunku wyższych temperatur. Dysponując
zależnością jak na rys. 4.2 można by przy znajomości stosunku
ruchliwości b oraz energii aktywacji defektów W_D wyznaczyć
zależność koncentracji defektów od czasu starzenia. W przypad-
ku powyższego tworzywa określenie wspomnianych parametrów wy-
magałoby jednak przeprowadzenia pomiarów α i σ dla tempera-

tur wyższych od ok. 1000 K /wyznaczenia b/ oraz oceny W_D za pomocą innych metod badawczych.



Rys. 4.2. Wpływ czasu starzenia na położenie punktu $T_{|\alpha=0}$ dla tworzywa N750E80.

W świetle opinii głoszonych przez innych badaczy o pomijalnie małym udziale w rutylu przewodnictwa jonowego [32,113, 123, 128, 129, 131, 135], zaskakującą jest silna zależność przebiegu $\propto (1/T)$ od rodzaju naniesionych elektrod. Odpowiednie przebiegi $\propto (1/T)$ otrzymane dla próbek świeżych z elektrodami srebrnymi wpalanymi, naporowywanymi oraz grafitowymi przedstawiono na rys. 4.3. W przypadku tylko przewodnictwa elektro nowego wpływ elektrod na STE mógłby się zaznaczyć również wskutek obecności bariery potencjału na styku metal-dielektryk [35]. Badania charakterystyk $I - V$ przeprowadzone dla wspomnianych typów elektrod nie wykazały jednak istotnych różnic, świadczących o wpływie bariery potencjału. Zależność przebiegu $\propto (1/T)$ od materiału elektrod może być również spowodowana obecnością w badanej ceramice jonowej składowej przewodnictwa.



Rys. 4.3. Zależność przebiegu $\alpha(1/T)$ od rodzaju elektrod dla tworzywa N750 E-80.

• - elektroda grafitowa /5 próbek/; □ - elektroda Ag - naparowana /4 próbki/; o - elektroda Ag - wpa-
lana /7 próbek/.

Wyraźny wpływ elektrod na przebiegi $\alpha(1/T)$ w przypadku przewodnictwa jonowego wynika głównie z silnej zależności od materiału elektrod jej składowej heterogennej /2.44/ [21, 72].

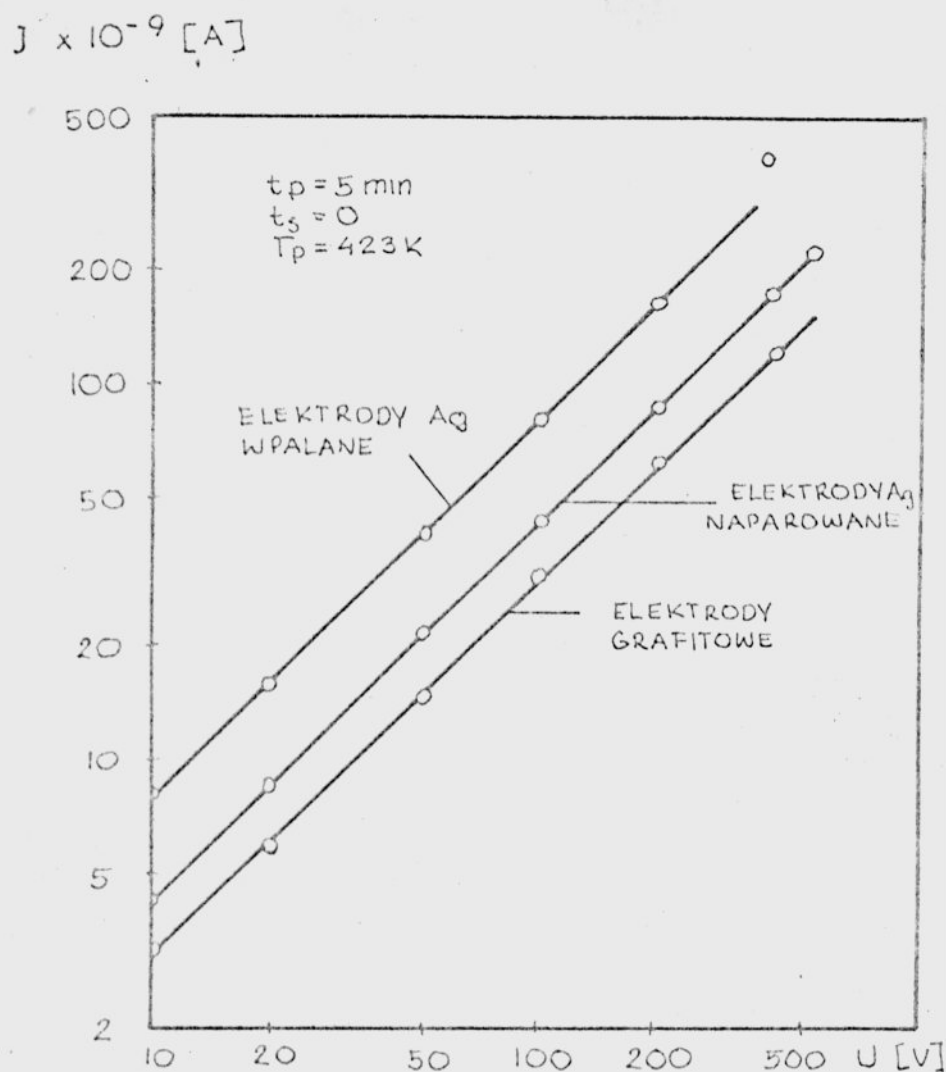
Dla przewodnictwa elektronowego heterogenna składowa siły termoelektrycznej, jest praktycznie, z powodu pomijalnie małej zależności od temperatury pracy wyjścia z metalu [101], określona różnicą w położeniu poziomu Fermiego dla obu końców próbki znajdujących się w różnych temperaturach. Stąd dla przewodnictwa elektronowego wpływ elektrod winien być również pomijalny [7, 35 - 38; 72; 73].

Dla przewodnictwa jonowego składowa heterogenna α_{het} jest jest uwarunkowana reakcją elektrochemiczną zachodzącą na granicy elektroda - dielektryk [18], ta zaś będzie silnie zależała od rodzaju jonów biorących udział w transporcie ładunku oraz od materiału elektrod. Zmiana materiału elektrody może w tym wypadku nie tylko znacznie zmienić wartość siły termoelektrycznej, ale również jej przebieg i znak [21,72]. Określenie składowej heterogennej wymaga szczegółowej znajomości reakcji chemicznych zachodzących na granicy dielektryk-elektroda jak również temperaturowej zależności potencjałów chemicznych wszystkich składników biorących udział we wspomnianej reakcji.

Tego rodzaju badania wykraczały poza ramy niniejszej pracy i powinny być w przyszłości przedmiotem osobnych badań z zakresu elektrochemii.

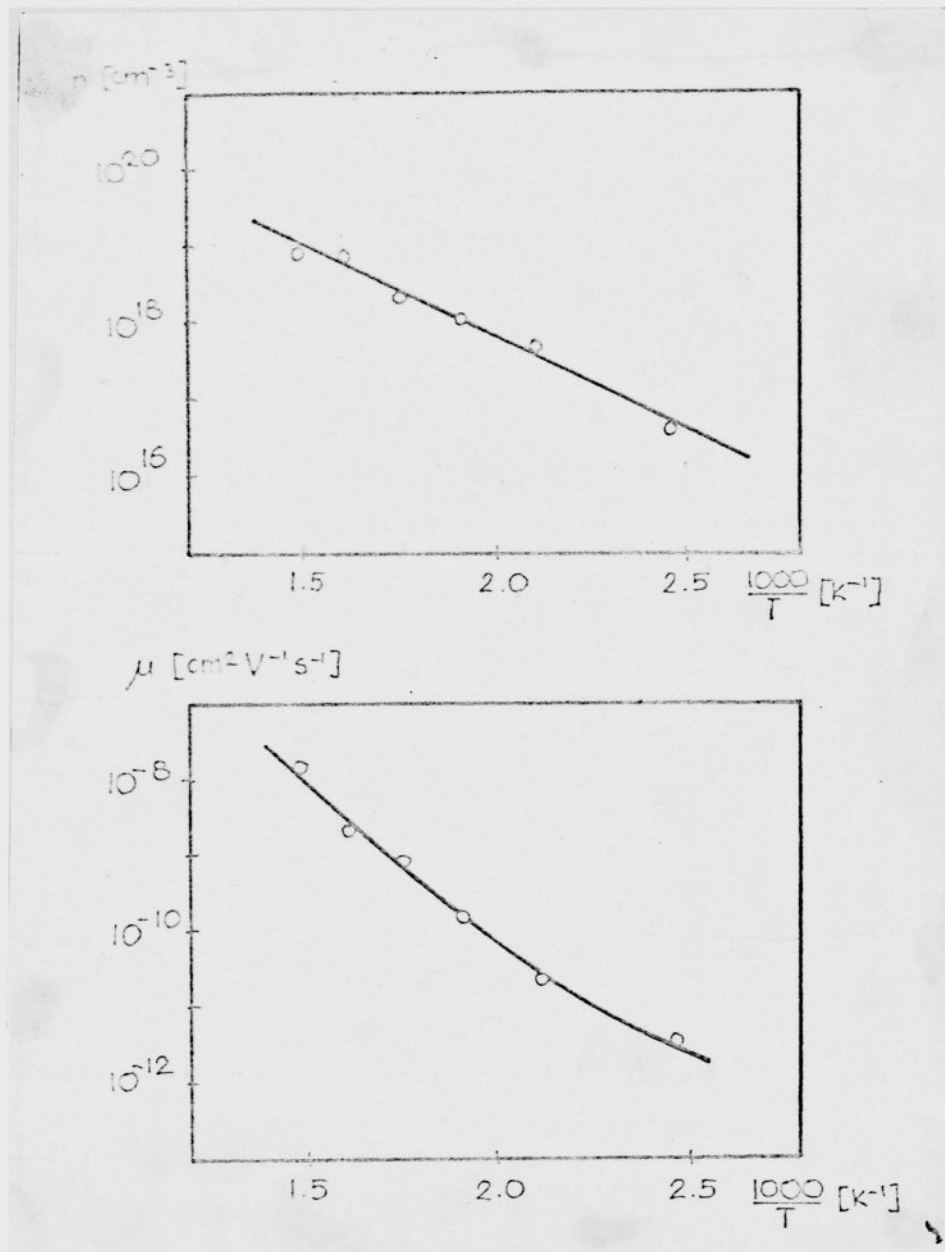
Ponieważ czysty rutyl w badanym zakresie temperatur posiada [32; 113; 123; 135] przewodnictwo praktycznie czysto elektronowe, więc ewentualną składową jonową należy łączyć z występowaniem w powyższym tworzywie szkliva łączącego poszczególne ziarna krystalitów TiO_2 . Pewne nowe informacje pozwalające sądzić o występowaniu jonowej składowej przewodnictwa wnoszą pomiary charakterystyk $I - V$ oraz $I - t$. Wielokrotne pomiary charakterystyk $I - V$ [138] wskazują - rys. 4.4, że w przypadku elektrod Ag - wpalanych obserwuje się około dwukrotnie większy prąd upływu niż dla elektrod Ag - naparowywanych, i ok. 2,5 krotnie większy niż dla elektrod grafitowych.

Większa wartość prądu w przypadku elektrod srebrowych może być spowodowana jonową składową związaną z wnikaniem do objętości próbki materiału elektrod [139, 140] np. ruchliwych jonów Bi znajdujących się w pastach srebrowych i wprowadzanych do objętości próbki w wysokiej temperaturze wpalania.



Rys. 4.4. Zależność charakterystyk $I - V$ od rodzaju elektrod dla tworzywa N 750 E 80.

Zakładając dla przypadku elektrod grafitowych pomijalnie mały wpływ jonowej składowej przewodnictwa można z zależności $\propto (1/T)$ wyznaczyć koncentrację elektronów. Odpowiednie krzywe przedstawiające temperaturową zależność koncentracji nośników /wyznaczonej z zależności Morina $\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{N}{n}$ / oraz ich efektywnej ruchliwości $\mu = \frac{6}{n \cdot e}$ / przedstawiono na rys. 4.5. W obliczeniach przyjęto $N = 6.4 \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$ [123; 129] .



Rys. 4.5. Temperaturowa zależność koncentracji i ruchliwości nośników w świeżej próbce z tworzywa N750 E80. Koncentrację wyznaczano z zależności $\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{N}{n}$, dla $N = 6.4 \times 10^{22} [cm^{-3}]$; zaś ruchliwość z zależności $\mu = \frac{6}{n \cdot e}$.

Z przedstawionych badań wynika, że przesuwanie się na skutek starzenia p-tu $\alpha = 0$ w stronę wyższych temperatur /por. rys.4.1; 4.2/ może być związane:

- 1 - ze wzrostem koncentracji defektów o charakterze akceptorowym /jeżeli przewodnictwo elektryczne ma charakter wyłącznie elektronowy/;
- 2 - ze wzrostem udziału składowej jonowej /jeżeli przewodnictwo ma składową elektronową i jonową/. Występowanie składowej jonowej łączyłoby się tu z przyjmowaniem przez STE wartości większych od zera dla zakresu niższych temperatur - por. rys. 4.1; 4.3. Za obecnością składowej jonowej przemawiałaby wyraźnie stwierdzona zależność STE od materiału elektrod.

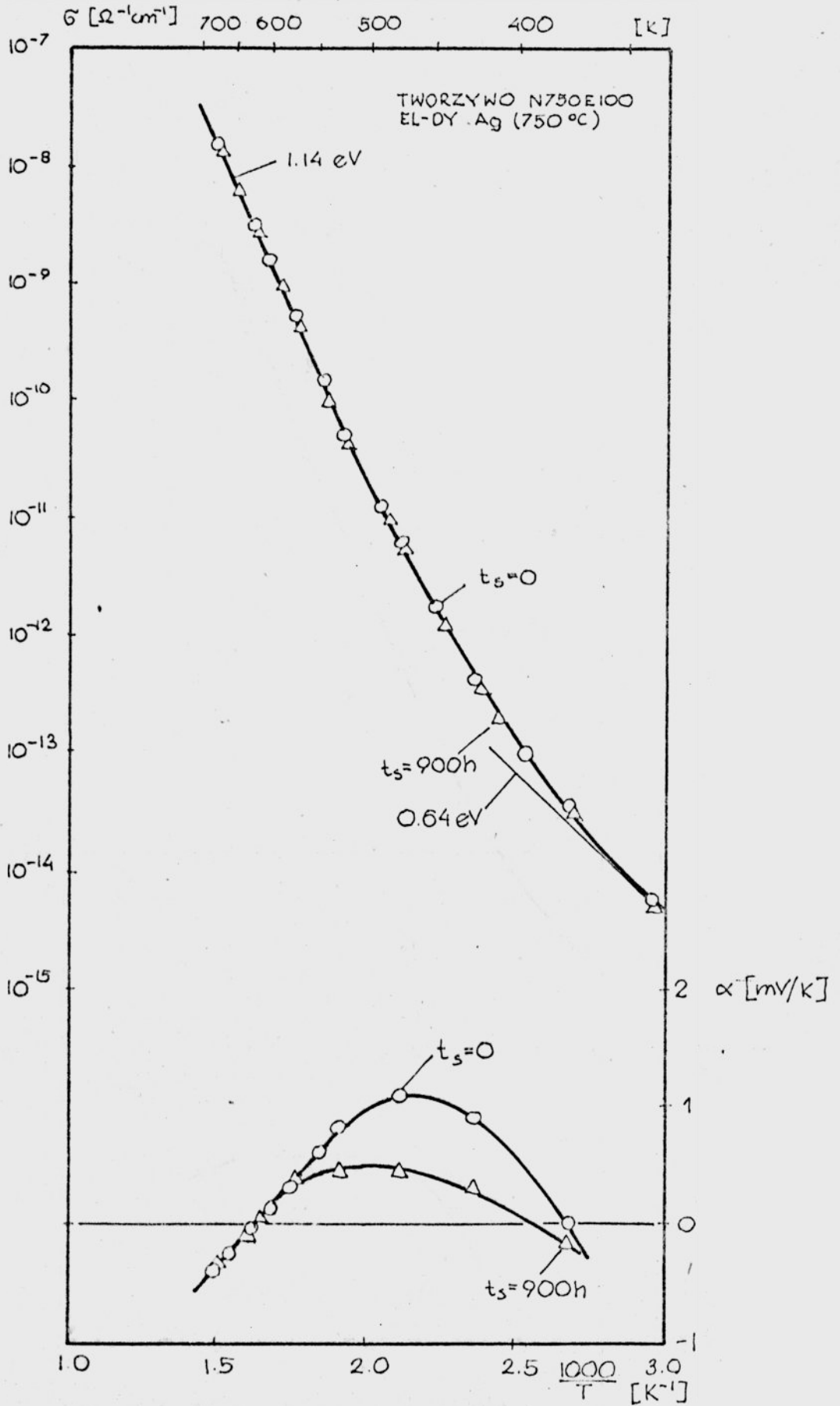
Brak zmian konduktywności wskazuje z kolei, że wzrost koncentracji nośników ładunku łączy się ze zmniejszeniem ich ruchliwości.

W sumie więc starzenie omawianej ceramiki polegałoby na generowaniu defektów prowadzących do wzrostu koncentracji nośników i na równoczesnym zmniejszeniu się ich ruchliwości.

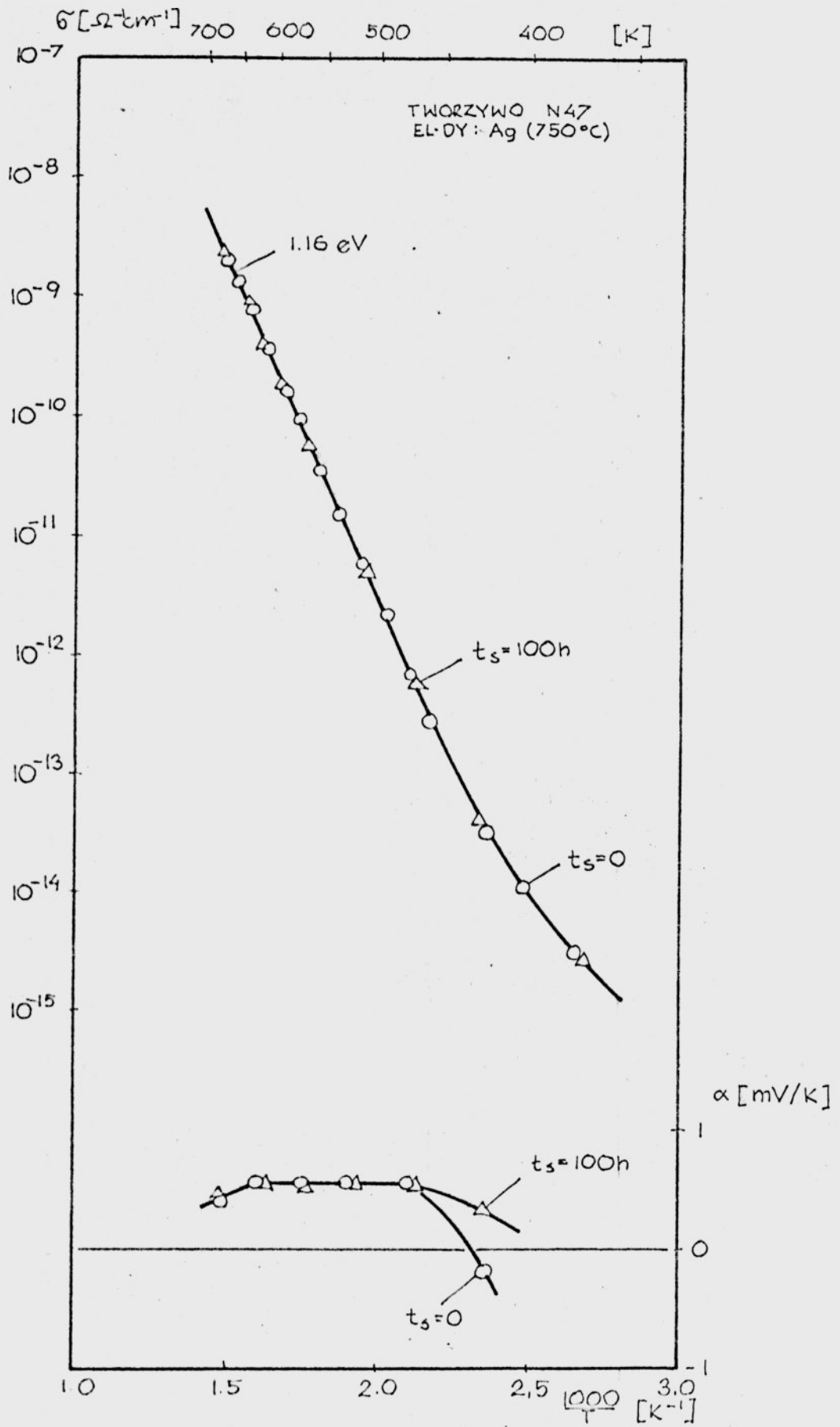
4.3.3. Badanie innych tworzyw rutytowych.

Wyniki pomiarów α oraz σ dla tworzyw N750 E100 oraz N47 przedstawiono na rys. 4.6 i 4.7. Przebiegi krzywych $\lg \sigma (1/T)$ oraz $\alpha (1/T)$ dla próbek świeżych $/t_s = 0/$ oraz starzonych $/t_s = 100$ i 900 godz./ pozwalają na sformułowanie identycznych wniosków ogólnych jak w przypadku tworzywa N750 E80.

Zmiany starzeniowe w przypadku tworzywa N150 E100 uwidaczniają się tylko na krzywej $\alpha (1/T)$, podczas gdy dla tworzywa N47 praktycznie brak ich na obu krzywych. Występowanie mniej lub bardziej spłaszczonego maksimum na krzywych $\alpha (1/T)$ przy ciągłej zmianie energii aktywacji przewodnictwa $W\sigma$ może wskazywać na jednoczesne występowanie kilku mechanizmów przewod-



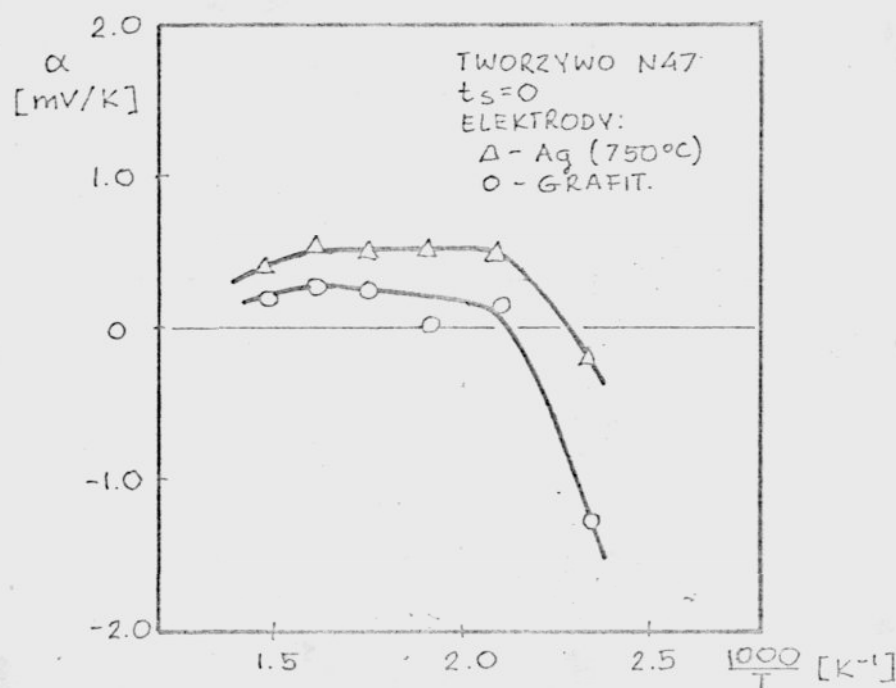
RYS. 4.6 TEMPERATUROWA ZALEŻNOŚĆ KONDUKTY-
 WNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBK
 Z TWORZYWA N750E100



RYS 4.7. TEMPERATUROWA ZALEŻNOŚĆ KONDUKTYWNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBKII Z TWORZYWA N-47.

nictwa. Fakt ten praktycznie uniemożliwia interpretację otrzymanych danych. w przypadku tworzywa N-47 praktycznie stała wartość współczynnika α w zakresie temperatur 470-630 K /por. rys. 4.7/ może wskazywać /przy założeniu przewodnictwa czysto elektronowego/ na praktycznie stałą wartość koncentracji nośników w rozważanym zakresie temperatur.

Pomiary STE na świeżych próbkach z tworzywa N47 z elektrodami grafitowymi wskazują /rys. 4.8/ na pewną zależność współczynnika α od materiału elektrod, aczkolwiek nie tak znaczną jak w przypadku tworzywa N750 E80.



Rys. 4.8. Wpływ elektrod na przebieg $\alpha(1/T)$ dla świeżych próbek z tworzywa N47.

Odrzucenie koncepcji składowej jonowej powinno prowadzić - jak podkreślono to wcześniej - do niezależności krzywych $\alpha(1/T)$ od rodzaju naniesionych elektrod. W przypadku tworzywa N47 trudno jest w oparciu o wyniki z rys. 4.8 osądzić na ile zaobserwowane rozbieżności w krzywych $\alpha(1/T)$ przemawiają za lub przeciw składowej jonowej.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że pomiary α i σ wykonane w zakresie temperatur 350-670 K nie pozwalają dla tworzyw N750 E100 oraz N47 na sformułowanie wniosków dotyczących zarówno mechanizmu przewodnictwa jak i zjawisk starzeniowych.

4.4. Badania ceramiki opartej na tytanianie baru

4.4.1. Wstęp

Ceramika BaTiO_3 z racji szerokiego zastosowania w technice jest jednym z lepiej poznanych materiałów. Dane odnośnie charakteru przewodnictwa w czystym BaTiO_3 jak również w jego roztworach stałych można znaleźć w wielu pracach [8; 24; 53; 117;- 122]. Do chwili obecnej nie ma jednak uzgodnionego ostatecznego zdania co do mechanizmu przewodnictwa w tej ceramice. Proponuje się zarówno model pasmowy jak i przeskokowy. Dla stechiometrycznego BaTiO_3 energię aktywacji W_0 powyżej temperatury Curie / 390 K/ ocenia się na 1.05 [eV] [53] ; 1.5 [eV] - [24] oraz 1.8 [eV] - [8]. Do temperatur 400 - 450 K występuje przewodnictwo elektronowe [8,24], dla temperatur wyższych - do 800 K - dziurowe. W pracy [53] stwierdzono, że przewodnictwo samoistne pojawia się dla temperatur wyższych od 500 - 600 K. Z możliwością występowania przewodnictwa jonowego należy się liczyć dla temperatur wyższych od ok. 1300 K [53]. Orientacyjny skład badanych materiałów wchodzących do wymienionej grupy przedstawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Orientacyjny skład próbek

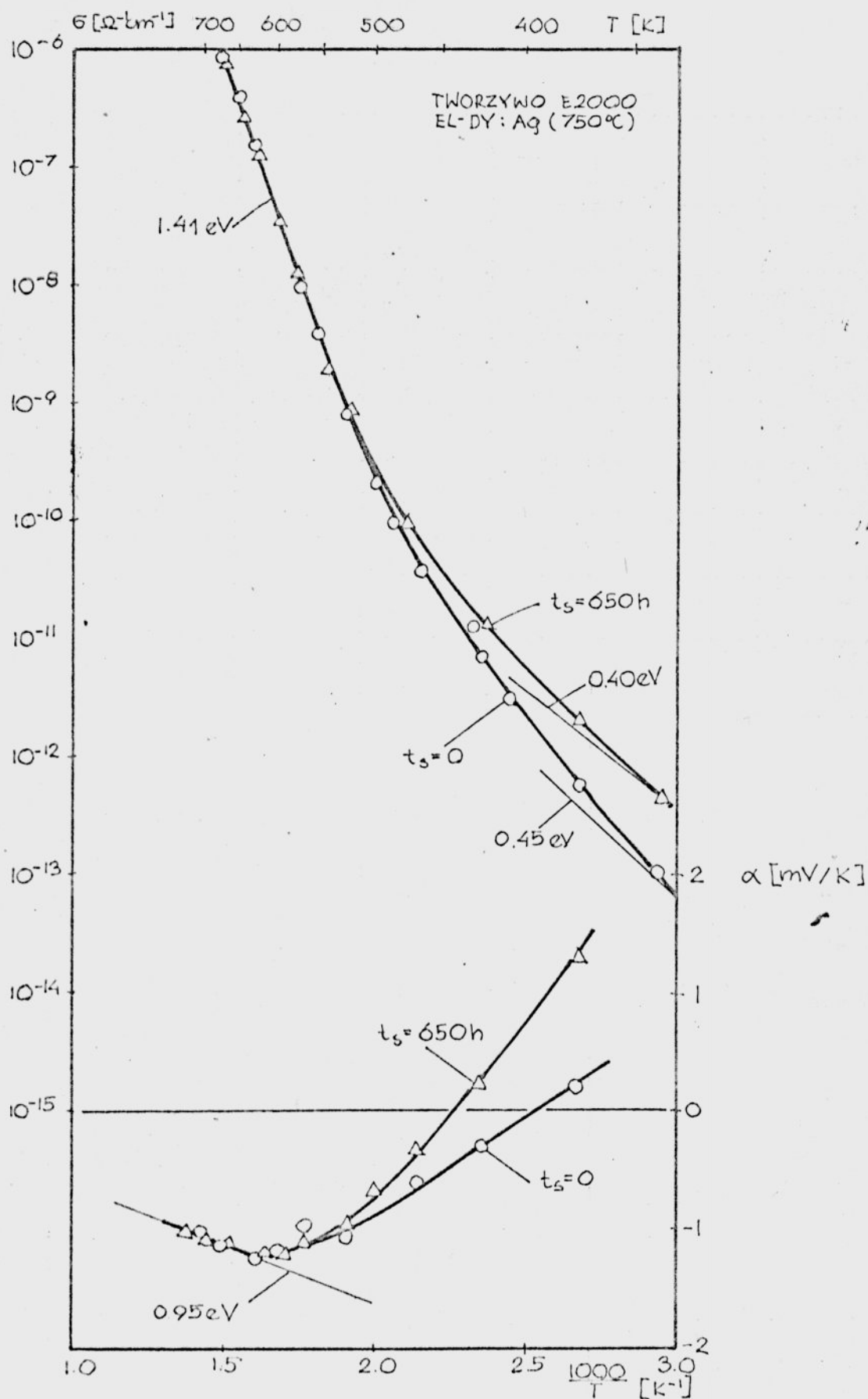
Nazwa Składnik	E2000	E3000	E4000	E6000	E8000	E15000
BaTiO ₃	90	95	95	90	95	90
SnO ₂	9	-	-	2	-	6
ZrO ₂	-	2	-	-	-	-
Bi ₂ O ₃	-	2	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	6	2	-
Sb ₂ O ₃	-	-	-	1	2	2
CeO ₂	-	-	2	-	-	-
Glina i inne	1	1	2	1	1	2

Średnia wielkość ziaren 4 - 8 μm .

4.4.2. Tworzywo E2000

Wyniki pomiarów σ oraz α dla próbki świeżej ($t_s = 0$) i starzonej ($t_s = 650$ h) przedstawiono na rys. 4.9. Przebiegi krzywych $\lg \sigma(1/T)$ oraz $\alpha(1/T)$ pozwalają na sformułowanie następujących spostrzeżeń:

- 1/ Wykres $\lg \sigma(1/T)$ wskazuje, że w zależności od zakresu temperaturowego proces przewodnictwa może mieć różne energie aktywacji.
- 2/ Zmiana znaku $\alpha(1/T)$ wskazuje na to, że w różnych przedziałach temperatur uzewnętrzniają się różne rodzaje nośników.
- 3/ W przebiegach $\sigma(1/T)$ i $\alpha(1/T)$ dają się zauważyć pewne korelacje, z których można wyciągnąć określone wnioski co do mechanizmu przewodnictwa w badanym dielektryku.
- 4/ Starzenie próbek wpływa tylko na zmianę ich własności elek-



RYŚ. 4.9. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTYWNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBKI Z TWORZYWA E2000.

trycznych badanych przy niezbyt wysokich temperaturach. Nie-
zaobserwowano wpływu starzenia na przebiegi $\alpha(1/T)$ i $\sigma(1/T)$
dla temperatur wyższych od 550 K.

5/ Wskutek starzenia nastąpił wzrost konduktywności określa-
nej dla $T \leq 500$ K oraz przesunięcie punktu $\alpha = 0$ na krzy-
wej $\alpha(1/T)$ w stronę wyższych temperatur.

Dane charakteryzujące przebiegi przedstawione na rys. 4.9
zamieszczono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Dane charakteryzujące przebiegi $\alpha(1/T)$ oraz
 $\lg \sigma(1/T)$ dla świeżych i starzonych próbek z two-
rzywa E2000.

t_s	$T \leq 450$ K			$T > 450$ K					$T_{\alpha=0}$
	σ_o^*	W_σ^*	Typ nośn. podst.	σ_o^*	W_σ^*	$A^* \frac{k}{e}$	W_α^*	Typ nośn. podst.	
godz.	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	eV		$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	eV	$\frac{\text{mV}}{\text{K}}$	eV		K
0	7×10^{-7}	0.45	P $\rightarrow$ n	2×10^5	1.41	-0.35	0.95	n	391
650	4×10^{-7}	0.40	P	2×10^5	1.41	-0.35	0.95	n	439

* Wielkości zdefiniowane w rozdziale 4.2 /por. wyr.4.1; 4.2/

Przechodząc do bardziej szczegółowego omówienia otrzymanych
wyników, należałoby rozpocząć je od problemu energii aktywacji,
którą, jak już wspomniano, można określić zarówno z przebiegu
 $\sigma(1/T)$ por. wzór 4.2, jak i z przebiegu $\alpha(1/T)$ - por. wzór/4.1/
otrzymując odpowiednio W_σ i W_α . Analiza wartości energii aktywacji
 W_σ i W_α zostanie przeprowadzona przy założeniu występowania
w całym zakresie temperatur wyłącznie przewodnictwa elektrono-
wego. Jak wynika z tabeli 4.3

$$W_\sigma > W_\alpha$$

Otrzymany wynik wydaje się być poprawnym przy czym różnica
między W_σ i W_α może wynikać z różnych przyczyn, zależnych od

mechanizmu przewodnictwa.

W przypadku przyjęcia modelu pasmowego stosunkowo duża wartość $W_g = 1.41$ eV /czemu odpowiada $W_g = 2.82$ eV/ wskazuje na występowanie w zakresie temperatur wyższych od $T = 530$ K przewodnictwa samistnego, przy czym ujemny znak współczynnika α świadczy o większej ruchliwości elektronów μ_n w porównaniu z ruchliwością dziur μ_p . Różnica w wartościach W_g i W_α wskazuje jednak na to, że udział w przewodnictwie składowej dziurowej nie jest do pominięcia. Można zatem, korzystając z zależności /4.4/ wyznaczyć stosunek ruchliwości $b = \mu_n / \mu_p$. Dla powyższego tworzywa otrzymano $b = 5.9$. Korzystając z wyrażenia /4.5/ można, przy znajomości współczynników b , W_g oraz dla przyjętej masy efektywnej nośników $m_n = m_p = 5 m_0$ [24], wyznaczyć koncentrację nośników w temperaturze, dla której $\alpha = 0$ ($T_{\alpha=0}$). Obliczenia koncentracji nośników przeprowadzone dla próbki świeżej i starzonej dają dla $T = T_{\alpha=0}$ odpowiednio wartości ok. $n = 10^2$ [cm⁻³] oraz $n = 5.6 \times 10^3$ [cm⁻³].

Tak małe wartości koncentracji powodują, że efektywna ruchliwość wyznaczana z zależności typu /4.6/ przyjmuje bardzo duże wartości, odpowiednio $2,2 \times 10^4$ [cm²V⁻¹s⁻¹] i $8,1 \times 10^4$ [cm².V⁻¹s⁻¹]. Bardzo małe wartości koncentracji nośników oraz bardzo duże wartości ruchliwości /tak znaczne wartości ruchliwości posiadają tylko nieliczne, monokrystaliczne półprzewodniki np. InAs/ dowodzą, że dla tak silnie zdefektowanego materiału jakim jest ceramika model pasmowy jest raczej nieprzydatny.

Różnica między energiami aktywacji W_g i W_α może również wynikać z termicznie aktywowanego charakteru ruchliwości - por. wyrażenie /4.7/ i dalsze. W takim przypadku otrzymuje się /por. rozdział 4.2-B/ $W_g = 1.90$ [eV] oraz $W_{\mu_n} = 0.46$ [eV]. Zbliżone wartości energii aktywacji ruchliwości W_{μ_n} i energii

aktywacji W_6 dla $T < 450$ K dla próbki świeżej i starzonej - odpowiednio 0.45 [eV] i 0.40 [eV] mogą sugerować /dla przypadku kiedy $W_{\mu_n} = W_{\mu_p}$, że we wspomnianym zakresie temperatur występuje pełna jonizacja domieszki /brak termicznej aktywacji koncentracji nośników/. W takim jednak przypadku α praktycznie nie powinno zależeć od temperatury. Obserwowana temperaturowa zależność α - por. rys. 4.9 nie wskazuje na występowanie pełnej jonizacji domieszki. Wynika stąd, że energia aktywacji ruchliwości dziur W_{μ_p} jest mniejsza od energii aktywacji ruchliwości elektronów. Wyznaczenie koncentracji nośników w temperaturze $T_{\alpha=0}$ jest tu /dla przypadku termicznie aktywowanej ruchliwości/ w zasadzie niemożliwe. Wynika to z nieznaności wartości współczynnika b /por. wyr. 4.8/, który będzie teraz, z powodu różnych energii aktywacji W_{μ_n} i W_{μ_p} , dodatkowo funkcją temperatury. Zakładając, że różnica $W_{\mu_n} - W_{\mu_p} = 0.10$ [eV], $\mu_{n0} = \mu_{p0}$ /por. rozdz. 4.2B/ oraz przyjmując za [8] dla BaTiO_3 $N = 1.56 \times 10^{22}$ [cm⁻³] można na podstawie równania /4.9/ stwierdzić, że na skutek starzenia nastąpił około 2,5 - krotny wzrost defektów o charakterze akceptorowym.

Z przedstawionych wyżej badań dotyczących tworzywa E2000 wynikają następujące wnioski:

- 1 - przebiegi $\alpha(1/T)$ oraz $\beta(1/T)$ dają się interpretować w całym zakresie temperatur za pomocą jednego mechanizmu przewodnictwa, przy czym jest to mechanizm z aktywowanym charakterem ruchliwości,
- 2 - wpływ starzenia objawia się wzrostem koncentracji defektów o charakterze akceptorowym.

4.4.3. Tworzywa E 3000 do E 15000

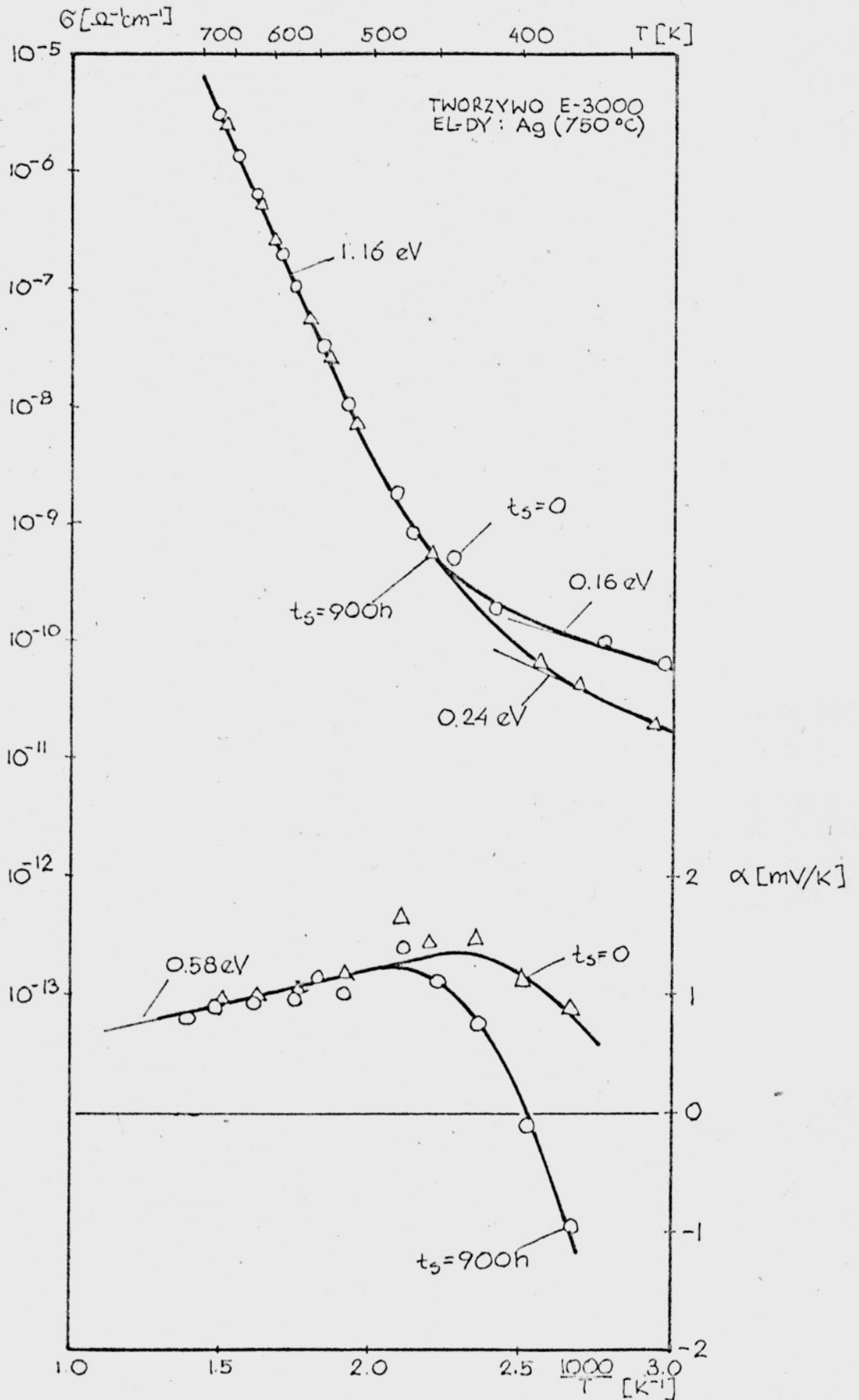
Wyniki pomiarów α oraz σ wykonanych na pozostałych pięciu rodzajach ceramiki przedstawiono na rys. 4.10 do 4.14, a dane charakteryzujące ich przebiegi temperaturowe zamieszczono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Dane charakteryzujące temperaturowe przebiegi $\alpha(1/T)$ oraz $\lg \sigma(1/T)$ dla tworzyw E 3000 do E 15000.

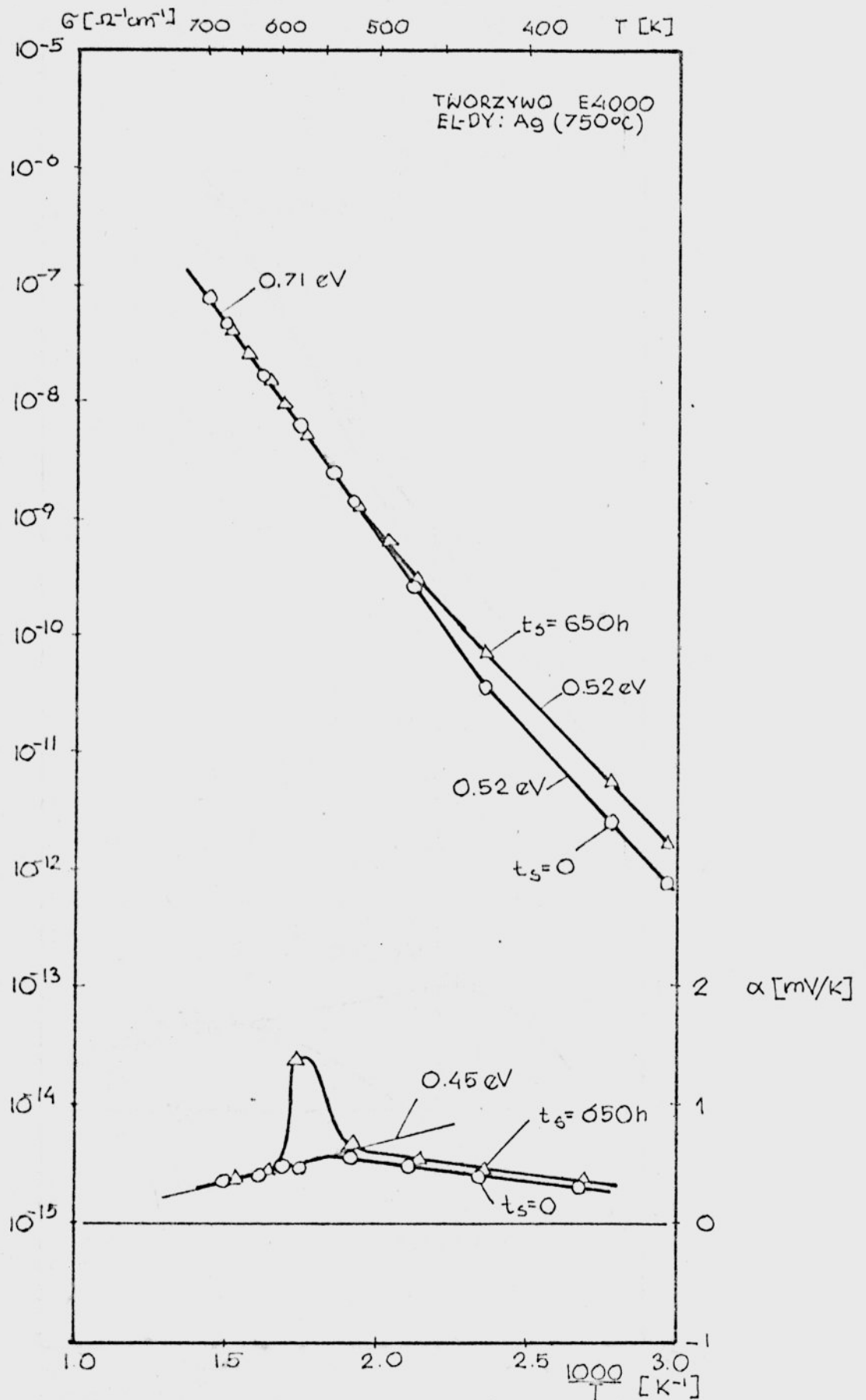
TWORZY- WO	t_s	$T_{\alpha=0}$	$T < 500K$			$T > 500K$				
			σ_0	W_σ	TYP NOŚN.	σ_0	W_σ	C	W_α	TYP NOŚN.
	GODZ.	K	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	eV	PODST.	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	eV	mV/K	eV	PODST.
E 3000	0	345	2.0×10^{-8}	0.16	p→n	1.6×10^3	1.16	0.05	0.58	p
	900	395	5.0×10^{-8}	0.24	n	1.6×10^3	1.16	0.05	0.58	p
E4000	0	-	9.0×10^{-5}	0.55	p	1.0	0.71	-0.30	0.45	p
	650	-	9.0×10^{-5}	0.52	p	1.0	0.71	-0.30	0.45	p
E6000	0	345	3.5×10^{-2}	0.71	p→n	16	0.94	-0.10	0.48	p
	650	459	3.5×10^{-2}	0.66	n	16	0.94	-0.10	0.48	p
E8000	0	-	8.0×10^{-8}	0.39	p	4	0.99	0	0.65	p
	900	454	10^{-5}	0.57	n	4	0.99	0	0.65	p
E 15000	0	474	5.0×10^{-8}	0.36	p	10^5	1.41	0	0.90	n
	900	-	2.0×10^{-8}	0.36	n	10^5	1.41	0	0.90	n

Z otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

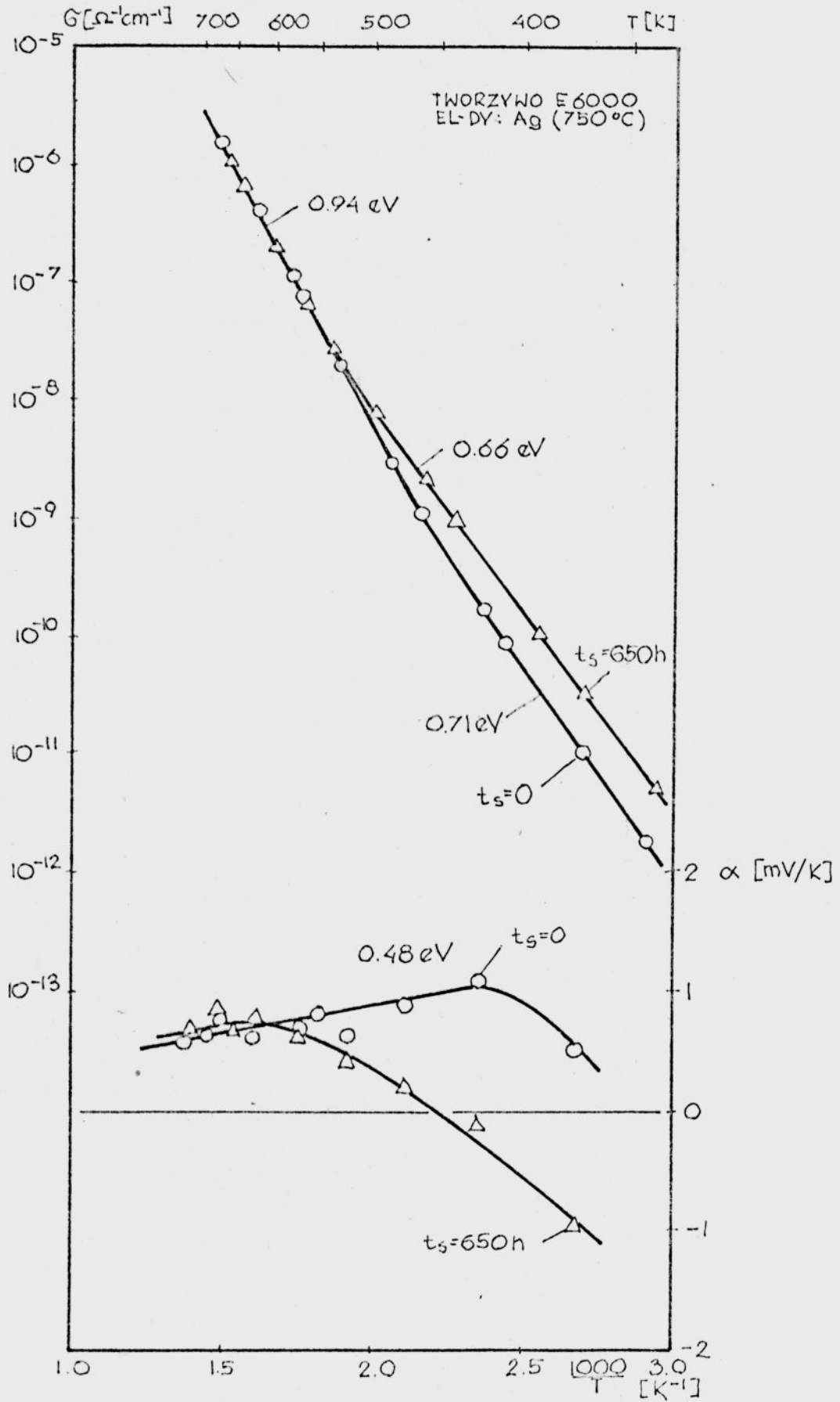
- 1 - przebiegi krzywych $\sigma(1/T)$ wskazują, że w zależności od przedziału temperatur przewodnictwo może posiadać różne energie aktywacji,



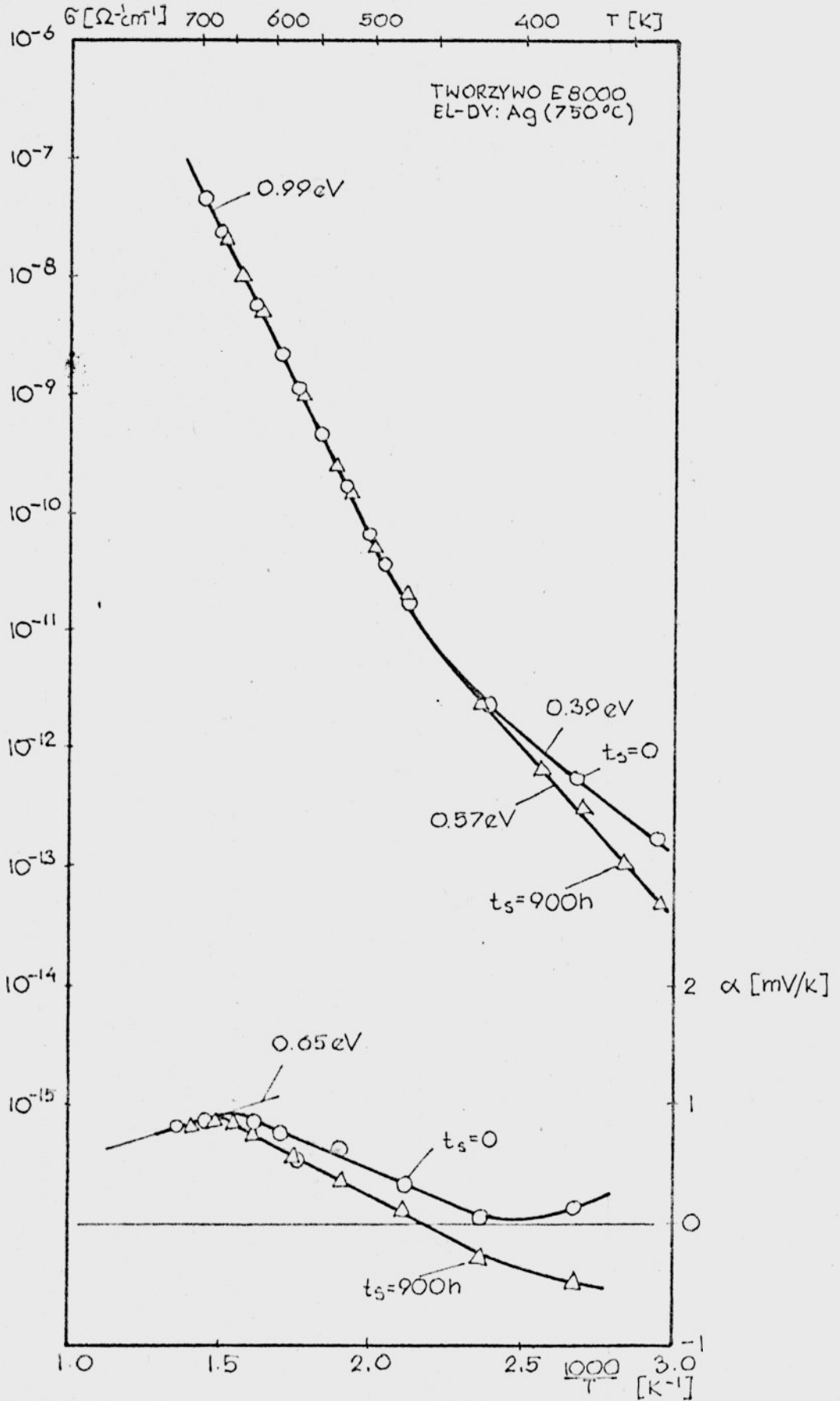
RYS. 4.10. TEMPERATUROWE PRZEBIEGI KONDUKTY-
 WNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ ORAZ STARZONEJ
 PRÓBKII Z TWORZYWA E 3000.



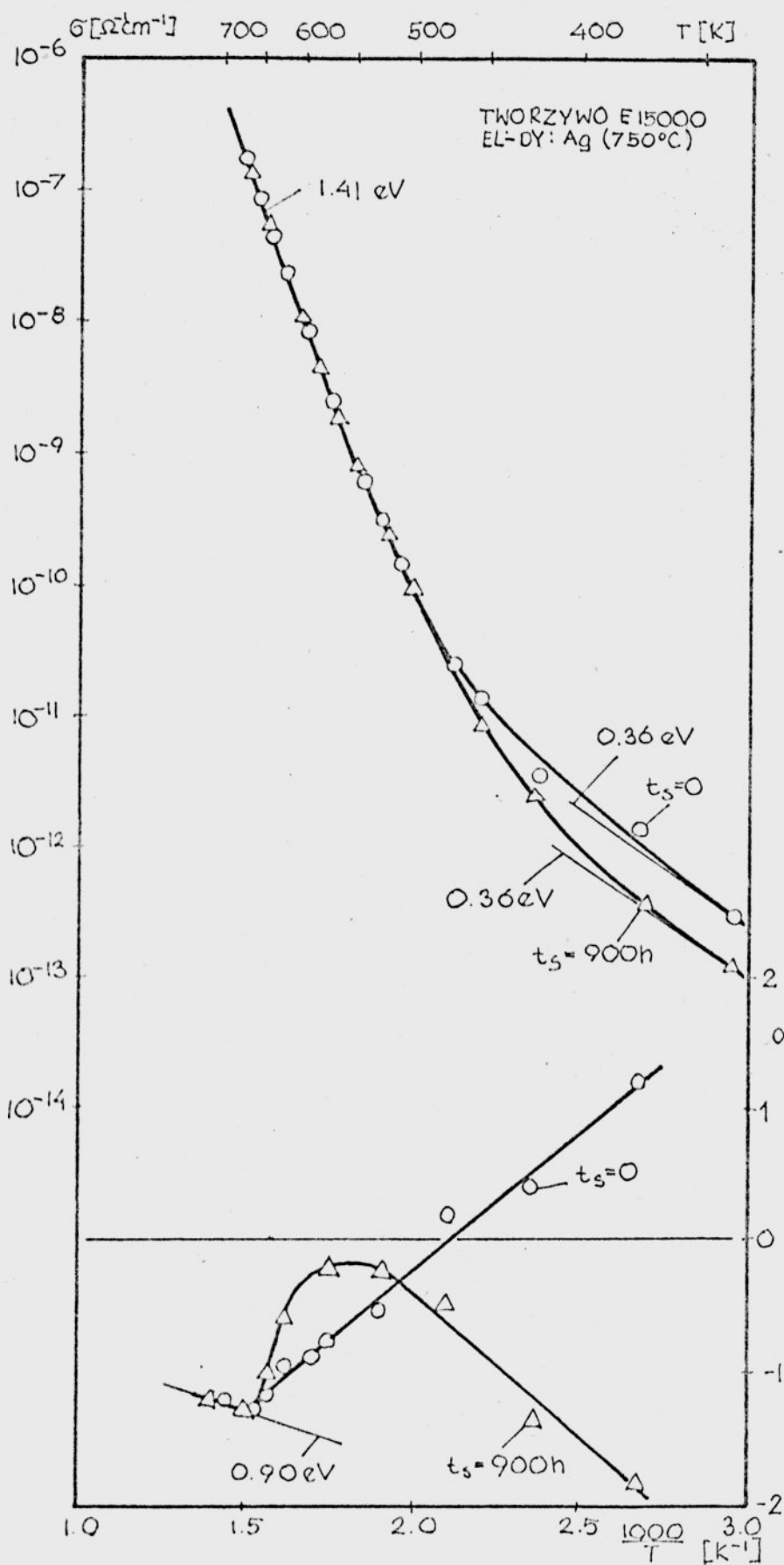
RYS. 4.11. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTYWNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBK I Z TWORZYWA E4000.



RYS. 4.12. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTY-
 WNOŚCI ORAZ SIE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓB-
 KI Z TWORZYWA E6000



RYŚ. 4.13. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTYWNOŚCI ORAZ SIE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBKI Z TWORZYWA E 8000.



RYŚ. 4.14. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTYWNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBK I Z TWORZYWA E15000.

- 2 - zmiana znaku $\alpha(1/T)$ wskazuje na to, że wraz ze wzrostem temperatury występuje /w większości tworzyw/ zmiana typu nośników podstawowych,
- 3 - starzenie wpływa na zmianę własności elektrycznych badanych tworzyw tylko w zakresie niezbyt wysokich temperatur tzn. dla $T < 500$ K,
- 4 - w większości przypadków potwierdziły się uprzednie domniemania [2] literaturowe, na temat tego, że starzenie może wpływać na zmianę typu przewodnictwa. Stwierdzono jednak, że efekt ten występuje dla $T < 500$ K.

Obliczenia koncentracji nośników oraz defektów dla powyższych tworzyw wykonano zarówno dla modelu pasmowego /gdzie μ jest wolnozmienną funkcją temperatury/ jak i przeskokowego /gdzie μ jest termicznie aktywowane/. Wyróżni koncentracji nośników w zakresie przewodnictwa samostanego $T = 600$ K zamieszczono w tabeli 4.5. W obliczeniach dla modelu pasmowego przyjęto arbitralnie $m_n^* = m_p^* = 5 m_0$ [24]. W przypadku przewodnictwa przeskokowego koncentrację nośników wyznaczono ze wzoru Morin'a /por. wyr. 2.31/ przy czym gęstość stanów zamieniono ilością stanów w 1 cm^3 równą [8] dla BaTiO_3 $N = 1.56 \cdot 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$. Bardzo małe wartości efektywnej ruchliwości dla tworzyw E 4000, E 6000, E 8000 sugerują alternatywę lokalizacji nośników [8]. Z kolei małe koncentracje nośników przy $T = 600$ K w przypadku pozostałych przebadanych tworzyw przemawiają również za nieprzydatnością modelu pasmowego do opisu zjawiska przewodnictwa w wymienionych materiałach.

Wpływ starzenia na zmiany przebiegów $\alpha(1/T)$ i $\delta(1/T)$ występuje, jak już wspomniano, w zakresie niższych temperatur ($T < 500$ K). W przypadku badanych tworzyw z wyjątkiem E 4000 obserwuje się przesuwanie punktu $\alpha = 0$ na krzywej $\alpha(1/T)$ w stronę wyższych

Tabela 4.5. Koncentracja nośników w zakresie przewodnictwa samoistnego
dla tworzyw E 2000 - E 15000.

T = 600 K	Model pasmowy, ruchliwość wolnozmienną $f(T)$				Model z aktywowaną ruchliwością			
	W_g eV	n_0 cm^{-3}	$\mu_n + \mu_p$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	b	W_g eV	W_μ eV	$n(p)$ cm^{-3}	$\mu_{n(p)}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
E 2000	2,82	$1,1 \times 10^9$	205	5,9	1,90	0,46	$4,2 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{-2}$
E 3000	2,32	$1,4 \times 10^{11}$	11	0,33	1,16	0,58	$1,4 \times 10^{17}$	$8,8 \times 10^{-6}$
E 4000	1,42	$8,6 \times 10^{14}$	$7,3 \times 10^{-5}$	0,22	0,90	0,26	$8,3 \times 10^{19}$	$2,5 \times 10^{-8}$
E 6000	1,88	$9,9 \times 10^{12}$	0,13	0,32	0,96	0,46	$3,6 \times 10^{18}$	$9,4 \times 10^{-7}$
E 8000	1,98	$8,8 \times 10^{12}$	$3,3 \times 10^{-3}$	0,20	1,30	0,34	$6,2 \times 10^{16}$	$3,3 \times 10^{-7}$
E 15000	2,82	$1,1 \times 10^9$	57	4,5	1,80	0,51	$4,2 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{-4}$

temperatur. Określenie koncentracji defektów z obserwowanego przesunięcia p-tu $\alpha = 0$ /por.wyr. 4.9/ jest bardzo trudne, zwłaszcza w przypadku dopuszczenia aktywowanej ruchliwości. Wynika to zarówno z nieznajomości energii aktywacji domieszki jak i nieznajomości energii aktywacji ruchliwości nośników większościowych i mniejszościowych /współczynnik b będzie również wykładniczo zależał od temperatury/. Dla wyrobienia sobie jakiegoś poglądu o badanym zjawisku, założono arbitralnie, że w temperaturze $T|\alpha = 0$ współczynnik $b = \frac{\mu_n}{\mu_p} = 1$ zarówno dla próbek świeżych jak i starzonych. W celu obliczenia energii aktywacji defektów przyjęto dodatkowo dla tworzyw E 6000 i E 8000 $w_{\mu_n} = w_{\mu_p}$ z racji znacznej energii aktywacji w_6 (dla $T < 500$ K), zaś dla tworzyw E 3000 i E 15000 przyjęto, że energia aktywacji ruchliwości nośników większościowych /dla $T < 500$ K/ jest w przybliżeniu równa zero, czyli $w_6 \approx w_{A(D)}$. Wyniki obliczeń otrzymane przy powyższych założeniach zamieszczono w tabeli 4.6.

Bardzo niskie wartości koncentracji domieszek defektów uzyskane przy zastosowaniu modelu pasmowego wskazują podobnie jak poprzednio na jego nieprzydatność.

Jeśli chodzi o zmiany starzeniowe występujące w badanych tworzywach, to można je zcharakteryzować następująco:

Tworzywo E 3000

Przesunięcie na skutek starzenia punktu $\alpha = 0$ w kierunku wyższych temperatur / punkt $\alpha = 0$ dla próbki świeżej wyznaczono przez ekstrapolację/ wskazuje na wzrost koncentracji defektów /por. tab. 4.6/ głównie o charakterze donorowym, zaś zmniejszenie się konduktywności i wzrost energii aktywacji w_6 może być spowodowany zmniejszeniem się ruchliwości elektronów oraz wzrostem jej energii aktywacji.

Tabela 4.6. Wpływ starzenia na wzrost koncentracji defektów .

Tworzywo	Typ do- miesz- ki	t_s	$T_{\alpha=0}$	Model pasmowy, ruchli- wość wolnozmienna $f(T)$			Model z aktywowaną ruchliwością		
				W_g	$W_{A(D)}$	$N_{A(D)}$	W_g	$W_{A(D)}$	$N_{A(D)}$
		godz	K	eV	eV	cm^{-3}	eV	eV	cm^{-3}
E 3000	D	0	345	2,32	0,16	$5,3 \times 10^{-9}$	1,16	0,16	$2,6 \times 10^9$
	D	900	395	2,32	0,24	$4,4 \times 10^{-3}$	1,16	0,24	$3,3 \times 10^{13}$
E 6000	D	0	345	1,88	0,71	$2,3 \times 10^{14}$	0,96	0,25	$2,9 \times 10^{15}$
	D	650	459	1,88	0,66	$1,7 \times 10^{15}$	0,96	0,20	$1,1 \times 10^{16}$
E 8000	A	0	-	1,98	0,39	-	1,30	-	-
	D	900	454	1,98	0,57	$1,1 \times 10^{12}$	1,30	0,22	$4,5 \times 10^{12}$
E 15000	A	0	474	2,82	0,36	7×10^{-2}	1,80	0,36	$4,2 \times 10^8$
	D	900	-	2,82	0,36	-	1,80	-	-

Tworzywo E 4000

Zaobserwowano tu najmniejsze zmiany starzeniowe charakteryzowane zarówno przez α jak i przez σ . Niezależność α od czasu starzenia wskazuje na to, że nie tworzą się wtedy defekty powodujące wzrost koncentracji nośników swobodnych, albo też że tworzą się podobne ilości defektów o charakterze donorowym jak i akceptorowym, które się wzajemnie kompensują. Obserwowany pewien wzrost σ dla $T < 500$ K wynika tu najprawdopodobniej ze wzrostu ruchliwości μ . Sytuacja taka może powstać wtedy, jeżeli w trakcie starzenia powstają w dielektryku zmiany strukturalne typu porządkowania się struktury.

Tworzywo E 6000

Obserwuje się tu podobnie jak dla tworzywa E 3000 wzrost z czasem starzenia koncentracji defektów o charakterze donorowym. Obserwowany przyrost σ /dla $T = 500$ K/ odpowiada w przybliżeniu przyrostowi koncentracji nośników spowodowanemu zwiększeniem się koncentracji defektów. Zmiany ruchliwości powinny być tu raczej małe.

Tworzywo E 8000

W przypadku powyższego tworzywa obserwuje się zmianę typu nośników podstawowych, spowodowaną wzrostem koncentracji defektów o charakterze donorowym. Zmiana energii aktywacji W_6 /dla $T < 500$ K/ może wynikać zarówno ze zmiany energii aktywacji ruchliwości /dla próbki świeżej energia aktywacji W_6 zawierała składową energię aktywacji ruchliwości dziur, zaś dla starzonej - elektronów - W_{μ_n} /, jak i ze zmiany energii aktywacji defektów /dla próbki świeżej - akceptorowych, dla starzonej donorowych/. Należy przypuszczać, że wystąpiła tu najpierw kompensacja de-

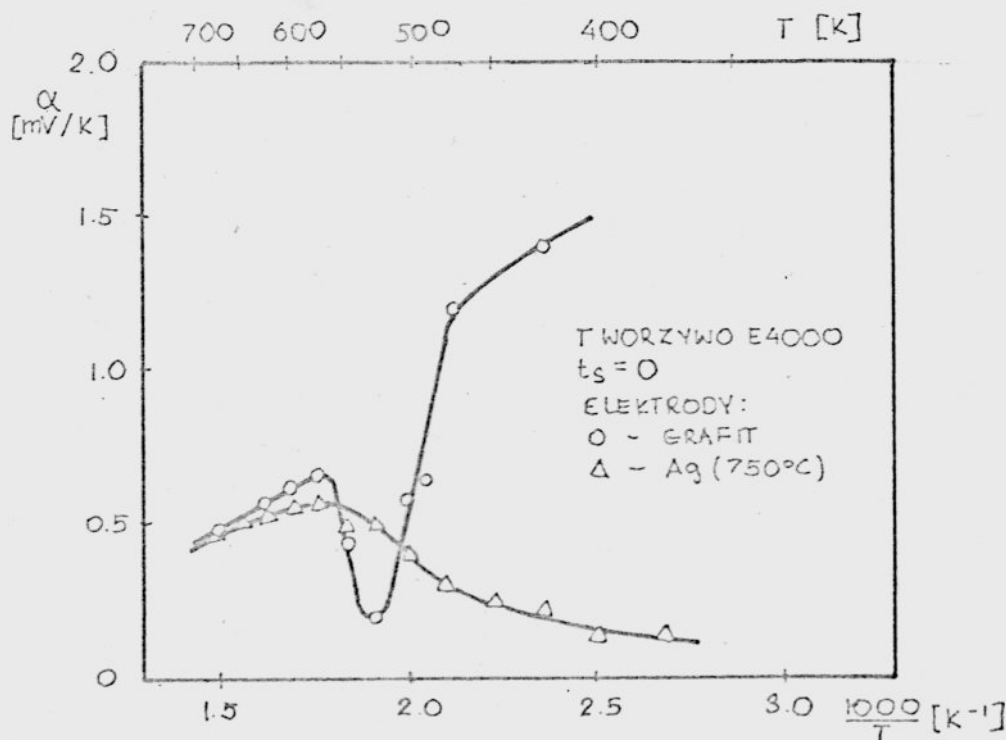
fektów akceptorowych występujących w próbce świeżej defektami o charakterze donorowym powstającymi w czasie starzenia, a następnie przewagę koncentracji stanów donorowych. Możliwa jest jednak i inna sytuacja, w której własne defekty akceptorowe są tylko skompensowane wytworzonymi w czasie starzenia defektami donorowymi, a ujemny znak STE wynika z większej ruchliwości elektronów w porównaniu z ruchliwością dziur. W jednym i drugim przypadku starzenie powoduje jednak wzrost defektów o charakterze donorowym.

Tworzywo E 15000

Zmiany przebiegu współczynnika $\alpha(1/T)$ są tu bardziej widoczne niż w przypadku tworzywa E 8000. Zarówno zmiana znaku STE dla $T = 470\text{ K}$ jak i zmniejszenie się konduktywności wskazują jednak na podobne zmiany starzeniowe jak w tworzywie E 8000, związane ze wzrostem koncentracji defektów donorowych.

4.4.4. Podsumowanie spostrzeżeń dla tworzyw E 2000 - E 15000

Z wykonanych badań wynika, że temperaturowe zależności $\alpha(1/T)$ i $G(1/T)$ prawie wszystkich tworzyw wchodzących do omawianej grupy dielektryków dają się formalnie opisać w ramach przewodnictwa elektronowego. Ponieważ w mechanizmie tym nie powinno się obserwować wpływu elektrod /por. rozdz. 2 i 4.3.2/ na przebiegi $\alpha(T)$, wykonano pewne dodatkowe badania z użyciem elektrod z różnego materiału. Ograniczono je do tworzywa E 4000. Jednakowe - z obu stron próbki elektrody wykonano z grafitu oraz ze srebra. Wyniki pomiarów dla tak wykonanych próbek przedstawiono na rys. 4.15.



RYS. 4.15. WPŁYW ELEKTROD NA PRZEBIEG
 KRZYWEJ $\alpha(1/T)$ DLA ŚWIEŻYCH PRÓBEK
 Z TWORZYWA E4000.

Uzyskane wyniki wykazują, że niezależność przebiegu $\alpha(1/T)$ od rodzaju materiału elektrod obserwuje się tylko dla temperatur powyżej 550 K. Pomiary $\alpha(1/T)$ wykonane dla obu rodzajów próbek są jednakowe w granicach błędu pomiaru. Nasuwa się stąd wniosek, że w ceramice E 4000 istnieją dwa różne mechanizmy przewodnictwa i siły termoelektrycznej. Wiążą się one z różnymi przedziałami temperatury. Mechanizm niskotemperaturowy jest wyraźnie zależny od materiału elektrod i można by się było tu doszukiwać ingerencji jonowej składowej prądu. Zidentyfikowanie molekularnego modelu obu mechanizmów nie jest jeszcze jednoznaczne. W układzie jednofazowym może to wynikać - jak pokazał O'Dwyer [149] z różnych energii aktywacji jonu i elektronu w siatce krystalicznej. Może to jednak również wynikać z obecności dwóch faz w ceramice - krystalicznej i amorficznej.

ficznej. Jonową składową przewodnictwa należałoby wtedy raczej odnieść do przewodnictwa w warstwach szkliva między ziarnami fazy krystalicznej.

4.5. Badanie ceramiki perowskitowej opartej na tytanianie i wapna.

4.5.1. Rodzaje próbek.

W grupie tworzyw perowskitowych zbadano dwa rodzaje dielektryków:

- 1/ N1500 - o zawartości ok. 98 % CaTiO_3 ,
- 2/ N750E130 - o zawartości ok. 68% CaTiO_3
i 30 % LaTiO_3 .

Z tworzywa N750E130 przygotowano trzy rodzaje próbek o różnej ziarnistości i porowatości /por. tab. 4.7/.

Chodziło to o stwierdzenie, czy i jak zmiana makrostruktury może wpływać na zmiany STE.

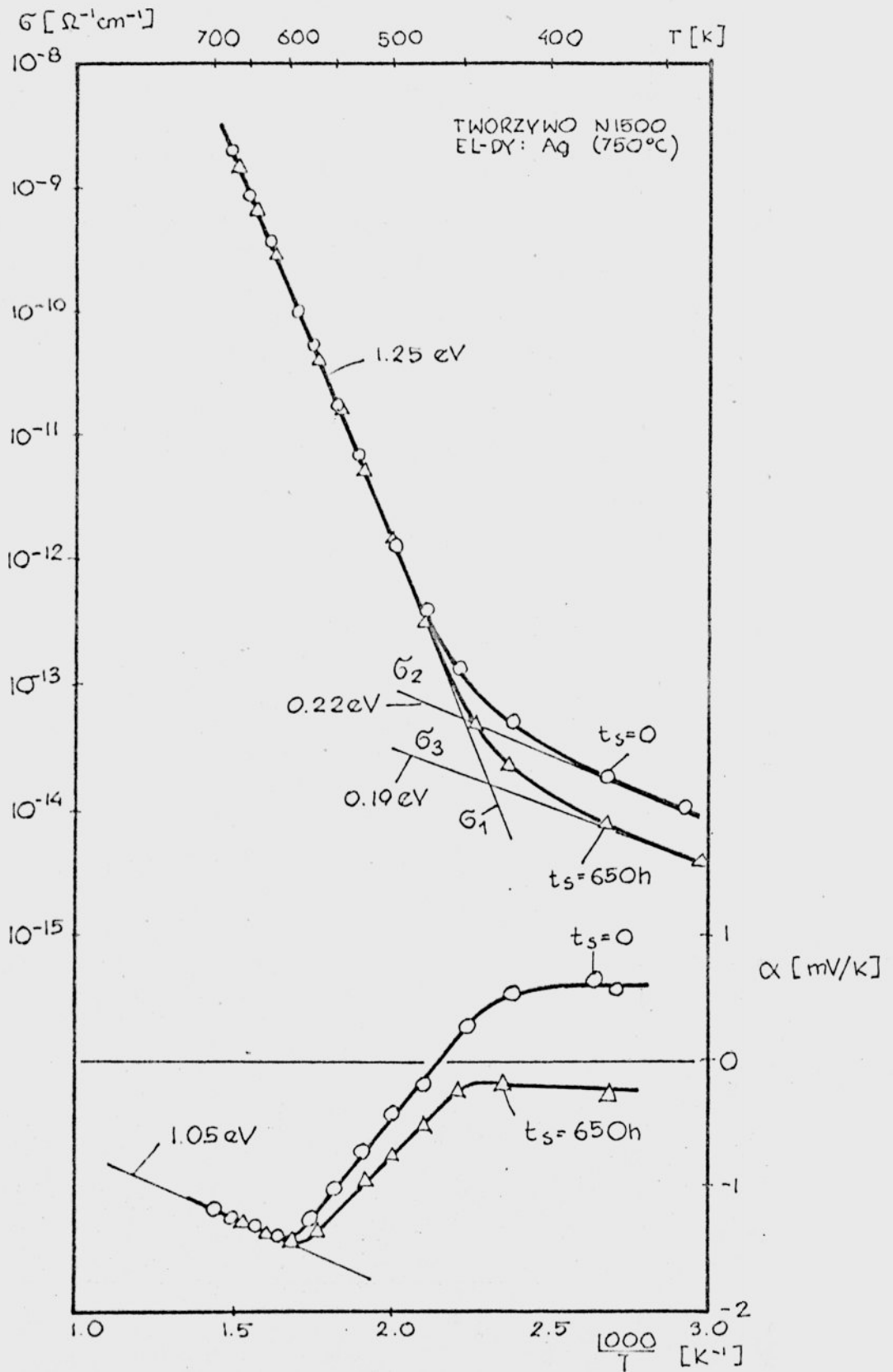
Tabela 4.7. Ziarnistość i porowatość próbek wykonanych z tworzywa N750E130.

Typ tworzywa	N750E130-I	N750E130-II	N750E130-III
Porowatość %	8,5	18,5	20,0
Wielkość krystalitów [μm]	śr. 4-8 max 12	śr. 4-6 max 8	śr. 4-6 max 8

Badania na tworzywie N1500 obejmowały wyłącznie 1 rodzaj materiału dostarczonego przez producenta.

4.5.2. Wyniki badań tworzywa N1500

Przedstawione na rys. 4.16 wyniki badań dotyczą pomiarów $\sigma(1/T)$ i $\alpha(1/T)$ wykonanych dla próbki świeżej ($t_s = 0$) oraz starzonej ($t_s = 650$ godz.). Pozwalają one na sformułowanie następujących wniosków:



RYS. 4.16. TEMPERATUROWE PRZEBIEGI KONDUKTY-
 WNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓB-
 KI Z TWORZYWA N1500.

- 1/ Z przebiegu krzywych $\sigma(1/T)$ wynika, że w zależności od rozpatrywanego przedziału temperatur konduktywność może posiadać różne energie aktywacji.
- 2/ Starzenie próbek wpływa na zmianę badanych własności elektrycznych tylko w zakresie niższych temperatur tzn. dla $T < 470$ K.
- 3/ Zmiana znaku $\alpha(T)$ wskazuje na to, że wraz ze zmianą temperatury występuje /w różnych jej zakresach/ zmiana typu nośników podstawowych.
- 4/ Krzywe $\alpha(T)$ są bardziej zróżnicowane niż krzywe $\sigma(T)$ i pozwalają wykrywać wpływ starzenia jeszcze w tym obszarze podwyższonych temperatur /490-600 K/ w którym zmian σ już się nie obserwuje.
- 5/ Potwierdziły się doniesienia literaturowe [2] na temat wpływu starzenia na zmianę znaku STE. Stwierdzono, że zasada ta obowiązuje tylko przy pomiarach α wykonywanych dla temperatur $T < 470$ K.
- 6/ Na skutek starzenia konduktywność σ dla $T < 470$ K nieco zmalała.

Dane charakteryzujące wymienione wyżej przebiegi przedstawiono w tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Dane charakteryzujące przebiegi krzywych $\alpha(1/T)$ i $\sigma(1/T)$ dla świeżej i starzonej próbki z tworzywa N1500.

t_s	$T < 470$ K					$T > 470$ K					$T_{\alpha=0}$
	σ_0	W_σ	C	W_α	TYP NOŚN. PODST.	σ_0	W_σ	C	W_α	TYP NOŚN. PODST.	
godz	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	eV	mV/K	eV		$\Omega^{-1}cm^{-1}$	eV	mV/K	eV		K
0	10^{-12}	0.22	0.25 0.60	$0 \div 0.2$	p	6.5	1.25	0.35	1.05	n	465
650	2.5 $\times 10^{-13}$	0.19	-0.25 0.15	$0 \div 0.2$	n	6.5	1.25	0.35	1.05	n	-

Przechodząc do szczegółowego omówienia otrzymanych wyników należałoby je rozpocząć, podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych tworzyw, od problemu energii aktywacji. Energia aktywacji $W_G = 1,25$ eV dla zakresu wyższych temperatur jest porównywalna z wartością otrzymaną dla czystego CaTiO_3 [24] równą 1,5 eV. Przedstawione wyniki /por. tab. 4.8 i rys. 4.16/ wskazują na występowanie różnicy między energiami aktywacji W_G i W_α , zwłaszcza w obszarze, gdzie są one dość dobrze zdefiniowane /dla $T > 470$ K/. Przyjmując, że w omawianej ceramice za przewodnictwo odpowiada głównie składowa elektronowa, powstające różnice między W_G a W_α można tłumaczyć na dwa sposoby, zależnie od przyjętego mechanizmu przewodnictwa /podobnie jak dla tworzyw BaTiO_3 /. W przypadku modelu pasmowego nierówność $W_G > W_\alpha$ wynika z porównywalnej ruchliwości i dziur w zakresie przewodnictwa samoistnego /por. wyr. 2.15, 2.16/, zaś dla modelu z aktywowaną ruchliwością wynika z faktu, że W_α jest energią aktywacji koncentracji nośników, a W_G zawiera również energię aktywacji ruchliwości /por. wzór 4.7/.

Wartości koncentracji defektów dla próbki świeżej wyznaczone z warunku $\alpha = 0$ dla obu wspomnianych modeli przedstawiono w tab. 4.9.

Tabela 4.9. Wartości koncentracji defektów dla świeżej próbki z tworzywa N1500.

μ wolnozmienna funkcja temp.				μ - aktywowane temp.		
W_G	W_A	b	N_A	W_G	W_A	N_A
eV	eV	-	cm^{-3}	eV	eV	cm^{-3}
2,5	0,22	11,5	0,32 !	2,1	0,22	$1,9 \times 10^4$

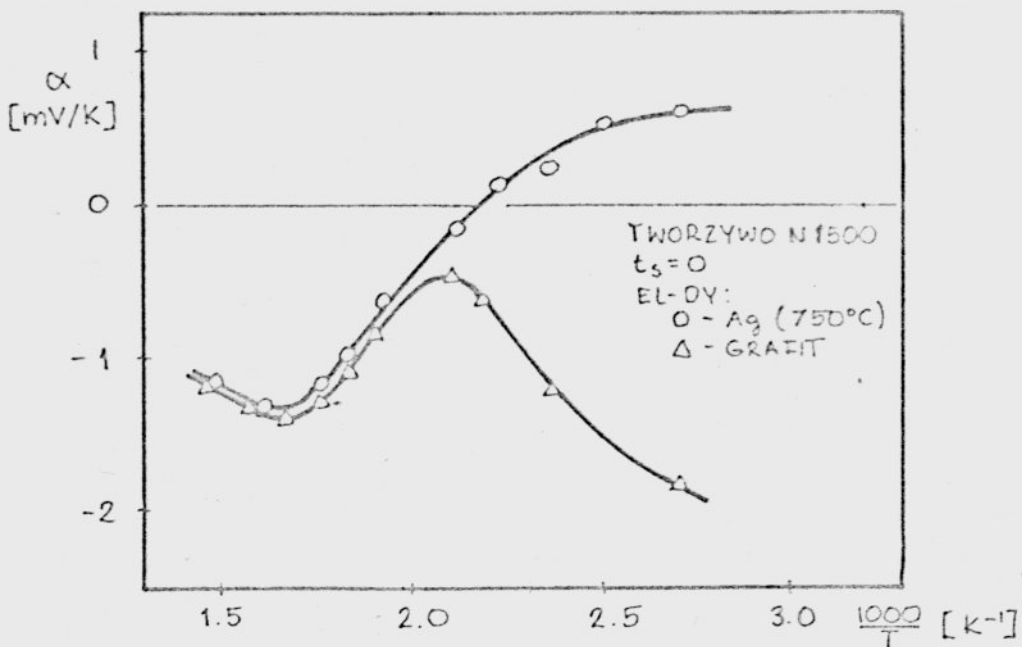
Wartość b dla modelu pasmowego wyznaczono z różnicy W_G i W_α

/por. wyr. 4.4./, zaś dla modelu z aktywowaną ruchliwością przyjęto $b = 1$ dla $T = T_{\alpha=0}$. Wartość koncentracji defektów /akceptorowych/ wyznaczono przy założeniu stosowalności modelu pasmowego dla $m_n^* = m_p^* = 5m_0$ podobnie jak dla $BaTiO_3$ [24]. W przypadku modelu z aktywowaną ruchliwością przyjęto, że nośniki przeskakują po stanach zlokalizowanych na jonach tytanowych, stąd ilość stanów w 1cm^3 przyjęto równą $1,87 \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$ oraz $w_{\mu_n} = 0$.

Wartości koncentracji defektów wyznaczone dla obu modeli trudno uznać za zadowalające. Dodatkowy problem pojawia się w przypadku próbki starzonej. Nie wykazuje ona zmiany w funkcji temperatury typu nośników podstawowych, ponadto energia /dla modelu z aktywowaną ruchliwością/ $w_{\mu} = w_{\mu_n} = 0,20\text{eV}$ jest w przybliżeniu równa w_{σ} dla $T < 470\text{ K}$ - ok. $0,19\text{ eV}$, co może wskazywać na występowanie zakresu wysycenia domieszki. Wiadomo, że dla takiego przypadku w temperaturze, przy której występuje zmiana energii aktywacji na wykresie $\sigma(1/T)$ koncentracja nośników samoistnych i wynikłych z istnienia domieszki są porównywalne. Dla powyższego przypadku dla $T = 433\text{ K}$ /punkt przecięcia prostych σ_1 i σ_3 / otrzymano różnicę we wspomnianych koncentracjach ok. 11 rzędów. Powyższe rozważania wskazują, że otrzymanych zależności $\lg \sigma(1/T)$ oraz $\alpha(1/T)$ nie da się w całym badanym zakresie temperatur wytłumaczyć w ramach jednego modelu przewodnictwa. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że badanej ceramiki nie można traktować jako materiału jednorodnego, lecz jako co najmniej dwuskładnikowy, przy czym własności elektryczne obu składników są różne i różnie się zmieniają w czasie starzenia. Pewnym potwierdzeniem hipotezy o wpływie niejednorodności badanego tworzywa mogą być wyniki pomiarów STE przeprowadzone dla różnych materiałów elektrod. Pomiaru przeprowadzone z użyciem wpalanych

elektrod srebrnych oraz elektrod grafitowych przedstawiono na rys. 4.17. Pokrywanie się obu krzywych dla $T > 500$ K może wskazywać na występowanie w tym zakresie temperatur przewodnictwa czysto elektronowego /materiał elektrod nie odgrywa roli/. Zaobserwowana rozbieżność przebiegów $\propto (1/T)$ dla $T < 500$ K może z kolei wskazywać na udział w przewodnictwie składowej jonowej, którą można by łączyć z istnieniem szkliva. Interesujący jest również fakt, że temperatura, od której krzywe dla różnych elektrod zaczynają się pokrywać /rys. 4.17/ odpowiada w przybliżeniu temperaturze, dla której występuje zmiana energii aktywacji W_0 (rys. 4.16).

Powyższe wykresy pozwalają zatem przypuszczać, że w zakresie wyższych temperatur całkowita przewodność określona jest prze-



RYG. 4.17. WPŁYW MATERIAŁU ELEKTROD NA PRZEBIEG KRZYWEJ $\alpha (1/T)$ DLA PRÓBEK Z TWORZYWA N1500.

wodnością ziaren, zaś dla niższych przewodnością szkliva, dla którego udział składowej jonowej jest bardziej prawdopodobny.

Dopuszczenie hipotezy o dwufazowym charakterze badanego dielektryku pozwala część wyników badań przypisać fazie krystalicznej tj. krystalitom CaTiO_3 , a część fazie amorficznej, czyli szkliva. Jeśli chodzi o krystality, to wydaje się, że posiadają one przewodnictwo elektronowe z aktywowanym charakterem ruchliwości. Wyniki obliczeń koncentracji i ruchliwości nośników dla $T = 500 \text{ K}$ /gdzie występuje przewodnictwo samoistne/ wykonanych przy założeniu zarówno aktywowanej i nieaktywowanej ruchliwości przedstawiono dla porównania w tab. 4.10.

Tabela 4.10. Wartości koncentracji i ruchliwości nośników dla zakresu przewodnictwa samoistnego w temperaturze $T = 500 \text{ K}$.

μ nieaktywowane			μ aktywowane	
n	$\mu_n + \mu_p$	b	n	μ
cm^{-3}	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	-	cm^{-3}	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$1,4 \times 10^8$	$5,9 \times 10^{-2}$	11,5	$4,6 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{-5}$

Niskie wartości ruchliwości otrzymane dla przypadku ruchliwości nieaktywowanej wskazują na występowanie lokalizacji nośników. /jakkolwiek istnieją prace, gdzie tak niskie wartości ruchliwości tłumaczy się rozpraszaniem nośników na fononach optycznych i jonizowanych domieszkach [113]. Za modelem przeskokowym /z aktywowaną ruchliwością/ przemawia również stosunkowo mała wartość $\sigma_0 \approx 6,5 [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$.

Jak już wspomniano wpływ starzenia na przebiegi $\sigma(1/T)$ i $\propto (1/T)$ występuje praktycznie tylko w zakresie niższych temperatur tzn. dla $T < 470 \text{ K}$. O ile dla przewodnictwa elektronowego przedstawione zmiany starzeniowe można by tłumaczyć generacją defektów o charakterze donorowym /prowadzącą do zmiany typu przewodnictwa/, o tyle dla przewodnictwa jonowego podobnych

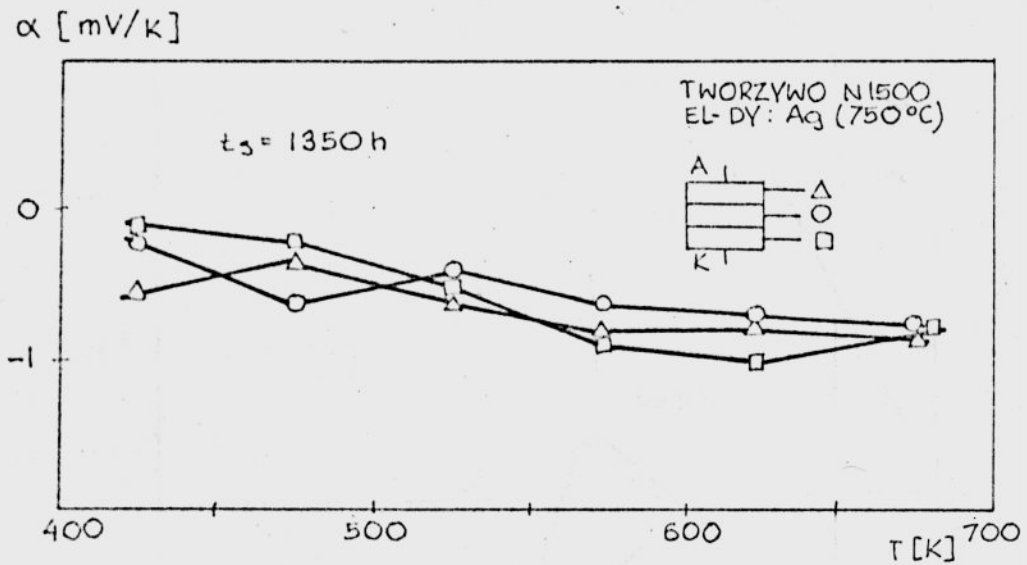
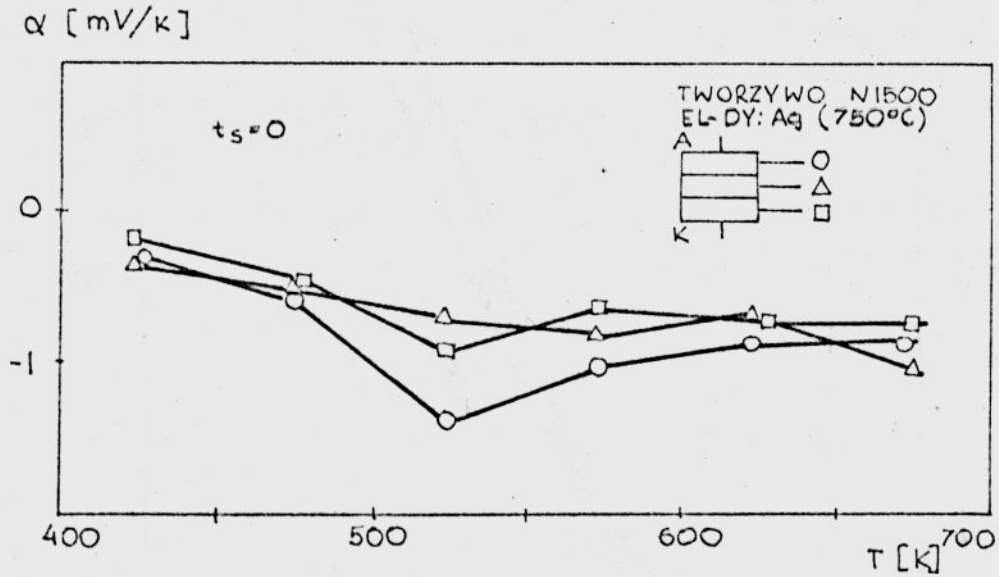
wniosków wyciągnąć nie można.

W ostatnim przypadku na znaczne zmiany α jak również na σ mogły wpłynąć zmiany starzeniowe zachodzące w najbliższym otoczeniu elektrody. Dla zbadania zjawisk starzeniowych w obszarach przyelektrodowych wykonano pomiary STE na próbce starzonej w czasie $t_s = 1350$ h, a następnie przeciętej na 3 części o grubości ok. 2 mm każda. Ponieważ próbki grube /10 mm/ mogły być niejednorodne w kierunku od elektrody do elektrody wykonano pomiary STE również na próbce świeżej rozciętej w podobny sposób. Na każdą z uzyskanych części próbki naniesiono srebrne elektrody wpalone. Wyniki badań przedstawione na rys. 4.18 wskazują na brak zasadniczych różnic w przebiegach krzywych $\alpha(1/T)$ między wnętrzem próbki a obszarami przyelektrodowymi. Wynika stąd, że zmiany starzeniowe zachodzą prawdopodobnie w całej objętości próbki w przybliżeniu jednakowo. Gdyby dopuścić występowanie zmian starzeniowych głównie w pobliżu elektrod, to zakres zmian powinien być bardzo wąski.

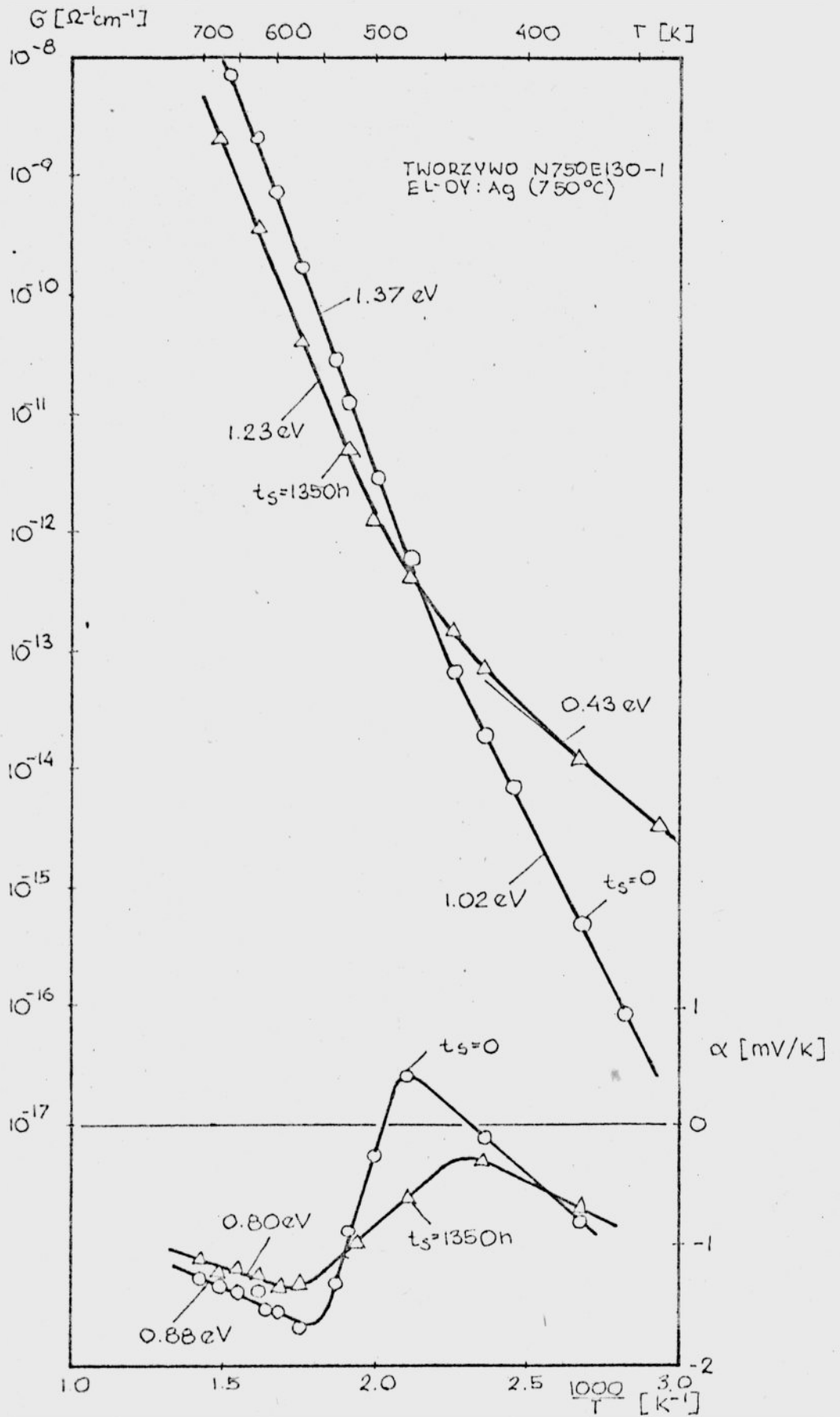
4.5.3. Wyniki badań tworzywa N750E130

Wyniki pomiarów α oraz σ wykonanych na tworzywach N750-E130 - I, II, III /por. tabl. 4.7/ przedstawiono na rys. 4.19 - 4.21. Obserwuje się tu następujące prawidłowości:

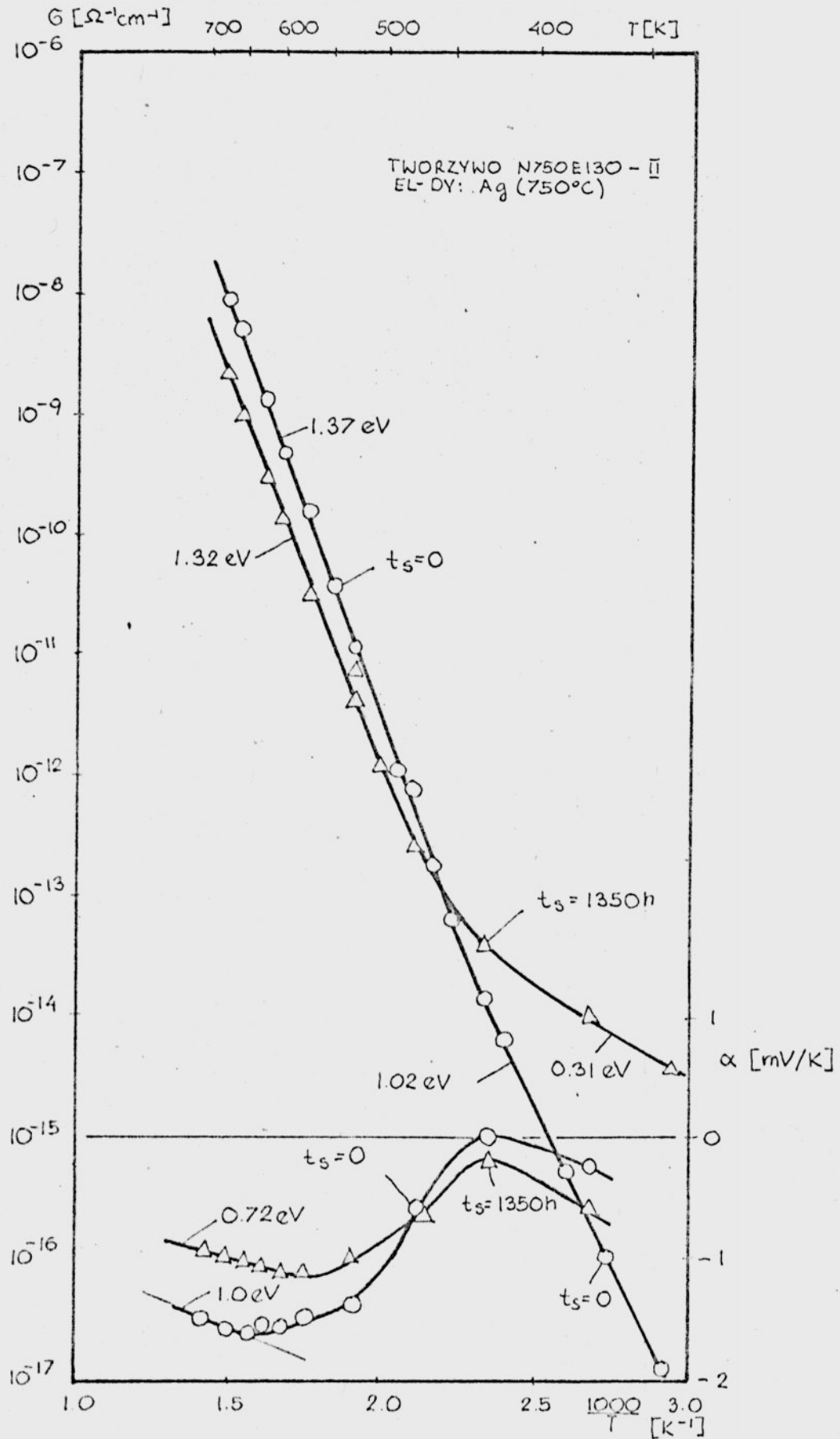
- 1 - Przebieg $\sigma(1/T)$ wskazuje, że w zależności od zakresu temperatur W_σ może zmieniać wartość, przy czym temperatura, w której obserwuje się zmianę W_σ leży zwykle w granicach 430-440 K.
- 2 - Przebiegi $\alpha(1/T)$ wskazują na dwukrotną /w przypadku próbek świeżych/ zmianę typu nośników podstawowych.
- 3 - Starzenie wpływa na wzrost konduktywności dla $T < 430$ K i znaczne zmniejszenie się W_σ w tym zakresie temperatur.



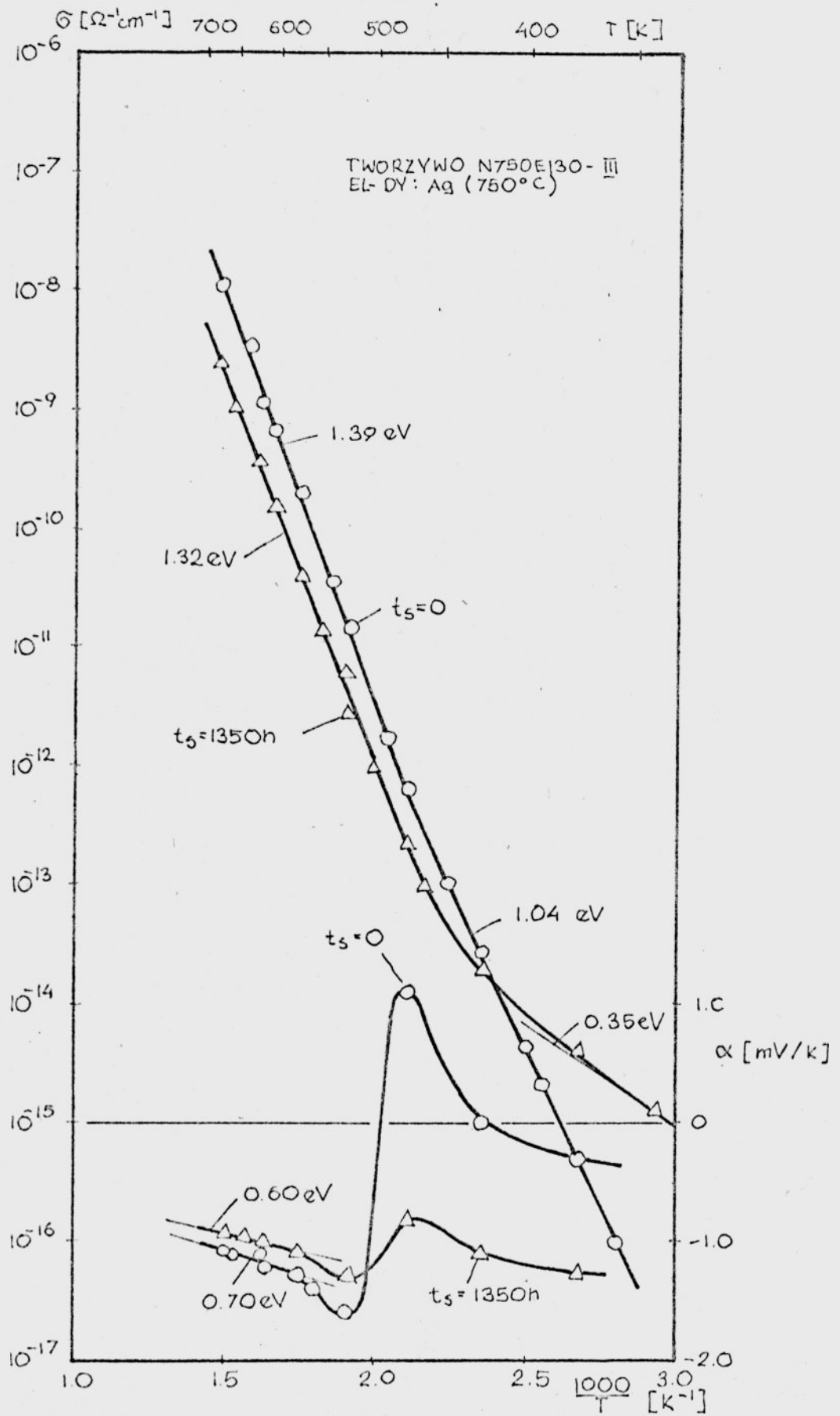
RYC. 4.18. PRZEBIEGI KRZYWYCH $\alpha(1/T)$ DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBKI Z TWORZYWA N1500.



RYŚ. 4.19. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTYWNOŚCI DRAŻ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBK I Z TWORZYWA N750E130-1.



RYS. 4.20. TEMPERATUROWE ZALEŻNOŚCI KONDUKTY-
 WNOŚCI ORAZ SIE DLA SWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBK
 Z TWORZYWA N750E130-II.



RYS. 4.21. PRZEBIEGI TEMPERATUROWE KONDUKTYWNOŚCI ORAZ STE DLA ŚWIEŻEJ I STARZONEJ PRÓBKI Z TWORZYWA N750E130-III.

- 4 - Starzenie wpływa na zmniejszenie się konduktywności przez W_6 dla $T > 430$ K.
- 5 - Współczynnik α próbek starzonych przyjmuje wartości tylko ujemne, przy czym wartość $|\alpha|$ jest mniejsza niż dla próbek świeżych.

Dane charakteryzujące poniższe przebiegi zamieszczono w tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Dane charakteryzujące przebiegi $\alpha(1/T)$ i $\zeta(1/T)$ dla próbek z tworzywa N750E130.

Tworzywo	t_s	$T > 430$ K				$T < 430$ K		
		ζ_0	W_ζ	W_α	Znak nośn. podst.	ζ_0	W_ζ	Znak nośn. podst.
	godz	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	eV	eV		$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	eV	
N750E130 I	0	3×10^2	1,37	0,88	n	0,16	1,02	-
	1350	1,0	1,23	0,80	n	$6,3 \times 10^{-9}$	0,43	n
N750E130 II	0	2×10^2	1,37	1,0	n	$1,6 \times 10^{-2}$	1,02	n
	1350	6,3	1,32	0,72	n	10^{-10}	0,31	n
N750E130 III	0	2×10^2	1,39	0,70	n	0,16	1,04	-
	1350	6,3	1,32	0,60	n	4×10^{-11}	0,35	n

Wartości energii aktywacji W_ζ rzędu 1,23 - 1,39 [eV] dla $T > 430$ K wskazują na możliwość występowania przewodnictwa samoistnego. Dla $T < 430$ K obserwuje się przechodzenie /nawet dwukrotne/ krzywej $\alpha(\frac{1}{T})$ przez zero, z występującym po drodze maksimum. Wielokrotne zmiany znaku α mogą być związane /podobnie jak w BaTiO_3 [24] z występowaniem defektów amfoterycznych mogących zmieniać - w funkcji temperatury - charakter z donorowego na akceptorowy. Jednoznaczne określenie koncentracji nośników większościowych jest w takim przypadku teoretycznie możliwe [37] w praktyce napotyka jednak na pewne trudności związane z po-

trzbą określenia parametrów reakcji zmiany charakteru defektów.

Można przypuszczać, że w przypadku półprzewodnika silnie skompensowanego mogą również występować zmiany znaku α . Byłby on w tym przypadku określony znakiem nośników posiadających w danym zakresie temperatur większą ruchliwość /por. wyr. 2.45/. Na występowanie kompensacji /w przypadku próbek świeżych/ wskazuje stosunkowo duża energia aktywacji W_G również dla $T < 430$ K /por. rys. 4.19 - 21/. Jest bowiem mało prawdopodobne, aby był to tak głęboki poziom donorowy.

Różnice w energiach aktywacji W_α i W_G dla $T > 430$ K mogą wskazywać na aktywowany charakter ruchliwości elektronów, albo na porównywalne wartości ruchliwości dziur i elektronów w zakresie przewodnictwa samoistnego. Wyniki obliczeń koncentracji i ruchliwości nośników uzyskane przy zastosowaniu teorii pasmowej wskazują, podobnie jak dla wcześniej przedstawionych tworzyw, na jej nieprzydatność. Zatem dalsze rozważania przeprowadzono przy założeniu aktywowanego charakteru ruchliwości. Wartości koncentracji nośników /wyznaczone ze wzoru Morina/ oraz ich ruchliwości obliczone dla próbek świeżych i starzonych przy $T = 600$ K przedstawiono w tabeli 4.12. Przy obliczaniu przyjęto, że nośniki przeskakują po jonach tytanu, skąd dla CaTiO_3 $N = 1,87 \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$.

Tabela 4.12. Wartości koncentracji i ruchliwości nośników w świeżych i starzonych próbkach z tworzywa N750E130 przy $T = 600$ K.

Tworzywo	t_s	n	W_g	μ	W_A
	godz.	cm^{-3}	eV	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	eV
N750E130 I	0	$2,9 \times 10^{14}$	1,76	$1,7 \times 10^{-5}$	0,49
	1350	$5,3 \times 10^{15}$	1,60	$1,2 \times 10^{-7}$	0,43
N750E130 II	0	$2,9 \times 10^{13}$	2,0	$1,1 \times 10^{-4}$	0,37
	1350	$5,4 \times 10^{16}$	1,44	$1,4 \times 10^{-8}$	0,60
N750E130 III	0	$1,7 \times 10^{16}$	1,40	$1,8 \times 10^{-7}$	0,69
	1350	$1,4 \times 10^{17}$	1,20	$4,5 \times 10^{-9}$	0,72

Wyniki obliczeń przedstawione w powyższej tabelce mogą wskazywać na to, że na skutek starzenia występuje w zakresie przewodnictwa samoistnego wzrost koncentracji nośników przy równoczesnym zmniejszeniu się ich ruchliwości. Z kolei utrzymywanie, dla próbek starzonych ujemnych wartości STE w całym zakresie temperatur przemawia za wzrostem koncentracji defektów donorowych. Zmiany σ oraz energii aktywacji W_g dla $T > 430$ K potwierdzone przez odpowiednie zmiany $\alpha(1/T)$ wskazują / przy założeniu występowania w tym zakresie temperatur przewodnictwa samoistnego / na starzeniowe zmiany w strukturze badanej ceramiki. Zmiany σ i W_g mogą również wynikać ze zmiany warunków styku poszczególnych krystalitów ze sobą [115, 116], jeśli przyjąć, że obszar styku ma wyższą rezystywność niż krystality. W takim jednak przypadku winno się obserwować napięciową zależność konduktywności [115] oraz specyficzny przebieg konduktywności zmieniorzędowej w funkcji częstotliwości [8]. Odpowiednie pomiary wykonane na próbkach z ceramiki N750E130 - I nie wykazały istnie-

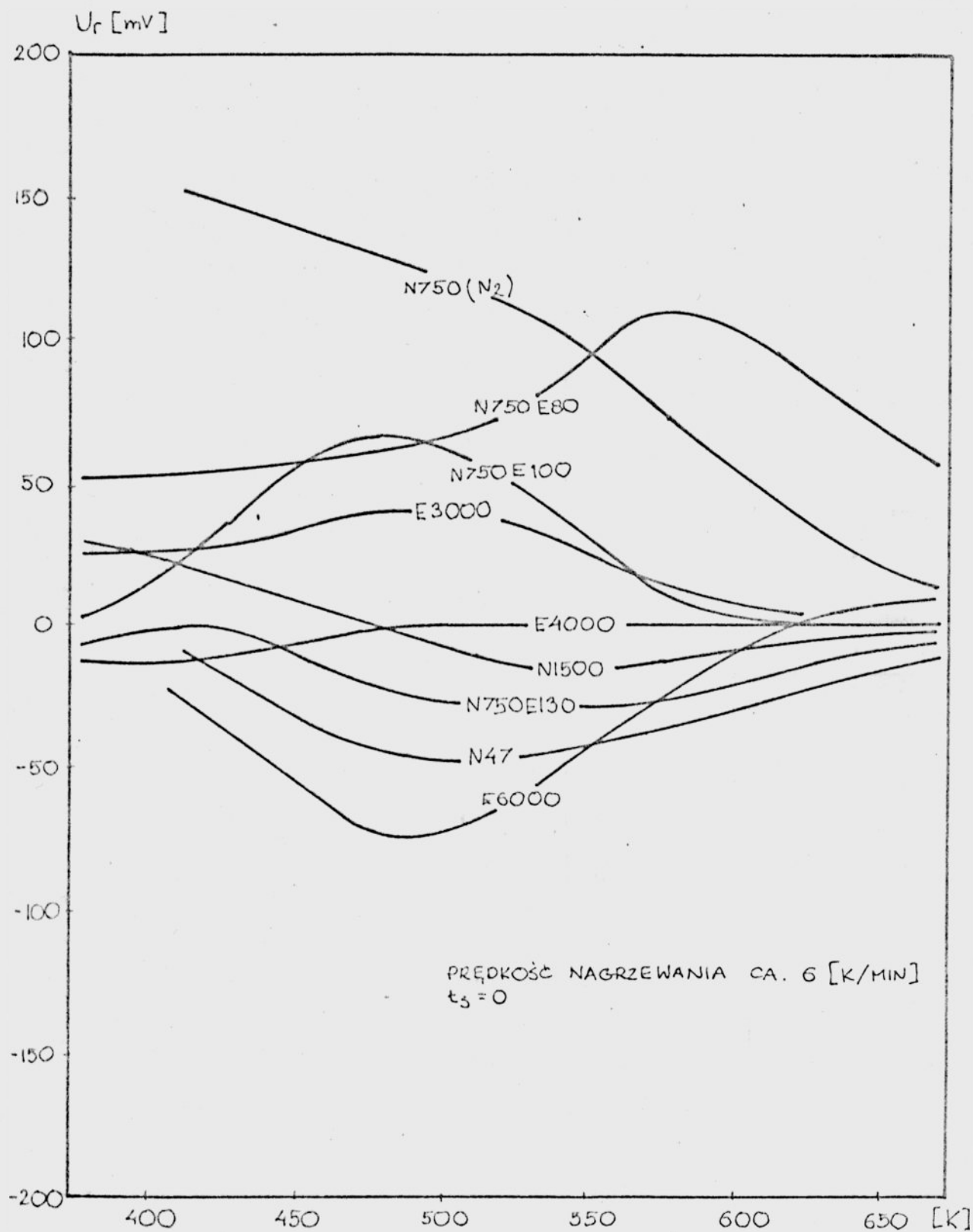
nia wspomnianych wysokorezystywnych warstw stykowych. Wynika stąd, że zmiany starzeniowe obserwowane w zakresie wyższych temperatur $/T > 430 \text{ K}/$ dotyczą głównie materiału ziaren, a nie ewentualnej fazy łączącej - szkliwa. Jakkolwiek nie przeprowadzono w przypadku tworzywa N750E130 pomiarów $\alpha(1/T)$ dla różnych elektrod, to należy przypuszczać, że podobnie jak w tworzywie N1500 /por. rozdział poprzedni/ przewodnictwo i zmiany starzeniowe w zakresie niższych temperatur /dla $T < 430 \text{ K}/$ będą określone głównie własnościami szkliwa. Z powyższych rozważań wynika zatem, że zjawiska starzeniowe występujące w powyższym tworzywie dotyczą zarówno krystalitów jak i szkliwa.

4.6. Badanie napięcia resztkowego

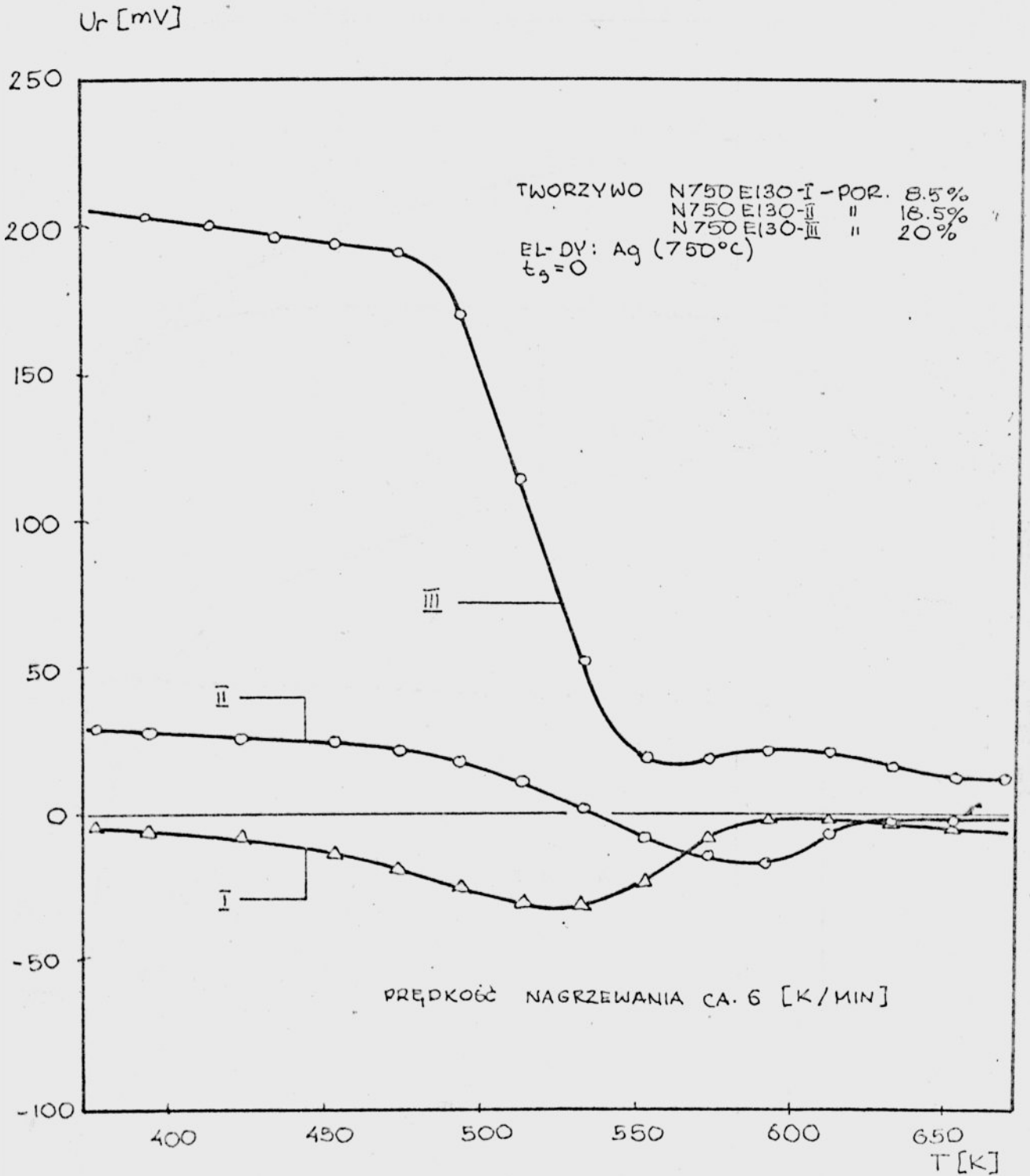
Przy badaniu STE ogromnie komplikuje je zjawisko napięcia resztkowego por. rozdz. 3.4.3. Fakt występowania tego napięcia sygnalizowano tylko w nielicznych pracach [7, 21, 23]. Wobec silnego wpływu wspomnianego napięcia na dokładność pomiaru STE wykonano osobne badania jego zależności od czasu i temperatury. Zależności napięcia resztkowego od temperatury /prędkość nagrzewania była w przybliżeniu stała i wynosiła ok. $6 - 6.5 \text{ deg/min}/$ dla kilku tworzyw należących do wszystkich badanych grup ceramiki przedstawiono na rys. 4.22 i 4.23, natomiast zależności od czasu /dla próbek świeżych i starzonych przedstawiono przykładowo tylko dla ceramiki N750E80 - rys. 4.24 - 4.28.

W oparciu o otrzymane wyniki można sformułować następujące spostrzeżenia:

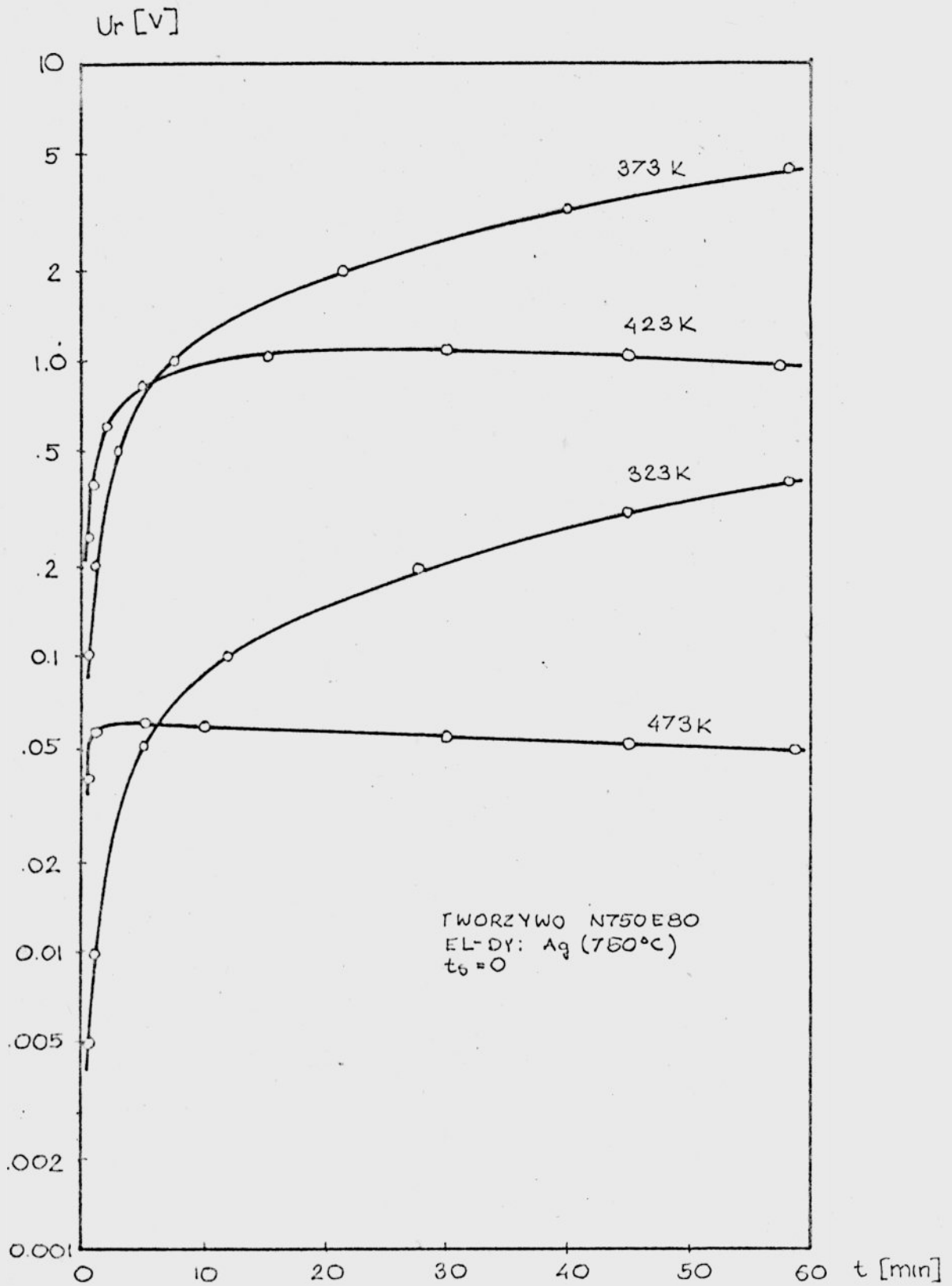
- 1/ Napięcie U_r występuje już na próbkach świeżych i przyjmuje wartości $0 \div \pm 200 \text{ mV}$.
- 2/ U_r zależy od temperatury i czasu pomiaru.
- 3/ U_r zależy od struktury materiału.



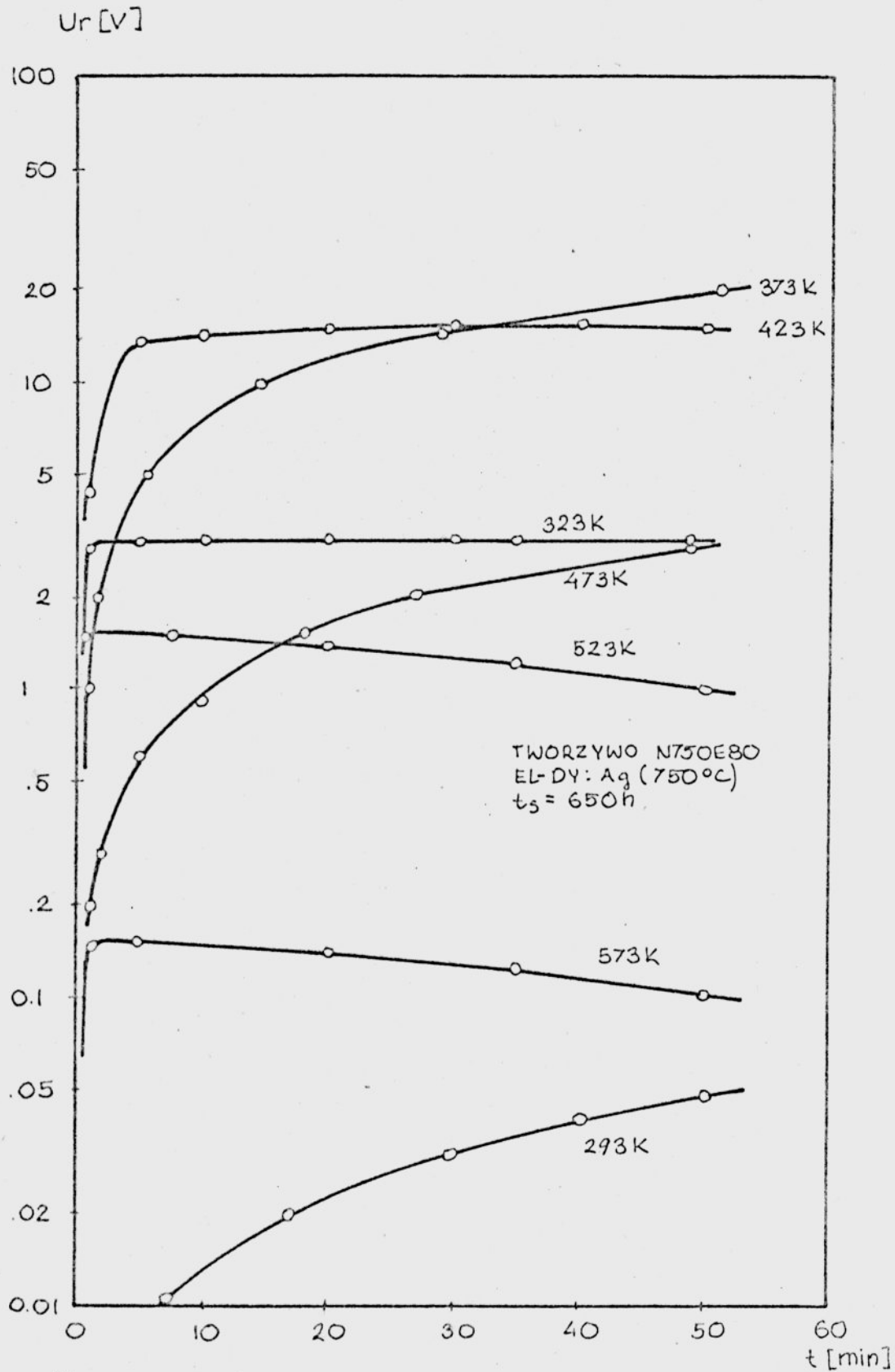
RYŚ. 4.22. ZALEŻNOŚĆ NAPIĘCIA RESZTKOWEGO OD TEMPERATURY DLA KILKU WYBRANYCH RODZAJÓW CERAMIKI.



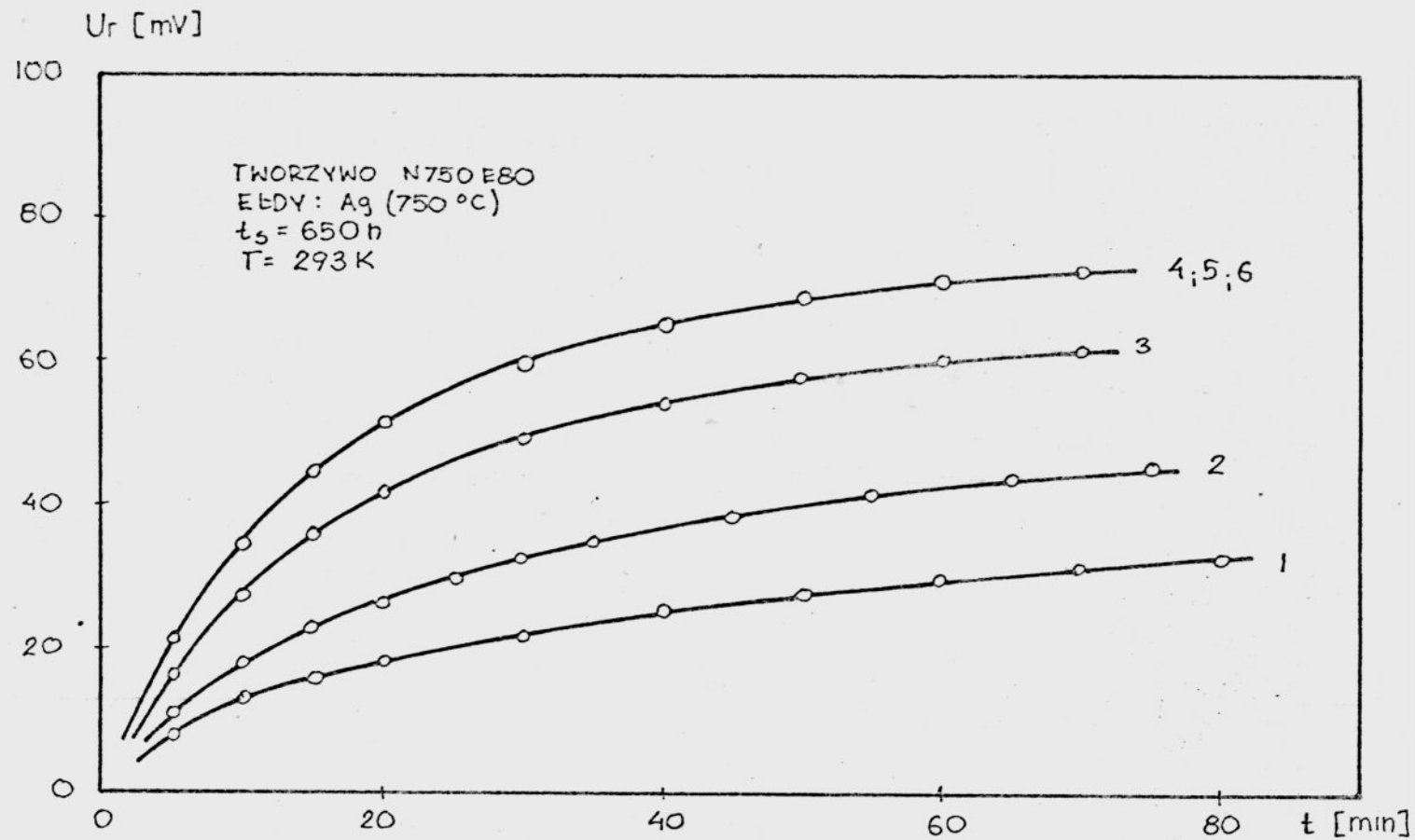
rys. 4.23. Zależność napięcia resztkowego od temperatury dla próbek z tworzywa N750E130.



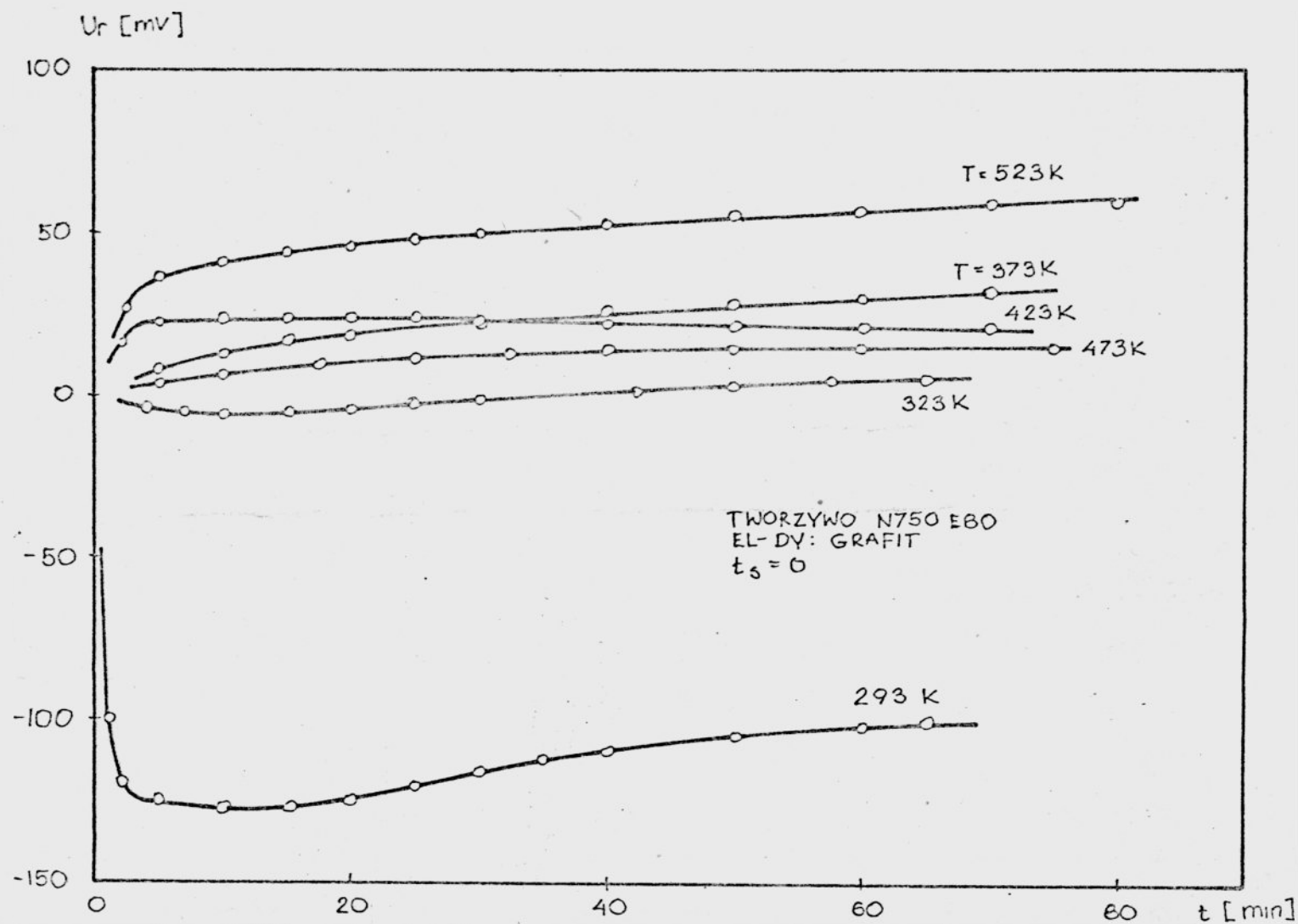
RYŚ. 4.24. ZALEŻNOŚĆ NAPIĘCIA RESZTKOWEGO OD CZASU PRZY RÓŻNYCH TEMPERATURACH DLA ŚWIEŻYCH PRÓBK I Z TWORZYWA N750E80.



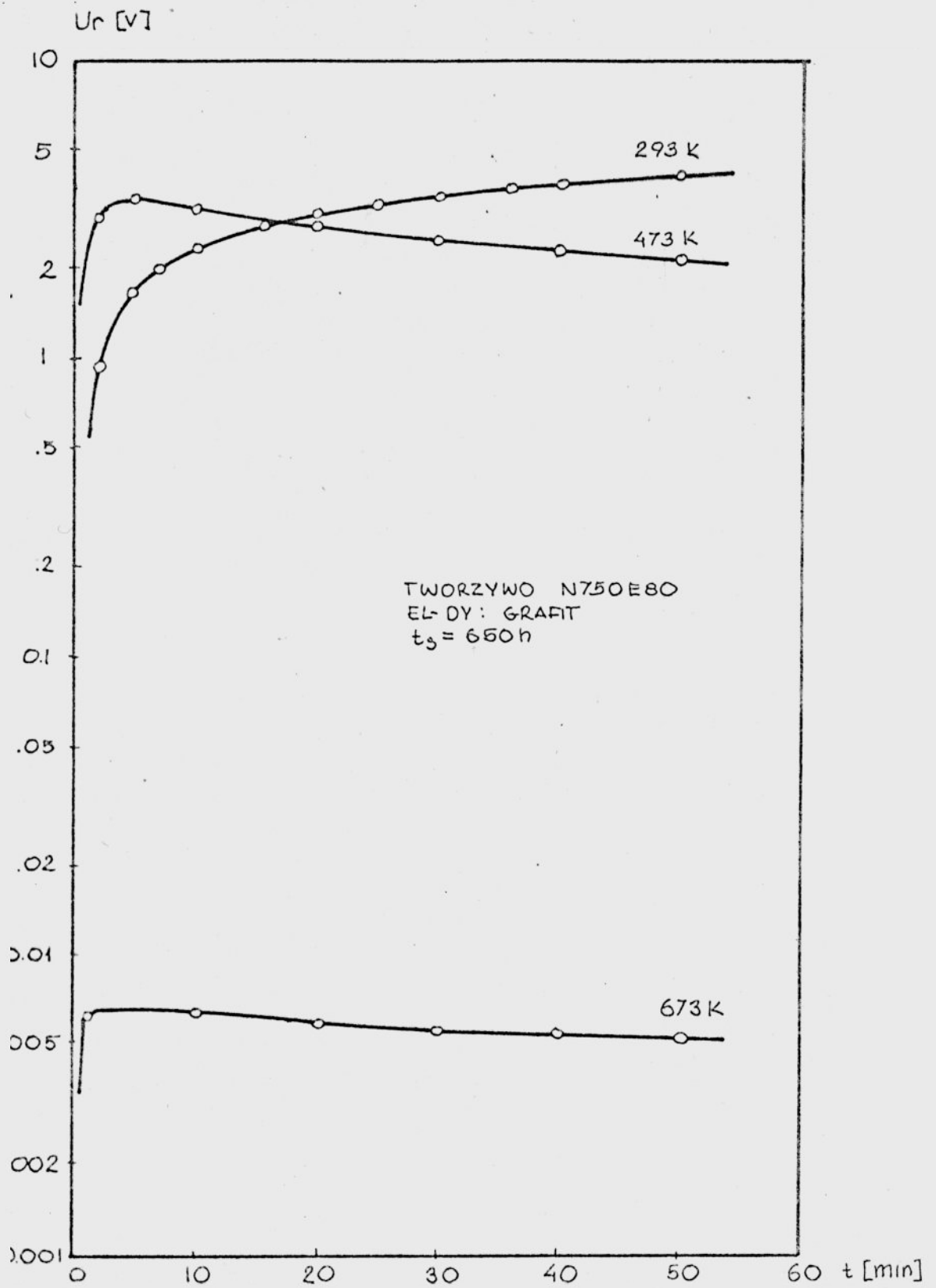
RYC. 4.25. ZALEŻNOŚĆ NAPIĘCIA RESZTKOWEGO OD CZASU
PRZY RÓŻNYCH TEMPERATURACH DLA STARZONEJ PRÓBK-
KI Z TWORZYWA N750E80.



RYS. 4.26. ZALEŻNOŚĆ NAPIĘCIA RESZTKOWEGO OD CZASU ORAZ KOLEJNYCH POMIARÓW.



RYS. 4.27. ZALEŻNOŚĆ NAPIĘCIA RESZTKOWEGO OD CZASU I TEMPERATURY
DLA ŚWIEŻEJ PRÓBK Z TWORZYWA N750 E80 Z ELEKTRODAMI GRAFITOWYMI.



RYG. 4.28. ZALEŻNOŚĆ NAPIĘCIA RESZTKOWEGO OD CZASU PRZY RÓŻNYCH TEMPERATURACH DLA STARZONEJ PRÓBKII Z TWORZYWA N750E80 Z ELEKTRODAMI GRAFITOWYMI.

- 4/ U_r wzrasta bardzo silnie po starzeniu elektrotermicznym, często przekraczając 10 V.
- 5/ Kilkugodzinne wygrzewanie próbki w podwyższonej temperaturze /ok. 700 K/ wpływa w większości próbek na znaczne zmniejszenie U_r .
- 6/ U_r nie zależy od nacisku elektrod.
- 7/ U_r występuje również przy odłączeniu zasilania układu pomiarowego. Nie można więc wiązać U_r z pasożytniczymi wpływami w układzie pomiarowym.

W literaturze jako źródło wspomnianego napięcia przyjmuje się:

- 1/ reakcje elektrochemiczne /galwaniczna natura U_r /,
- 2/ szczątkową polaryzację wolnorelaksacyjną,
- 3/ prądy pasożytnicze przedostające się z układu zasilania grzejników,
- 4/ niejednorodny rozkład domieszek w próbce,
- 5/ nieidentyczność termopar służących do pomiaru gradientu temperatury na próbce.

Przeprowadzone dotychczas obserwacje U_r pozwalają przypuszczać, że najbardziej prawdopodobnymi źródłami napięcia U_r są dwa pierwsze z wyżej wymienionych. Dla próbek niestarczonych /tzn. bez wstępnej polaryzacji/ napięcie U_r pochodzi z tworzącego się w próbce ogniwa galwanicznego. Przemawiają za tym głównie znaczne prądy zwarcia próbki - rzędu 10^{-8} - 10^{-9} A /a nawet większe/, praktycznie płynące bez zmiany wartości przez okres 10^3 s i dłużej. Znaczne wartości ładunku generowanego przez próbkę wskazują na to, że źródłem ich nie może być tu wolnorelaksacyjna polaryzacja, ponieważ wyznaczone dla tych wartości ładunku wartości pól znacznie przekraczają wytrzymałość na przebicie próbki. Charakterystyczna zależność U_r od mikrostruktury próbek /por. rys. 4.23/ tj. wzrost U_r ze wzrostem porowatości

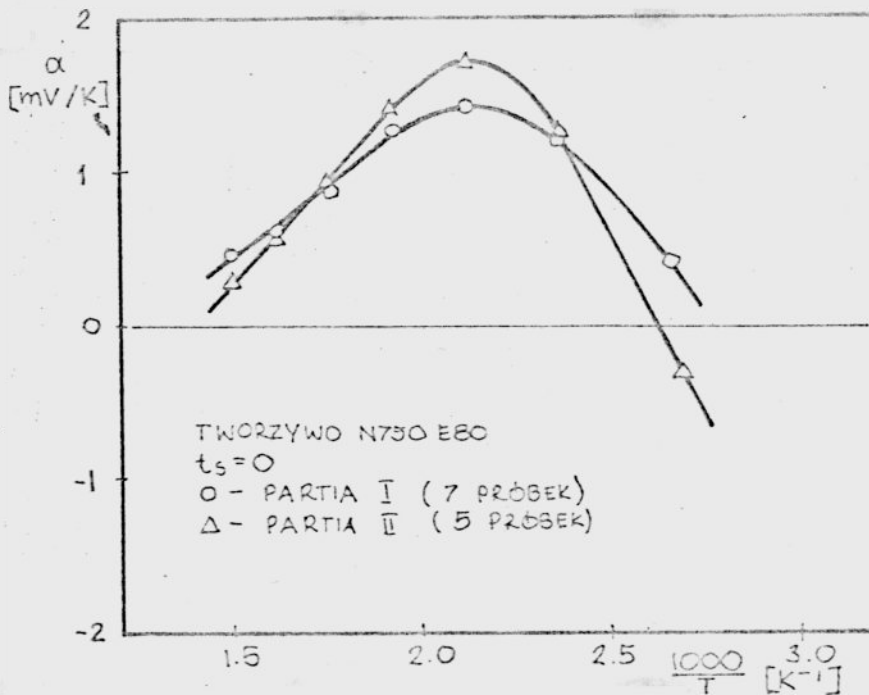
może być związany z powstawaniem wtedy większej ilości mikroogniw. Obserwowano również zależność wartości napięcia U_r od materiału elektrod /por. rys. 4.25 i 4.28/.

Znaczny wzrost U_r po elektrotermicznym starzeniu jest najprawdopodobniej spowodowany dodatkową składową wynikłą z migracji jonów [24] w stałym polu elektrycznym i podwyższonej temperaturze/. Występowanie migracji jonów i powstawanie w związku z tym ładunku przestrzennego [24] potwierdzają w przypadku tworzywa N750E80 pomiary Gubańskiego [5].

W referowanych badaniach można było trzy ostatnie z wyżej wymienionych źródeł napięcia resztkowego pominąć bądź z powodu stwierdzenia braku ich występowania bądź z nikłego wpływu jaki mogą wnieść w porównaniu z obserwowanymi wartościami U_r .

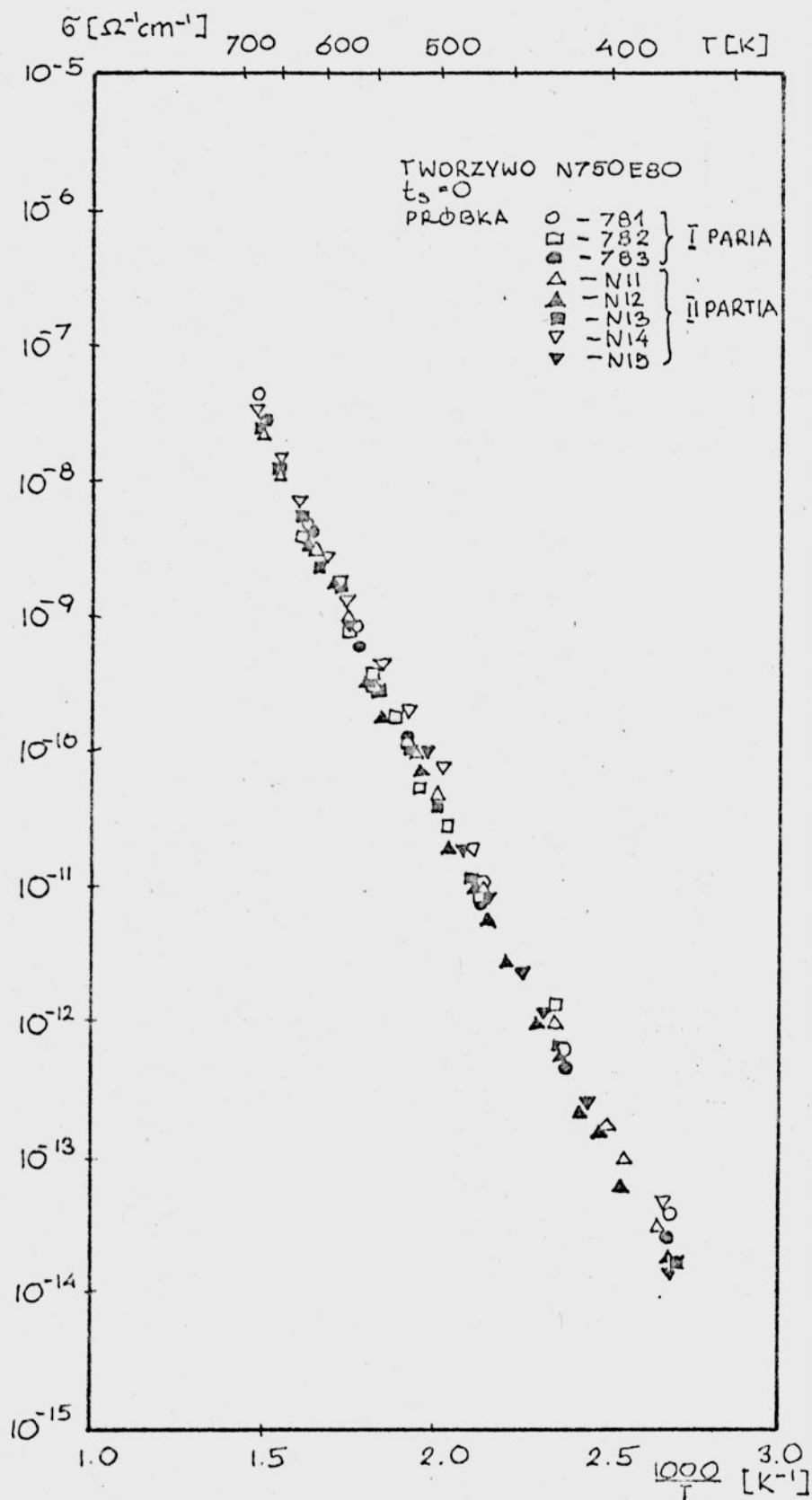
4.7. Wpływ technologii przygotowania próbki.

Kolejnym zaobserwowanym efektem był pewien wpływ technologii badanej ceramiki na charakterystyki $\alpha(1/T)$. Świadczyły o tym między innymi pomiary $\alpha(T)$ przeprowadzone na dwóch seriach próbek z tworzywa N750E80, pobranych z jego różnych partii /por. rys. 4.29/. Odpowiednie pomiary konduktywności /rys. 4.30/ nie ujaśniły jednak wyraźnych rozbieżności σ między dwiema partiami. Wynika stąd, że brak powtarzalności technologii trzeba wiązać z takimi zmianami koncentracji i ruchliwości nośników, które w konsekwencji nie dadzą wyraźnych zmian w konduktywności. Ponieważ wartość STE jest związana głównie z koncentracją nośników, więc w takim przypadku każda zmiana ich koncentracji winna się odbić na krzywej $\alpha(T)$. Można zatem stosować pomiary STE jako dodatkowe narzędzie do oceny powtarzalności technologii.

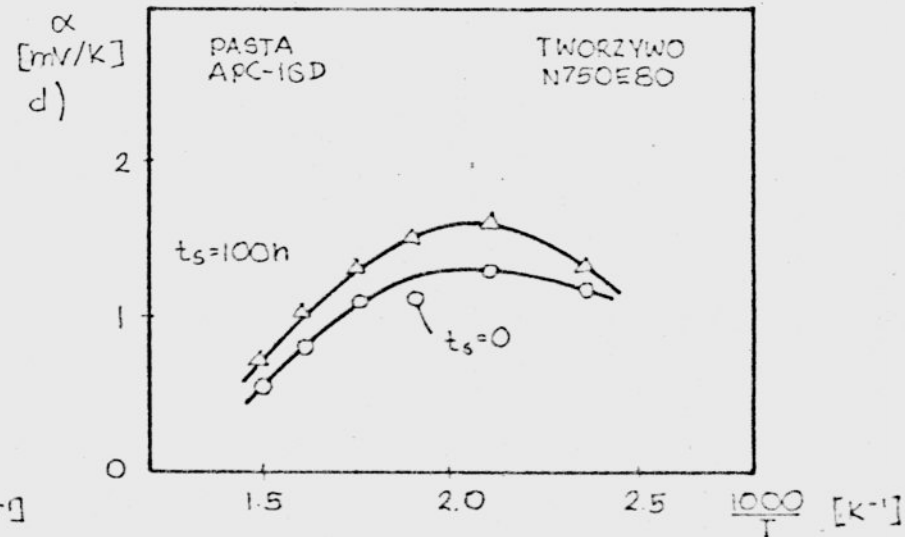
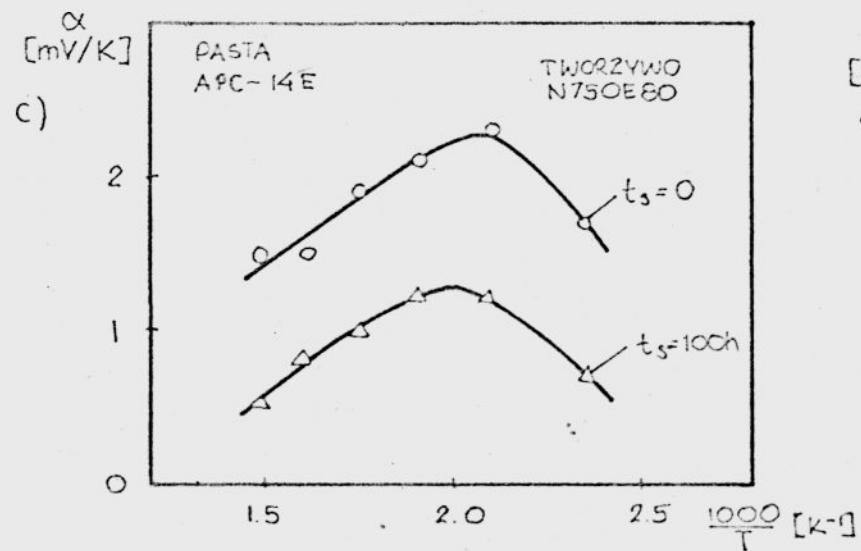
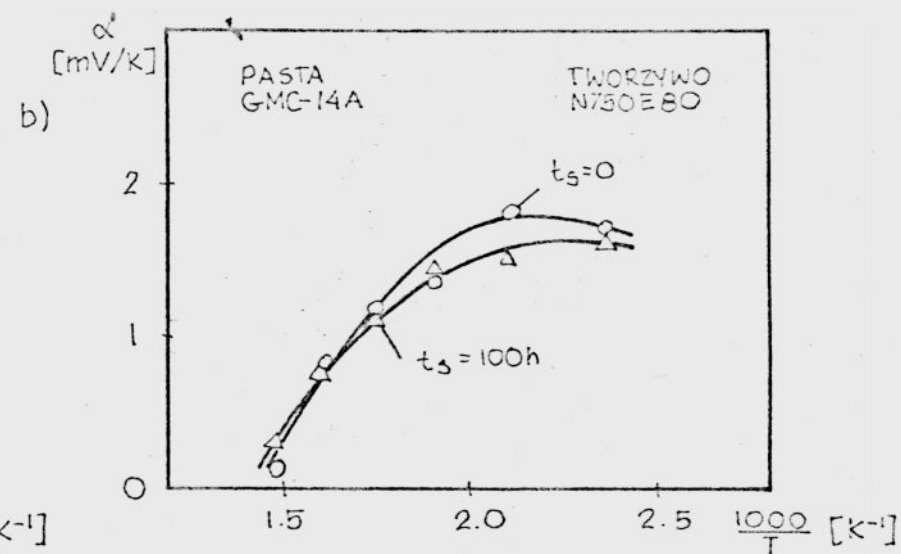
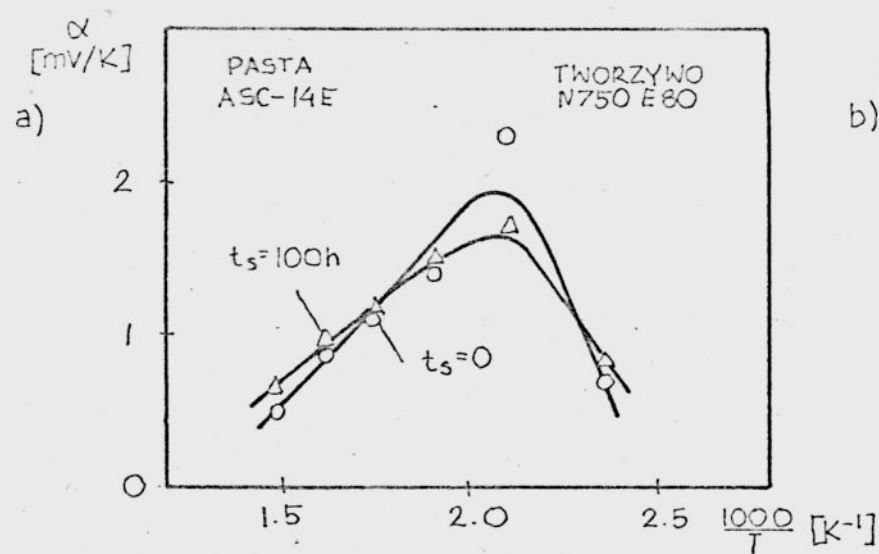


Rys. 4.29. Przebiegi krzywych $\alpha(1/T)$ dla świeżych próbek z tworzywa N750E80 pobranych z różnych partii.

Obserwowany znaczny wpływ materiału elektrod na przebiegi STE /np. na tworzywie N750E80/ sugerował, że pomiary STE winny być czułe również na rodzaj /skład/ pasty srebrowej użytej do wypalania elektrod. Odpowiednie pomiary wykonane dla świeżych i starzonych próbek z tworzywa N750E80 przedstawiono na rys. 4.31 a-c. Wyniki pomiarów pokazują, że w zależności od rodzaju pasty użytej do wykonania elektrod obserwuje się różny wpływ starzenia na przebiegi STE. O ile w przypadku próbek, na których elektrody wykonano z pasty GMC 14A i ASC 14A starzenie prowadzi do przesunięcia p-tu $\alpha = 0$ w stronę wyższych temperatur /przy pewnych zmianach wartości α w maksimum/, to w przypadku próbek posiadających elektrody z past APC 14-E i APC-160 obserwuje się przesunięcie krzywych $\alpha(1/T)$ w kierunku, odpowiednio wyższych i niższych wartości α . Dokładniejsza ana-



RYS. 4.30. TEMPERATUROWA ZALEŻNOŚĆ KONDUKTY-
 WNOŚCI ŚWIEŻYCH PRÓBEK Z TWORZYWA N750E80
 POBRANYCH Z RÓŻNYCH JEGO PARTII.



rys. 4.31. WPŁYW STARZENIA NA PRZEBIEGI STE DLA PRÓBEK Z TWORZYWA N750E80 NA KTÓRE NANIESIENO ELEKTRODY Z RÓŻNYCH PAST.

liza powyższego zjawiska jest tu utrudniona zarówno z powodu złożonego mechanizmu przewodnictwa występującego w badanej ceramice jak i z powodu nieznajomości składu past. Przedstawione wyniki wskazują jednak na to, że największe zmiany starzeniowe obserwuje się w przypadku elektrod wpalanych z pasty APC-14E.

Identyczne pomiary wykonane na tworzywie N47 nie wykazały podobnej zależności α od rodzaju pasty użytej do wpalania elektrod [3] .

5. PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI.

5.1. Wstęp.

Celem niniejszej pracy było /por.rozdz. 1.2/ opanowanie metody pomiaru siły termoelektrycznej /STE/ w dielektrykach oraz wykorzystanie otrzymanych danych do oceny mechanizmu przewodnictwa elektrycznego i zjawisk starzeniowych.

Powyższy cel wymagał rozwiązania dwóch zadań:

- opracowanie układu i techniki pomiarowej do badania STE;
- zastosowania wyników badań STE do identyfikacji mechanizmu przewodzenia prądu elektrycznego oraz do oceny zjawisk starzeniowych w wybranych typach radioceramiki.

5.2. Stanowisko i technika pomiarowa.

Stanowisko do badania siły termoelektrycznej miało spełniać następujące wymagania techniczne:

- wytwarzać gradient temperatury w danej próbce;
- umożliwić zmianę gradientu temperatury /zarówno jego wartość jak i kierunek/ na próbce i to z różną prędkością;
- umożliwić regulację w określonych granicach średniej temperatury próbki;
- umożliwić pomiar temperatury i gradientu temperatury na próbce bez konieczności galwanicznego zwierania jej końców czujnikami pomiarowymi;
- umożliwić pomiar napięcia na próbce w warunkach praktycznego rozwarcia, tzn. z jak najmniejszym poborem energii z próbki.

Badania STE przeprowadzane na wielu układach pomiarowych wskazują, że najodpowiedniejszymi rozwiązaniami z punktu widzenia przytoczonych wyżej wymagań są układy przedstawione na rys. 3.4,

3.5 i 3.13.

Próbka z badanego dielektryku jest tam umieszczona między dwoma metalowymi blokami, które spełniają rolę rezerwuarów ciepła potrzebnych do jej ogrzewania. Temperatura górnego bloku T_1 , będącego na potencjale ziemi, może być regulowana i jest po ustawieniu stabilizowana. Temperatura dolnego bloku wyposażonego w specjalny radiator może być zmieniana w granicach $T_1 \pm \Delta T$ przez odpowiedni dobór warunków radiacyjnego nagrzewania wspomnianego radiatora. Radiator jest ogrzewany za pomocą otaczającego go cylindrycznego grzejnika. Pomiar temperatury i gradientu temperatury na próbce wykonuje się za pomocą termopar zamocowanych w elektrodach bądź umieszczonych bezpośrednio w próbce. Pomiar napięcia termoelektrycznego wykonuje się za pomocą elektrometru po uprzednim odłączeniu układu do pomiaru temperatury. Jedną z zalet omawianego rozwiązania jest uzyskanie stosunkowo małej cieplnej oporności układu grzejnik - elektroda dolna /regulującego ΔT /, przy zachowaniu wysokiej oporności upływu w stosunku do ziemi wspomnianej elektrody. Powyższe stanowisko umożliwia wykonywanie zarówno statycznych pomiarów pomiarów STE jak i pomiarów dynamicznych. W przypadku pomiarów statycznych pomiar napięcia termoelektrycznego wykonywano po ustaleniu się żądanej temperatury średniej i gradientu temperatury na próbce. W przypadku pomiarów dynamicznych pomiary napięcia wykonywano przy ciągłej zmianie gradientu temperatury na próbce i przy ustalonej temperaturze jednej z elektrod /tzn. temperatura średnia próbki zmieniała się w czasie pomiaru w granicach $T_1 \pm \frac{1}{2} \Delta T$ /.

Jedno z przedstawionych rozwiązań stanowiska pomiarowego /por. rozdz. 3 rys. 3.4/ posiada następujące dane:

- zakres temperatur średnich 320 - 730 K;
- stabilizacja temperatury elektrody górnej /na potencjale ziemi/ lepsza niż 0.1 K;
- maksymalny gradient temperatury /zależy od temp. średniej/
 $\pm 15 \text{ K} - \pm 50 \text{ K}$;
- maksymalna szybkość zmian gradientu temperatury ok. 2K/min;
- oporność doziemnego upływu elektrody izolowanej $\geq 10^{15} \Omega$
 /w całym zakresie temperatur/.

Szczegółowej analizy błędu ze względu na ograniczoną objętość pracy nie zamieszczono - poza tym nie zawsze była ona możliwa. Wstępne oszacowania pozwalają na stwierdzenie, że błąd nie przekracza 10 % dla wewnętrznej oporności próbki $R_{pr} \leq 10^{12} \Omega$ oraz - 50 % dla $R_{pr} \leq 10^{14} \Omega$. Porównawcze pomiary STE wykonane przy użyciu przedstawionego stanowiska na próbkach z półprzewodnika o znanym przebiegu $\alpha(T)$ np. dla krzemu, oraz na próbkach z dielektryku o świadomie dobranych różnych rezystywnościach potwierdziły jego pełną przydatność. Dalszy rozwój stanowiska pomiarowego należałoby prowadzić w kierunku umożliwienia jednoczesnego pomiaru gradientu temperatury na próbce oraz napięcia termoelektrycznego bez potrzeby galwanicznego zwierania obu końców próbki.

Rozwój techniki pomiarowej prowadzono również w kierunku zmniejszenia wpływu różnych zewnętrznych czynników na wyniki pomiaru. Zwrócono uwagę /por. rozdz. 3.4/ na wpływ takich czynników jak:

- napięcia resztkowego U_r ;
- grubości próbki;
- nieliniowej zależności $\alpha(T)$ i $\alpha(\Delta T)_T$
- innych zakłóceń na pomiary napięcia termoelektrycznego i gradientu temperatury.

Wykonane badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- czasowe zmiany napięcia resztkowego U_r oraz napięcia dryftu elektrometru U_0 /por. rozdz. 3.4/ mogą znacznie zmienić wartość mierzonego współczynnika α . Dla uniknięcia wpływu powyższych napięć wartość współczynnika α wyznaczano jako średnią wartość nachylenia prostych aproksymujących charakterystyki $U_{STE} = f(\Delta T)$ otrzymane dla obydwu kierunków zmiany gradientu temperatury ΔT . Dla napięć U_r przewyższających napięcie termoelektryczne prawidłowe wyznaczenie współczynnika α jest praktycznie niemożliwe.
- Wymiary próbek /szczególnie ich grubość w kierunku przepływu ciepła i prądu/ ustalono jako kompromis ze względu na możliwie małą elektryczną rezystancję próbki /wymagającej jak najmniejszej grubości próbki/ oraz minimalny spadek temperatury na styku blok grzejny - próbka /który wymaga możliwie dużego oporu cieplnego próbki - czyli możliwie dużej jej grubości/. Kompromisowe wymiary próbki dobrano w oparciu o charakterystykę $\alpha = f(d)$, gdzie d - grubość próbki /por. rys. 3.31; 3.37/, wybierając najmniejszą grubość próbki, dla której nie obserwowano już zaniżania wartości współczynnika α .
- Zakres zmian gradientu temperatury na próbce ustalono na ok. ± 10 K. Stosowanie większych gradientów temperatury uznano za niecelowe z powodu pojawiania się nieliniowości wynikłych głównie wyraźnej zależności od średniej temperatury próbki współczynnika α .
- Szybkość zmian gradientu temperatury na próbce dobierano biorąc pod uwagę wpływ czasowych zmian napięcia dryftu

elektrometru U_D /zmniejszenie tego wpływu wymagałoby możliwie krótkich czasów pomiaru/, ustalanie się gradientu temperatury na próbce /co wymaga możliwie długiego czasu pomiaru/ oraz wpływ napięcia resztkowego U_r . W przypadku małych napięć U_r , tzn dla wyższych temperatur - pomiary wykonywano na tyle szybko na ile pozwalała bezwładność cieplna próbki oraz układu grzejnego. Maksymalna szybkość wynosiła ca 1 K/min.

Osobnym problemem był dobór szybkości zmian gradientu temperatury z p-tu widzenia minimalnego wpływu napięcia U_r w zakresie niższych temperatur - tzn wtedy gdy U_r mogło posiadać znaczne wartości. Błąd pomiaru $\propto$ rośnie zarówno ze wzrostem U_r jak i ze wzrostem $\frac{dU_r}{dt} = k_3$ /por. rozdz. 3.4.3; 3.4.9/. Osiągnięcie możliwie małej wartości U_r wymaga stosowania krótkich czasów pomiaru, zaś osiągnięcie możliwie małej wartości $k_3 = \frac{dU_r}{dt}$ - możliwie długich okresów czasu /por. rys. 4.24 - 4.28/.

Z powyższych istotniejszym okazał się ten drugi moment i dlatego w kolejnym układzie pomiarowym wprowadzono możliwość kompensacji napięcia U_r /por. rys. 3.12/. Pozwoliło to na wykonywanie pomiarów dla długich czasów /tzn. małych wartości k_3 /.

Problemu tego nie można jednak uznać za rozwiązany w całości ponieważ napięcie resztkowe U_r może się z niezależnych powodów zmieniać w czasie, co stawia pod znakiem zapytania całą kompensację. Zagadnienie to jest szczególnie krytyczne dla próbek starzonych, gdzie U_r jest duże.

5.3. Badania siły termoelektrycznej

Z rozdz. 2.2. wynika, że analiza samych przebiegów $\alpha(T)$ bądź łącznie z przebiegami konduktywności $\sigma(T)$ lub stałej Halla - $R_H(T)$ pozwala - przynajmniej potencjalnie - uzyskać wiele interesujących danych, takich jak rozróżnienie rodzaju

nośników ładunku, określenie ich koncentracji, energia aktywacji, ruchliwość itp. Ponieważ pomiary stałej Halla na dielektrykach nie dają zadowalających wyników, jako badania uzupełniające, np. ^{pozwalające} sędzić o ruchliwości μ wykorzystywano pomiary konduktywności $\sigma(T)$.

Pomiary STE wykonywane na różnych rodzajach przemysłowej radioceramiki wskazują na określoną przydatność tej metody do badań mechanizmu przewodnictwa. Jej przydatność jest jednak uzależniona od rodzaju badanego materiału. Odpowiednie krzywe $\alpha(T)$ otrzymane dla wszystkich przebadanych tworzyw /por. rys. 4.1 - 4.21/ wskazują na występowanie w badanym zakresie temperatur /tzn. 430 - 730 K/ bądź to maksimum, bądź zmiany znaku współczynnika α . Pozwala to sędzić, że w wymienionym zakresie temperatur występuje jednocześnie kilka mechanizmów przewodnictwa. Dla temperatur wyższych od ok. 500 K udało się dla większości tworzyw określić energię aktywacji W_α /wyznaczaną z nachylenia prostej aproksymującej przebieg $\alpha(T)$ dla $T > 500$ K/. Stwierdzono, że energie aktywacji W_α i W_σ wyznaczone dla tego samego zakresu temperatur różnią się między sobą, przy czym występuje prawidłowość:

$$W_\sigma > W_\alpha$$

Rozróżnienie W_σ i W_α pozwala wyciągać oddzielne wnioski na temat termicznego aktywowania ruchliwości i koncentracji nośników ładunku. Niezgodność W_σ i W_α wiązano z występowaniem przewodnictwa o termicznie aktywowanym charakterze ruchliwości. Dla takiego modelu przewodnictwa otrzymano dla temperatury 600 K następujące wyniki dla poszczególnych grup badanych tworzyw:

- tworzywa niestwarzane oparte na $BaTiO_3$ /por. tab. 4.5/;

energia aktywacji ruchliwości - W_{μ}

$$0.26 \leq W_{\mu} \leq 0.51 \text{ [eV]},$$

koncentracja nośników podstawowych,

$$4.2 \times 10^{14} \leq (n \text{ bądź } p) \leq 8.2 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$$

efektywna ruchliwość,

$$2.5 \times 10^{-8} \leq \mu \leq 10^{-2} \text{ [cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$$

- tworzywa niestarszone oparte na CaTiO_3 /por. tab. 4.12/

$$0.37 \leq W_{\mu} \leq 0.69 \text{ [eV]}$$

$$2.9 \times 10^{13} \leq (n \text{ bądź } p) \leq 1.7 \times 10^{16} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$$

$$1.8 \times 10^{-7} \leq \mu \leq 1.1 \times 10^{-4} \text{ [cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$$

W przypadku świeżych tworzyw rutylowych, z powodu specyficznego przebiegu krzywych $\alpha(T)$ nie udało się wyciągnąć jednoznacznych wniosków odnośnie mechanizmu przewodnictwa. Jeżeli przyjąć *a priori* czysto elektronowy mechanizm przewodnictwa z aktywowanym charakterem ruchliwości, wówczas dla temperatury, w której występuje maksimum na krzywej $\alpha(T)$ otrzymuje się:

$$n \leq 1.8 \times 10^{15} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$$

Ponieważ STE nie pozwala na bezpośrednie wyznaczenie koncentracji nośników /jak np. stała Halla/, niezbędne wartości gęstości czy koncentracji stanów zaczerpnięto z danych literaturowych.

Wartości energii aktywacji W_6 określone dla tworzyw opartych na BaTiO_3 i CaTiO_3 przy temperaturach $T \geq 600 \text{ K}$, wskazują na silną zależność W_6 od składu ceramiki, przy czym w wielu wypadkach uzyskano zgodność z danymi literaturowymi, otrzymanymi dla czystych materiałów podstawowych /tzn. BaTiO_3 i CaTiO_3 /.

Jest to jedna z wielu przesłanek wskazujących na celowość wprowadzenia badań energii aktywacji do arsenału metod miernictwa dielektrycznego.

Dla średnich temperatur próbki nie przekraczających 500 K

/wtym zakresie temperatur dla większości tworzyw obserwowano zmniejszenie się energii aktywacji W_5 / stwierdzono silną zależność przebiegów $\alpha(T)$ od rodzaju materiału elektrod /stosowano elektrody ze srebra i grafitu/. Powyższa zależność wystąpiła zarówno na próbkach z ceramiki rutyłowej /por. rys. 4.3/ jak i tynianowej /por. rys. 4.15; 4.17/. Zależność przebiegów $\alpha(T)$ od materiału elektrod wiązano z występowaniem jonowej składowej przewodnictwa. Ponieważ materiał krystalitów BaTiO_3 ; TiO_2 ; CaTiO_3 / wykazuje przewodnictwo jonowe w dużo wyższych temperaturach, domniemane występowanie składowej jonowej należałoby wiązać ze zjawiskiem transportu w amorficznej fazie ceramiki tzn. w szkliwie.

Dla temperatur $T > 600 \text{ K}$ stwierdzono na podstawie znaku współczynnika α , że próbki z ceramiki rutyłowej i perowskitowej wykazują przewodnictwo typu n, zaś ceramika oparta na BaTiO_3 wykazuje przewodnictwo typu p. Dla niższych temperatur w zakresie występowania domniemanego przewodnictwa jonowego nie można jednak /z racji znacznego wpływu α_{het} - por. rozdz. 2.3/ wiązać bezpośrednio znaku STE ze znakiem nośników podstawowych.

Z badań STE przeprowadzonych na próbkach poddanych starzeniu wynika, że przydatność metody jest niestety dość problematyczna. Fakt ten wiąże się ze specyficznym oddziaływaniem narażeń starzeniowych na własności dielektryku. Dość nieoczekiwanie stwierdzono, że w czasie elektrotermicznego starzenia występują w badanych materiałach pewne zmiany elektrochemiczne prowadzące w końcowym efekcie do powstawania w próbce galwanicznej siły elektromotorycznej /tzw. efekt ogniowy/. Powstające napięcie nazwane napięciem resztkowym nakłada się na napięcie termoelektryczne powodując znaczne błędy pomiaru, bądź wręcz go uniemożliwiając. Różne próby wyeliminowania wspomnia-

nego efektu nie dały pozytywnych wyników. Ponadto w przypadku tworzywa rutowego N150E80 stwierdzono, że dodatkowe wygrzewanie próbki - mające zmniejszyć wartość napięcia resztowego - prowadzi do jej dość znacznej regeneracji. Pomimo występowania zjawiska regeneracji pomiary STE oraz przewodnictwa elektrycznego σ wykonane na próbkach starzonych a następnie wygrzewanych wskazują na powstawanie pewnych nieodwracalnych zmian w przebiegach $\alpha(T)$ i $\sigma(T)$ w stosunku do odpowiednich przebiegów dla próbek świeżych, stwierdzono tu występowanie następujących prawidłowości:

- tworzywa rutowe - brak zmian w przebiegach $\sigma(T)$, małe zmiany w przebiegach $\alpha(T)$ w całym zakresie temperatur;
- tworzywa oparte na BaTiO_3 - zmiany w przebiegach $\alpha(T)$ i $\sigma(T)$ tylko dla temperatur $T \lesssim 500 \text{ K}$;
- tworzywa oparte na CaTiO_3 - znaczne zmiany w przebiegach $\alpha(T)$ i $\sigma(T)$ w całym zakresie temperatur.

W przypadku tworzyw tytanianowych w większości przypadków stwierdzono po starzeniu zmianę znaku współczynnika α dla temperatur $T < 500 \text{ K}$. Fakt ten potwierdza dane literaturowe [2]. Ponieważ pomiary współczynnika α na świeżych tworzywach tytanianowych wskazują na występowanie przewodnictwa elektronowego /określonego przewodnictwem kryształitów/ dla $T \gtrsim 500 \text{ K}$ oraz jonowego /wiązanego z istnieniem fazy amorficznej/ powyższe zmiany starzeniowe należy łączyć:

- w przypadku tworzyw BaTiO_3 - głównie ze starzeniem się fazy amorficznej;
- w przypadku tworzyw CaTiO_3 - ze zmianami zarówno w przewodnictwie kryształitów jak i fazy amorficznej.

Pomiary współczynnika α dla różnych głębokości próbki /wykonane na tworzywie z grupy CaTiO_3 - N1500/ nie wskazują na wy-

rażny rozkład koncentracji defektów po starzeniu i wygrzaniu próbek.

Dane uzyskane z pomiarów STE oraz przewodności elektrycznej dla wszystkich przebadanych tworzyw nie są wystarczające dla wyciągnięcia jednoznacznych wniosków odnośnie charakteru przewodnictwa jonowego /które powinno wpływać na zmiany w przebiegach $\alpha(T)$ i $\sigma(T)$ dla $T \leq 500$ K/.

W przypadku tworzyw perowskifowych zaobserwowano pewne zmiany starzeniowe w zakresie temperatur pomiaru $T \gtrsim 500$ K, z racji wysokiej temperatury, w której się manifestowały przyporządkowano je zmianom właściwości w kryształitach. Dla aktywowanego charakteru ruchliwości nośników w kryształitach otrzymano: /por. tab. 4.12/

- wzrost koncentracji nośników /dla $T = 600$ K/
z $2.9 \times 10^{13} - 1.7 \times 10^{16} \text{ [cm}^3\text{]}$ dla próbek świeżych
do $5.3 \times 10^{15} - 1.4 \times 10^{17} \text{ [cm}^3\text{]}$ dla próbek starzonych,
- zmniejszenie efektywnej ruchliwości nośników
z $1.1 \times 10^{-4} - 1.8 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$ dla próbek świeżych
do $1.2 \times 10^{-7} - 4.5 \times 10^{-9} \text{ [cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$ dla próbek starzonych

W przypadku dopuszczenia dla tworzyw tytanianowych, opartych na BaTiO_3 , występowania w całym zakresie temperatur przewodnictwa tylko elektronowego /pomimo zależności przebiegu od rodzaju materiału elektrod/, występujące w nich zmiany starzeniowe można wiązać ze wzrostem koncentracji elektronów wywołanym odpowiednim wzrostem koncentracji defektów - domieszek. Korzystając ze znajomości zmiany położenia punktów temperaturowych, dla których $\alpha = 0$ /przy dodatkowych założeniach odnośnie stosunku ruchliwości i energii aktywacji defektu/ otrzymano /por. wyr. 4.8. i tab. 4.6/ wzrost koncentracji defektów:

od $2.5 N_D - 1.3 \times 10^4 N_D$ w zależności od rodzaju ceramiki

w grupie BaTiO_3

gdzie N_D - jest koncentracją defektów w próbce świeżej,
Powyższe dane otrzymano dla modelu z aktywowanym charakterem
ruchliwości.

Gdyby podobnie założyć istnienie tylko elektronowego mechanizmu przewodnictwa w całym zakresie temperatur dla tworzyw perowskitowych oraz dla rutytowych wówczas nie można by było z racji specyficznego przebiegu $\alpha(T)$ określić w sposób ilościowy zmian starzeniowych.

Wydaje się, że w przypadku badań starzeniowych pomiary STE mogłyby znaleźć szersze zastosowanie dla innych typów narażeń tzn. takich, które nie wywołują powstania znacznych napięć resztkowych.

Biorąc pod uwagę sformułowane wyżej wnioski i spostrzeżenia można stwierdzić, że udało się na ich podstawie obronić sformułowaną w rozdziale 1.3 tezę wiążącą badania siły termoelektrycznej w dielektrykach z ich wykorzystaniem do identyfikacji przewodnictwa i oceny zjawisk starzeniowych.

Wszystkich pokładanych nadziei metoda ta nie spełniła. Wydaje się jednak, że tam gdzie nie spełniła ich z uwagi na trudności interpretacyjne, to udało się uzyskać narzędzie czulsze od metod konwencjonalnych. Zwykle pomiary $\delta(T)$ nie uwidaczniają tak wyraźnie zmian starzeniowych jak np. charakterystyki $\alpha(T)$. Ze względu na kłopotliwe i czasochłonne pomiary, wysokie wymagania odnośnie aparatury oraz utrudnioną interpretację zastosowanie metody STE w badaniu dielektryków będzie się narazie ograniczać głównie do badań poznawczych.

Dodatek 1

Wpływ efektu piroelektrycznego na przebieg charakterystyki

$$\underline{U_M(\Delta T)}$$

Jeżeli gradient temperatury na próbce zmienia się:

$$\Delta T = \Delta T_m \cdot \sin \omega t$$

to wywołuje powstanie siły termoelektrycznej

$$U = \alpha \cdot \Delta T_m \cdot \sin \omega t$$

W przypadku, gdy jedna z elektrod ma stabilizowaną temperaturę i próbka posiada własności piroelektryczne pojawi się dodatkowe napięcie piroelektryczne

$$U_p = A \cdot \frac{d\Delta T}{dt} = A \cdot \Delta T_m \cdot \omega \cdot \cos \omega t$$

gdzie A - współczynnik proporcjonalności.

Napięcie mierzone jest sumą napięć U i U_p

$$U_M = \omega \cdot A \cdot \Delta T_m \cdot \cos \omega t + \alpha \cdot \Delta T_m \sin \omega t$$

Podstawiając do powyższego równania

$$\Delta T_m \sin \omega t = \Delta T \text{ oraz } \Delta T_m \cos \omega t = \sqrt{\Delta T_m^2 - \Delta T^2}$$

otrzymuje się następującą zależność $U(\Delta T)$

$$\omega \cdot A \cdot (\Delta T_m^2 - \Delta T^2) - (\alpha \cdot \Delta T_m - U_M)^2 = 0$$

przedstawiającą równanie elipsy we współrzędnych prostokątnych

U_M i ΔT .

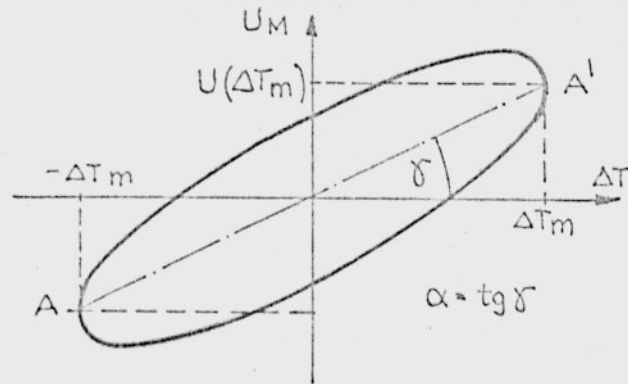
Ponieważ interesującym jest wyznaczenie współczynnika wybieramy punkt $\Delta T = \Delta T_m$.

Stąd

$$\alpha = \frac{U_M|_{\Delta T = \Delta T_m}}{\Delta T_m}$$

Procedurę wyznaczenia współczynnika α przedstawiono na rys.

D. 1.1..



Rys. D.1.1. Wpływ napięcia piroelektrycznego na wykres

Z powyższego wynika, że w przypadku występowania silnego efektu piroelektrycznego prosta $U_M(\Delta T)$ rozmywa się na kształt elipsy. W przypadku, gdy oprócz napięcia piroelektrycznego występuje napięcie resztkowe elipsa może być przesunięta w górę lub w dół. Jak wcześniej zaznaczono, procedurę z rys. D.1.1. można stosować tylko w przypadku sinusoidalnej zmiany temperatury średniej próbki. Jeżeli temperatura próbki zmieniana jest w inny sposób, prędkość zmian należy zmniejszyć do możliwego minimum.

Dodatek 2

Wpływ nieidentyczności termopar na dokładność wyznaczenia współczynnika α .

Gałęzie jednej z termopar posiadają współczynnik Seebeck'a β_1 i β_2 a drugiej termopary β_3 i β_4 , przy czym β_1 i β_3 odnoszą się do jednego materiału a β_2 i β_4 do drugiego.

Z powodu nieidentyczności termopar

$$\beta_3 = \beta_1 + \delta \beta_1 \quad / D.2.1 /$$

$$\beta_4 = \beta_2 + \delta \beta_2 \quad / D.2.2 /$$

Stąd współczynnik termoelektryczny pierwszej termopary jest
 $\beta_{12} = \beta_1 - \beta_2$ a różnica współczynników termoelektrycz-
 nych termopar pierwszej i drugiej $\delta\beta_{12} = \delta\beta_1 - \delta\beta_2$

Napięcia na końcówkach obu termopar określają wzory

$$U'_{12} = \int_{T_0}^{T'_1} \beta_{12}(T) dT \quad /D.2.3/$$

$$U'_{34} = \int_{T_0}^{T'_2} \beta_{34}(T) dT = \int_{T_0}^{T'_1} \beta_{12}(T) dT + \beta_{12} \Delta T' + \int_{T_0}^{T'_2} \delta\beta_{12}(T) dT \quad /D.2.4/$$

gdzie: T_0 - temperatura odniesienia,

$\Delta T' = T'_1 - T'_2$ - różnica temperatur na końcach próbki.

Odpowiednio dla $\Delta T'' \neq \Delta T'$

$$U''_{12} = \int_{T_0}^{T''_1} \beta_{12}(T) dT \quad /D.2.5/$$

$$U''_{34} = \int_{T_0}^{T''_2} \beta_{34}(T) dT = \int_{T_0}^{T''_1} \beta_{12}(T) dT + \beta_{12} \Delta T'' + \int_{T_0}^{T''_2} \delta\beta_{12}(T) dT \quad /D.2.6/$$

Z powyższych wyrażeń wynika

$$U'_{12} - U'_{34} - U''_{12} + U''_{34} = (\Delta T'' - \Delta T') \beta_{12}(\bar{T}) + (T''_2 - T'_2) \delta\beta_{12} \quad /D.2.7/$$

gdzie $\bar{T} = \frac{T'_1 + T'_2}{2} = \frac{T''_1 + T''_2}{2}$ - temperatura średnia próbki.

Ponieważ $\delta\beta_{12} \ll \beta_{12}$ a $T''_2 - T'_2 = \frac{1}{2} (\Delta T'' - \Delta T')$

drugi człon w równaniu /D.2.7/ można pominąć otrzymując:

$$\Delta T'' - \Delta T' = \frac{U'_{12} - U'_{34} - U''_{12} + U''_{34}}{\beta_{12}(\bar{T})} \quad /D.2.8/$$

Różnice temperatur $\Delta T''$, $\Delta T'$ można określić mierząc różnice napięć między gałęziami obu termopar połączonych różnicowo.

Po przeprowadzeniu obliczeń analogicznych jak powyższe otrzymuje się dla różnicowego połączenia termopar wyrażenie:

$$\Delta T'' - \Delta T' = \frac{U_{13}'' - U_{13}'}{\beta_{12}(\bar{T})} = \frac{U_{24}'' - U_{24}'}{\beta_{12}(\bar{T})} \quad /D.2.9/$$

Mierząc siłę termoelektryczną na próbce $\Delta U_M'$, $\Delta U_M''$ dla gradientów temperatury odpowiednio $\Delta T'$ i $\Delta T''$ otrzymuje się:

$$\alpha(\bar{T}) = \frac{\Delta U_M'' - \Delta U_M'}{U_{13}'' - U_{13}'} \cdot \beta_{12}(\bar{T}) \quad /D.2.10/$$

Ponieważ do r-nia /D.2.9/ nie wchodzi czynnik $\delta\beta_{12}$ wynikający z nieidentyczności termopar, zatem zjawisko to nie będzie miało wpływu na wyznaczenie $\Delta T'' - \Delta T'$ oraz $\alpha(\bar{T})$.

Powyższe rozwiązania są słuszne dla małych gradientów $\Delta T''$ i $\Delta T'$ tzn. takich, dla których w wyrażeniach /D.2.4/ i /D.2.6/ odpowiednie całki będą równe:

$$\int_{T_1'}^{T_2'} \beta_{12}(T) dT = \beta_{12}(\bar{T}) \Delta T' \quad /D.2.11/$$

$$\int_{T_1''}^{T_2''} \beta_{12}(T) dT = \beta_{12}(\bar{T}) \Delta T'' \quad /D.2.12/$$

Powyższe r-nia są warunkiem stałości współczynnika termoelektrycznego β_{12} przy zmianie gradientu z $\Delta T'$ na $\Delta T''$.

Postać równania /D.2.8/ wskazuje, że procedurę tę można stosować również w przypadku, gdy temperatura średnia ulega zmianie, lecz na tyle, małej, aby nie wywołała zmiany β_{12} .

BIBLIOGRAFIA .

- [1] Badanie procesów starzeniowych w wybranych materiałach ceramicznych dielektrycznych. Praca zbiorowa. Raport I-7/R/119/75. Inst.Podst.Elektrot.P.Wr. Wrocław 1975
- [2] S.N. Kojkov, A.N. Cykin, Električeskije starenije tverdyh dielektrikov. IzdEnergia. Leningrad 1968
- [3] Praca zbiorowa. Raport I-7/R/175/77. Inst.Podst.Elektrot. P.Wr. Wrocław 1977.
- [4] A.L. Avdiejev Ju.L. Daniluk L.A. Rozenberg. Nieorg. matie - rialy. v. 8. Nr 2, s. 263. 1972.
- [5] St. Gubański, Badanie przewodnictwa jonowego w wybranych typach mas ceramicznych. Praca doktorska. Wrocław. 1976.
- [6] E.V. Kućis, Metody issledovanija efekta Halla.
- [7] F. Gutman L.E. Lyons, Organičeskije poluprovodniki. Izd. Mir. Moskva. 1970.
- [8] I.T. Šeftel, Termoresistory. ser. Fizika poluprovodnikov i poluprovodnikovyh priborov. Izd. Nauka. Moskva. 1973.
- [9] M. Kryszewski, Półprzewodniki wielkocząsteczkowe. PWN W-wa. 1968.
- [10] F.J. Morin, Phys. Rev. v.93.s. 1199. 1954
- [11] F.J. Morin, Phys. Rev. v. 93. s. 1195. 1954.
- [12] N.F. Mott, E.A. Davies, Elektronnyje prociesy v niekrystalíčeskich wiešćestvach. Izd. Moskva. 1974.
- [13] V.A. Jonson, K.Lark-Horowitz. Phys. Rev. v. 92. s. 226. 1953
- [14] Zbiorowe, Organičeskije poluprovodniki. Izd. AN. SSSR. Moskva. 1963.
- [15] H.P.R. Fredriks, Phys. Rev. v. 92. Nr 2. s.248. 1953,
- [16] T.H. Geballe, G.W. Hull, Phys. Rev. v. 98. No 4. s.940. 1955.
- [17] J. Appel, Polarony. Izd. Nauka. Moskva. 1975.
- [18] F.A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals. Ed. 2. v. 3. North-Holland Publ. Company. 1974.
- [19] L. Patrick, A.W. Lawson, J. Chem. Phys. V. 22 s.1492. 1954.

- [20] P.W.M. Jacobs, P.C. Knight, Trans. Faraday Soc. v. 66. No 5 s. 1227. 1970.
- [21] B.M. Mogilevskij, V.N. Romanov. Zurn. Fiz.Chimii. T. 1 No 7. s. 1752. 1976.
- [22] R.E. Howard, A.B. Lidiard. Phil. Mag. v. 2, s. 1452. 1957.
- [23] A.R. Alnatt P.W.M. Jacobs, Proc. Roy. Soc. A.260 s. 350. 1961.
- [24] P.T. Oreškin, Fizika poluprovodnikov i dielektrikov. Izd. Vyssaja Škola. Moskva. 1977.
- [25] V.V. Kosariev. Fiz. Tich. Polupr. No 7. s. 1378. 1974.
- [26] A. Levis, Phys. Rev. B. V. 13. No 4. s. 1855. 1976.
- [27] J.K. Kristensen. J. Appl. Phys. V. 40. s. 4992. 1969.
- [28] Shinji Kawano. Jap. J. Appl. Phys. V. 8. s. 1264. 1969.
- [29] V. Čapek, Phys. Stat. Sd. /b/ v. 57. s. 733. 1973.
- [30] G. Beni, Phys. Rev. /B/. v 10. No 6. s. 2186. 1974.
- [31] G. Beni, C.F. Coll, Phys. Rev. /B/ v 11. No 2. s. 573. 1975.
- [32] Masayuki Itakura, Nobukazu Niizeki, Hiro Toyoda, Jap. J. Appl. Phys. v 6. No 3. s. 311. 1967.
- [33] J.K. Kristensen, J. Appl. Phys. V. 39. s. 5341. 1968.
- [34] A.E. Middleton W.W. Scanlon, Phys. Rev. v 92. No 2. s.219 1953.
- [35] J. Tauc, Zjawiska fotoelektryczne i termoelektryczne w półprzewodnikach. PWN Warszawa. 1966.
- [36] K.W. Szalimowa, Fizyka półprzewodników. PWN. Warszawa 1974.
- [37] V.I. Fistul, Vvie diennije v fiziku poluprovodnikov. Izd. Vyssaja Škola. Moskva. 1975.
- [38] R.A. Smith, Półprzewodniki, PWN. Warszawa. 1966.
- [39] W.B. Bearson, IM. Templeton. Proc. Roy. Soc. A. 231. s. 534. 1955.
- [40] J.W. Christian i inni, Proc. Roy. Soc. A. 245. s. 213. 1958.
- [41] N. Cusack P. Kendall Proc. Phys. soc. V 72. s. 898. 1958.
- [42] G. Buš, U. Vinkler, Opriedielenije charakterističeskich

- poluprowodnikov. Izd. Inostrannoj Literatury. Moskva 1959.
- [43] Chasmar R.P. Stratton R., Phys.Rev. V 102. s. 1686. 1956.
- [44] Weiss H., Zs. Naturforsch. v 11a. s. 131. 1956.
- [45] W. Schottky Zs. Naturforsch. v 8a. s. 457. 1953.
- [46] J.M. Albella, J.A. Pajares, J.A. Soria, Z. Phys. Chem. v. 92. No 16. s. 101. 1972.
- [47] C. Crovecœur, H.J. De Wit, J. Phys. chem. Solids v. 31. s. 783. 1970.
- [48] N.M. Tallan, I. Bransky, J. Elektrochem. Soc. v. 118. s.345. 1971.
- [49] J.L. Weininger. J. Electrochem. Soc. v 111 /N5/ s. 769. 1964.
- [50] V.A. Kokoškin., Zavodskaja Laboratoria. T 31. No 4. s. 461. 1965.
- [51] V.A. Kokoškin, Zavodskaja Laboratoria. T.34. No11. s. 1341, 1968.
- [52] M.S. Frant. R. Eiss. J. Electrochem. Soc. v. 110. No 7. s.769. 1963.
- [53] K. Pigoń, H. Chojnacki, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej v. 4. No 17. s. 83. 1957.
- [54] K. Pigoń, Roczniki Chemii, No 28. s. 611. 1954.
- [55] M. Štenbek P.I. Baranskij, Žurnal Techniceskoj Fiziki. T. 26. No 7. s. 1373. 1956.
- [56] G.A. Still., Teh Fu Yen, Rev. Sci. Instrum. v. 41. No 6. s. 878. 1970.
- [57] A. Crucq, L. Degols. J.Phys.E. Sci. Instrum. V. 5. No 1. s. 81. 1972.
- [58] F.N. Šklokin, V.P. Kornilov, Zavodsk. Lab. v. 41. No 1. s. 56. 1975.
- [59] R.L. Eisner, Rev. Sci. Instrum. v. 31. s. 462. 1960.
- [60] H.J. Gould. Rev. Sci. Instrum. v. 33. s. 1471. 1962.
- [61] J.E. Katon, B.S. Wildi, J. Chem. Phys. V. 40. No 10. s.2977. 1964.

- [62] A. Ottenberg, C.J. Hoffman, J. Osiecki, J. Chem. Phys. v 38. No 8. s. 1898. 1963.
- [63] R.J. Ruka, J.E. Bauerle, L. Dykstra, J. Electrochem. Soc. v. 115. No 5. s. 497. 1968.
- [64] H.J. Goldshmid, C.C. Jenks, D.A. Wright. Proc Phys. Soc. v. 73. s. 393. 1959.
- [65] A.S. Reshamwala, T.G. Ramesh, J. Phys. E. Sci. Instrum v. 8. s. 465. 1975.
- [66] M.M. Labes, R. Sehr, M. Bose, J. Chem Phys. v.33, No 3. s. 868. 1960.
- [67] H. Chon, C.D. Prater. Discuss Faraday. Soc. s. 380. 1966.
- [68] N. Petrucella, R.C. Nelson, J. Chem. Phys. v. 42, s. 3922. 1965.
- [69] E. Pezzati, Atti. Soc. Ital. Fis. Mat. Nat. V. 16. s. 21. 1970.
- [70] H.R. Meddins, J.E. Parrott. Brit. J. Appl. Phys. v. 2. s. 691. 1969.
- [71] W.R. Thurber, A. J. H. Monte. Phys. Rev. v. 139. A. 1655. 1955.
- [72] N.M. Tallan, Electrical Conductivity in Ceramics and Glass. Marcel Dekker Inc. New York. 1974. Part A.
- [73] L.S. Stilbans. Poluprovodniki v nauke i tehnike. Izd. AN. SSSR. Moskva-Leningrad 1957. T. 1.
- [74] Von W.A. Fischer, D. Janke, K. Zieliński, Ber. Dt. Keram. Ges. v. 49, No 11, s. 362. 1972.
- [75] W.M. Glazov i inni, Metody opredelenija termoelektričeskich svojstv poluprovodnikov. Atomizdat. Moskva 1969.
- [76] O.A. Golikova, G.P. Ivanov, V.I. Novikov, Zavodsk Lab. V. 33 v. 33. No 6. s. 772. 1967.
- [77] N.I. Davidenko, I.G. Fakidov, Prib. Tech. Ekperim. No 5, s. 354. 1967.
- [78] M.A. Markman G.P. Marucieva, L. M. Šimanovskij Zavodsk. Lab. v. 36. No 12. s. 1523. 1970.
- [79] N.V. Kolomojec. Zavodsk. Lab. v. 28, No 2. s. 238. 1962.

- [80] W.N. Frimen. Prib. dla naučn. issledovanij. No 8. s. 46. 1970.
- [81] D. Ju. Kaski i inni. Prib. dla naucz. issledovanij No 10. s. 10. 1969.
- [82] V.S. Kusev i inni, Žurn. nieorg. chimii. No 5. s. 4. 1960.
- [83] Ju.N. Cižikov. i inni Zurn. nieorg. chimii No 5. s. 224. 1960.
- [84] L.E. J. Cowels, L.A. Dauncey. J. Sci. Instrum. v. 39. No 1. s. 16. 1962.
- [85] A.V. Ditman, I.N. Kulikova. Prib. Tiechn. Eksperim. No 1, s. 258. 1977.
- [86] J. Bednar, J. Tauc, J.A. Abraham, Ches. Phys. J. v. 3. No 4. s. 314. 1953.
- [87] R. Kacprzyk. Komunikat Inst. Podst. Elektrot. P. Wr. Nr I-7/K/50/75. Wrocław. 1975.
- [88] L. Michalski, K. Eckersdorf, Pomiary temperatury. WNT. Warszawa . 1969.
- [89] L. Widomski, Tranzystorowe przyrządy pomiarowe. WKŁ. Warszawa 1974.
- [90] L.P. Hanter, Spravočnik po poluprovodnikovoj elektronike. Izd. Mašinostrojenije. Moskva. 1975.
- [91] Z. Kulka, M. Nadachowski, Liniowe układy scalone i ich zastosowanie. WKŁ. Warszawa 1975.
- [92] J. Millman, C.C. Halkias, Układy scalone analogowe i cyfrowe. WNT. Warszawa 1976.
- [93] A.V. Gromyšev, E.L. Lučenko, V.V. Sinickij. Prib. Tiech. Eksperim. No 5. s. 206. 1970.
- [94] T.M. Dauphinee. Canad J. Phys. v. 33. s. 275. 1955.
- [95] Vanbo Pak. Ju. P.. Kučinkij, Izmierit. tiech. No 1. s. 29. 1962.
- [96] Vanbo Pak. Izmierit. tiech. No 6 . s. 23. 1962.
- [97] Vanbo Pak. i inni, Izmierit. tiech. No 11. s. 27, 1962.
- [98] Vanbo Pak. Zavodsk. Lab. v. 28. No 11. s. 1349, 1962.

- [99] P.L. Kronik, M.M. Labes, J. Chem. Phys. v. 35. s. 2016. 1961.
- [100] H. Kallmann, M. Pope. Phys. Rev. v. 97. s. 1596. 1955.
- [101] Encyklopedia Fizyki T. 2. Zbiorowe. PWN. Warszawa 1973.
- [102] A.A. Rudnickij, Sb. Termoelektričeskiye svojstva blagorodnych matieriałow i splavov. Izd. AN. SSSR. 1956.
- [103] B.I. Stadnik, G.W. Samsonov, Teplofizika vysokich temperatur. T. 2. No 4. s. 634. 1964.
- [104] G.E. Plemienieckij. Prib. Tiech. Eksp. No 1. s. 203. 1967.
- [105] L. Rozenbaum. Prib. dla naučn. issledovanij. No 6. s.87. 1968.
- [106] M. Ząbkowska, W. Wacławek. Elektronika Nr 7/8. s. 291. 1975.
- [107] O.V. Jemeljanienko, F.P. Kiesamanl. Fiz. Tverd. Tela. T. 2. No 7. s. 1945. 1960.
- [108] E. Bomerl. Prib. dla naučn. issledovanij. No 3. s. 87. 1961.
- [109] S.V. Ajrapietianc. Sb. Termoelektričeskiye svojstva poluprovodnikov. Izd. An. SSSR. Moskva 1963.
- [110] G. Kavaljanskene, V. Rinkjaviejus. Let. Fiz. Rink. v. IX. No 6. s. 1065. 1969.
- [111] Z. Ujma, J. Olech, Z. Wróbel. Acta Physica Polonica v. A41. No 2, s. 179. 1972.
- [112] K. Hogarth /red/ Materiały ispolzujemyje v poluprovodnikovych priborach. Izd. Mir. Moskva 1968.
- [113] R.G. Breckenridge, W.R. Hosler. Phys. Rev. v. 91. No 4. s. 793. 1953.
- [114] T. Surmiak, IPEiE P.Wr. Praca doktorska /w przygotowaniu.
- [115] W. Heywang, Sol. State. Electron. V.3. s. 51. 1961.
- [116] W. Heywang, J. Amer. Ceram. Soc. v. 46. s. 48. 1963.
- [117] G.H. Jomker. Sol. State. Electron. V. 7. s. 895. 1964.
- [118] A. Braunwood, R.H. Tredgold. Proc. Phys. Soc. v. 76. no 98, s. 487. 1960.
- [119] G.G. Harman. Phys. Rev. v. 106. s. 1358. 1957.

- [120] V.J. Tennery, R.L. Cook. J. Amer. ceram. Soc. v. 44. s. 187. 1961.
- [121] C.N. Bergl, W.S. Baer. Phys. Rev. v. 157. s. 358. 1967.
- [122] H.G. Reik, D. Heese. Phys. Stat. Sol. v. 24. s. 281. 1967.
- [123] V.N. Bogomolov, E.M.. ser. Fiz Tverd. Tela. v. 14. No 3. s. 665. 1972.
- [124] Grant F.A. Rev. Modern Phys. V. 31. No 3. 1959.
- [125] D.C. Cronemyer. Phys. Rev. v. 87. s. 876. 1952.
- [126] V.N. Bogomolov, L.S. Socava. Fiz. Tverd. Tele. v.9. s. 3355. 1967.
- [127] C. Crevecoeur, H.J. De Wit. Sd. State. Com. v. 6. s. 295. 1968.
- [128] J.F. Baumard, E. Tani. Phys. Stat. Sd. /a/ v. 39. No 2. s. 373. 1977.
- [129] V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov. Ju A. Firsov. Fiz. Tverd. Tela. v. 9. No 11. 1969.
- [130] A. Crucq, J. Phys. E. Sci. Instrum. V. 5. No 1. s. 81. 1972.
- [131] V.N. Bogomolov, I.A. Smirnov. E.V. Sadricev. Fiz. Tverd. Tela. v. 11. No 11. s. 3214. 1969.
- [132] B.I. Boltaks i inni. Zurn. tech.fiz. v. 21. s. 532. 1951.
- [133] V.N. Bogomolov, D.N. Mirlin. Phys. Stat. Sol. v. 27. s. 443. 1968.
- [134] A. von Hippel, J. Kalnajs, W.B. Westphal. J. Phys. Chem. Solids. v. 23. s. 779. 1962.
- [135] F.J. Morin, Bell. Syst. Techn. J. s. 1047. 1958.
- [136] J.G. Austin i inni. Proc. Phys. Soc. v. 90. s. 157. 1967.
- [137] St. Gubański IPEiE P. Wr. dane prywatne.
- [138] W. Seredyniecki IPEiE P.Wr. Praca doktorska /w przygotowaniu/
- [139] R.S. Malkovic, M.A. Afanaceva. Fiz. Tverd. Tela. Sb. stat. t.II. 1959.
- [140] L. Badian, D. Lange, Elektrodyfuzyjne starzenie ceramiki rutilowej. Mat. Konf. Zjawiska starzeniowe w dielektrykach. Ustronie 1969.
- [141] L. Badian, IPEiE P. Wr. dane prywatne.

- [142] E.V. Šadričev, I.A. Smirnov. Prib. Tiech. Eksperim. No 5. s. 218. 1968.
- [143] B.M. Golcman, Z.I. Zjabliva, V.A. Kutasov. Termoelektričes-kije materiały i plenki. Moskva. 1976.
- [144] E.E. Klotyns, V.G. Sidorov. Izd. A.N. Latv. SSR. ser. fiz. i tiech. nauk. No 4. s. 50. 1970.
- [145] V.I. Ljaščinok, G.L. Plechotkina, N.I. Strekopytova. Prib. Tiech. Eksperim. No 5, s. 280. 1976.
- [146] Ju. N. Grecov i inni Sb. Technol. materialov. elektron. techn v. 2. s. 146. 1972.
- [147] E.D. Deviatkova i inni. Fiz.Tverd. Tela. v. 2. s. 738. 1960.
- [148] N.N. Kovalev, M.V. Krasinkova. Fiz. Tverd. Tela. v. 16. s. 3034. 1974.
- [149] J.J. O'Dwyer, The Theory of Electrical Conduction and Break-down in Solid Dielectrics. Clarendon Press. Oxford 1973.
- [150] C. A. Cox, R.H. TREDGOLD. Brit. J. Appl. Phys. v 18. s 37 - 40. 1967.

Wykaz odbiorców

- | | |
|--|--------|
| 1. Promotor | 1 egz. |
| 2. Recenzenci | 2 egz. |
| 3. Biblioteka i OINT Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej
Wrocław, Pl. Grunwaldzki 13 | 2 egz. |
| 4. Zakład Doświadczalno-Badawczy Ceramiki Elektronicznej
02-699 Warszawa, ul. Kłobucka 23 | 1 egz. |
| 5. Autor | 1 egz. |