

УДК 54.03

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ СЭНДВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ – СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ

Алексеева Л.В., Антонычева Е.А., Иванов В.И., Коростелёва И.А., Повх И.В.

ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»,

Хабаровск, e-mail: valivi@mail.ru

Описан термоэлектрический элемент на основе тонкой сэндвичной системы металл – сегнетоэлектрик – металл. Эффект наблюдается в легированных кристаллах ниобата лития с двумя электродами из разных металлов. Величина квазистационарного тока резко возрастает при уменьшении толщины кристалла. Эффект наблюдается только в легированных кристаллах ниобата лития и имеет максимум для концентраций примеси железа около 0,3 вес. %. В данной работе предложена термодинамическая модель исследуемого явления, обусловленного полем контактной разности потенциалов на границах раздела металл – сегнетоэлектрик. Модель предполагает, что электрохимическая окислительная реакция происходит в области контакта металл – сегнетоэлектрик, что приводит к появлению электрохимического потенциала. Полученные результаты можно использовать для разработки приемников излучения, а также при интерпретации экспериментальных результатов по изучению свойств сэндвичных пироэлектрических структур.

Ключевые слова: термовольтаический эффект, ниобат лития, сэндвичные структуры металл – сегнетоэлектрик – металл

THERMOELECTRIC ELEMENT ON THE BASIS OF THE SANDWICH METAL – FERROELECTRIC – METAL STRUCTURE

Alekseeva L.V., Antonycheva E.A., Ivanov V.I., Korosteleva I.A., Povkh I.V.

Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, e-mail: valivi@mail.ru

It was described the thermoelectric element on the basis of thin sandwich metal-ferroelectric-metal system. The effects was observed in doped lithium niobate crystals with two electrodes of different metals. The current value increases dramatically when you reduce the thickness of the crystal. The effect is observed only in doped lithium niobate crystals and has a maximum for concentrations of impurities of iron around 0,2 weight. %. This paper proposed thermal model of the investigated phenomena resulting from field contact potential difference on the borders of section of metal-ferroelectric material. The model assumes that the electrochemical oxidative reaction occurs in the area of contact of metal-ferroelectric, which leads to the appearance of electrochemical potential. The results obtained can be used to develop radiation receivers, as well as in the interpretation of experimental results on studying the properties of sandwiched metal-ferroelectric-metal structure.

Keywords: thermovoltaic effect, lithium niobate, sandwiched metal – ferroelectric – metal structure

Твердотельные электрохимические источники ЭДС являются наиболее востребованными источниками энергии для микроэлектронной промышленности. В связи с этим интерес исследователей направлен на поиск новых более эффективных механизмов и способов генерации электрической энергии. В работе [8] описан термовольтаический эффект, заключающийся в возникновении электрического напряжения между противоположными гранями полупроводникового образца сульфида самария SmS при его нагреве до 400–500 К. Эффект проявлялся при наличии градиента концентрации донорной примеси, направленного в направлении расположения этих граней. Электрическое напряжение возникало при отсутствии градиента температуры вдоль направления расположения электродов на образце при нагреве, и поэтому не может быть объяснено классическим термоэлектрическим эффектом

Зеебека. Известен целый ряд таких неравновесных явлений в сегнетоэлектриках, которые не имеют однозначного теоретического описания. В частности, авторы [7] привлекают микроскопические механизмы существования неравновесных токов в сегнетоэлектриках, которые могут существовать долговременно. В работах [1, 2, 6, 9] описана термостимулированная ЭДС, возникающая только в высоколегированном железом кристалле ниобата лития с напыленными электродами из пары различных металлов. Знак термоЭДС определяется положением электродов, нанесенных напылением в вакууме на противоположные грани кристалла, и не зависит от ориентации кристаллографических осей образца относительно электродов.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования термостимулированных токов в тонкослойной структуре металл – ниобат лития – металл.

В отличие от классического пирозлектрического эффекта, величина наблюдаемого термоотклика пропорциональна увеличению температуры кристалла и не зависит от скорости ее изменения. Формула для термоиндуцированного напряжения на сопротивлении нагрузки R_n выглядит в общем случае как

$$U_n = \gamma S R_n \frac{dT}{dt} + U_{n0} + P_{el} S R_n \Delta T \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где S – площадь поверхности кристалла, покрытой нанесенным электродом; $P_{el} = (R_n S)^{-1} \Delta U_n / \Delta T$ – коэффициент, характеризующий величину термоЭДС в режиме измерения U_n (А/К×см²); ΔU_n – изменение напряжения на R_n при изменении температуры образца на ΔT ; ΔT – разность начальной и конечной температур образца; U_{n0} – первоначальное напряжение при T_0 (T_0^0 – начальная температура кристалла); τ – время релаксации термоотклика; γ – пирозлектрический коэффициент; t – время. Первый член в (1) соответствует классическому пирозэффекту, а второй описывает собственно неравновесный термовольтаический эффект, значительно выделяющийся из общего сигнала благодаря большому времени релаксации ($\tau \geq 105$ с). Изучение эффекта проводилось с помощью медленной модуляции температуры кристалла в условиях термостата, термоЭДС фиксировалась в том числе в стационарных условиях.

В экспериментах использовались беспримесные и легированные железом кри-

сталлы НЛ с толщиной от 0,1 до 2 мм и площадью от 1 мм² до 3 см². Металлические электроды наносились напылением в вакууме (толщиной от 0,1 до 1 мкм).

Были исследованы образцы с различными парами электродов: алюминий (Al) – хром (Cr), индий (In) – хром (Cr), алюминий (Al) – аквадак (С), алюминий (Al) – медь (Cu), серебро (Ag) – алюминий (Al). Исходя из требований экономичности, износоустойчивости и максимально наблюдаемой величины термоотклика в основном использовались пары электродов: алюминий (Al) – хром (Cr), медь (Cu) – алюминий (Al).

Специальные измерения показали, что эффект термоотклика имеет примерно одинаковую величину в кристаллах как Y -, так и Z -срезов. Поскольку в установке применялись достаточно большие скорости нагрева [около 0,1 град. в с], то для кристаллов Z -среза пироток достигал значительной величины. Поэтому основные измерения проводились для кристаллов НЛ Y -среза, где можно наблюдать термоотклик в чистом виде. Однако полностью избавиться от пирозэффекта не удастся – даже для образцов Y -среза характерная зависимость напряжения R_n от t обнаруживает начальный выброс (в момент включения нагрева). Выброс, по-видимому, связан с неточным срезом кристалла, а также блочной структурой кристалла и, следовательно, является компонентой пиротока. Произведенные оценки дают величину отклонения от чистого Y -среза в 1–3°, что вполне реально.

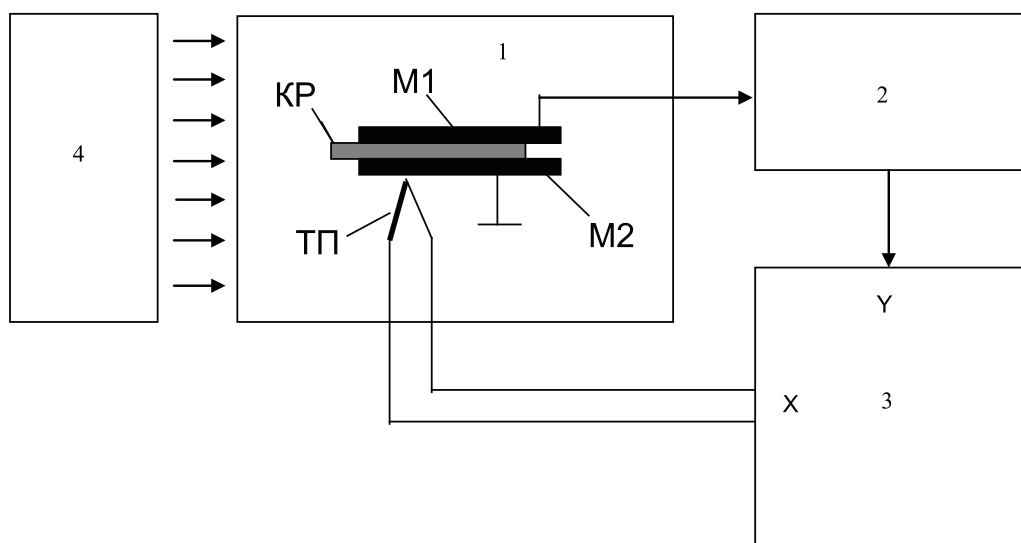


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки:
1 – кристаллодержатель (КР – кристалл; M1, M2 – напыленные электроды из разных металлов; ТП – термопара); 2 – усилитель постоянного тока У5 – 9;
3 – графопостроитель Н 306; 4 – электрическая печь

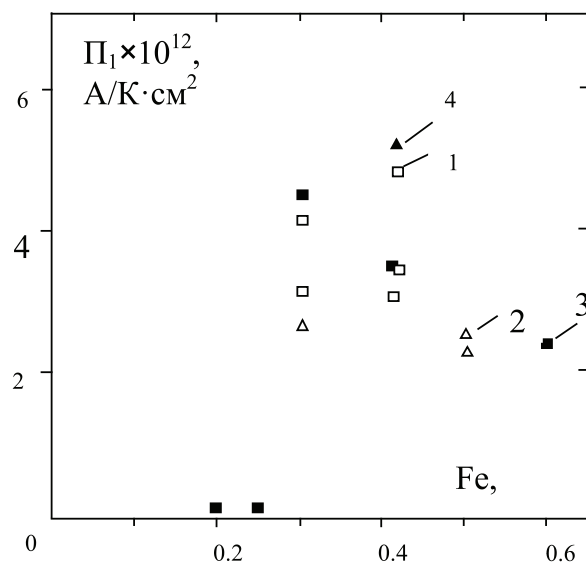


Рис. 2. Зависимость коэффициента Π_1 от концентрации примеси железа в кристалле НЛ для разных срезов и материалов контактов:
1 – Al–Cr, Z-срез; 2 – In–Cr, Z-срез; 3 – Al–Cr, Y-срез; 4 – In–Cr, Y-срез

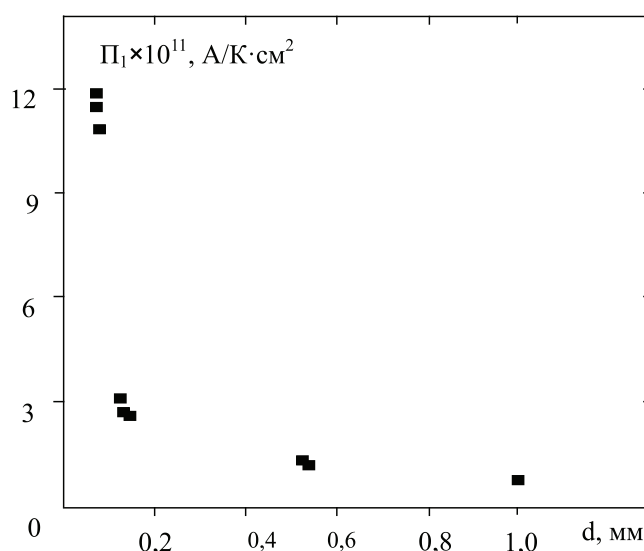


Рис. 3. Зависимость коэффициента Π_1 от толщины кристалла:
 $S = 5 \text{ мм}^2$; 0,3 вес. % Fe; Al – Cr

Для изучения зависимости величины термоотклика от концентрации примеси использовались кристаллы НЛ с одинаковыми площадью и толщиной [$S = 0,5 \text{ см}^2$, $d = 1 \text{ мм}$]. Концентрация железа варьировалась в пределах от $1,3 \cdot 10^{-2}$ до 0,7 вес. %.

Результаты представлены на рис. 2. Для концентрации примеси менее 0,25 вес. % эффект термоотклика не наблюдается.

Начиная с концентрации примеси 0,25 вес. %, коэффициент Π_1 резко возрастает и достигает максимума

($\Pi_1^{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ А/см}^2\text{К}$) при концентрации 0,3–0,4 вес. % Fe.

На этой же установке исследовалась зависимость величины коэффициента Π_1 от геометрии образца. Были получены следующие результаты: величина Π_1 резко возрастает с уменьшением толщины кристалла (рис. 3), Π_1 нелинейно зависит от площади образца (рис. 4).

При детальном изучении термоотклика было обнаружено, что Π_1 не является константой, а зависит от температуры образца, т.е. $\Pi_1 = \Pi_1(\Delta T) = J \cdot R_{\text{н}}$ (рис. 5).

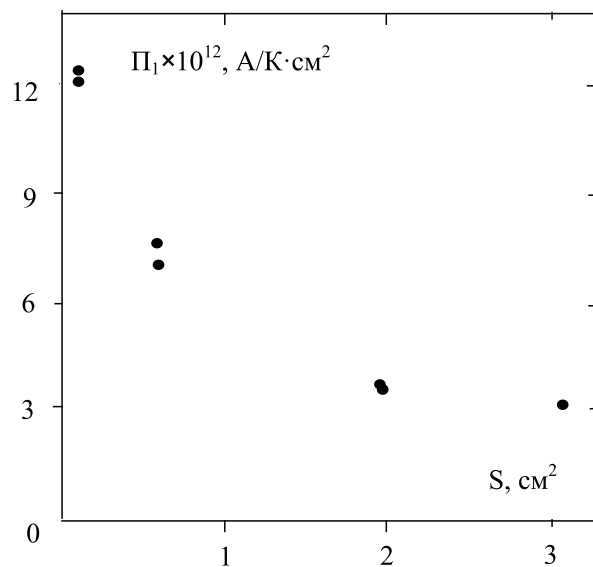


Рис. 4. Зависимость коэффициента Π_1 от площади кристалла (толщина кристаллов $d = 1$ мм; 0,3 вес. % Fe, электроды In–Cr; Z-срез, $\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

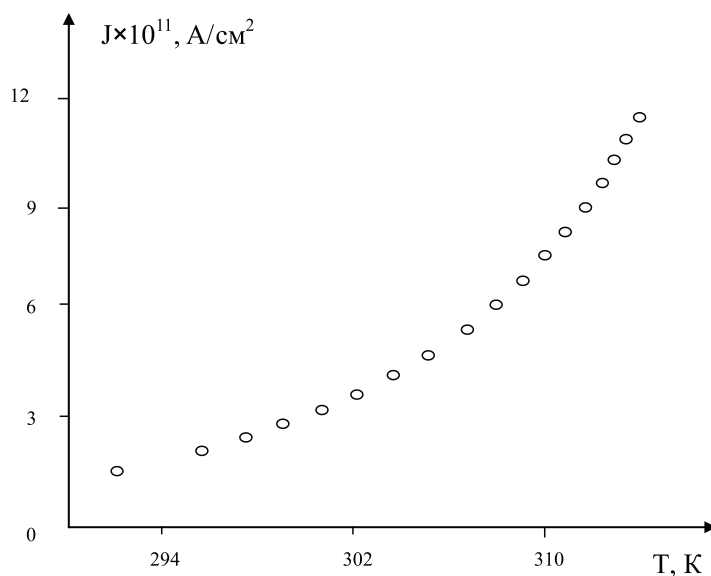


Рис. 5. Зависимость плотности тока от температуры кристалла (LiNbO_3 ; Fe – 0,43 вес. %, $10 \times 5 \times 1$ мм³; Y-срез; Al–Cr)

Измерения показали, что термовольтаический эффект имеет примерно одинаковую величину в кристаллах как Y-, так и Z-срезов. Поскольку в установке применялись достаточно большие скорости нагрева (около 0,1 K/c), то для кристаллов полярного Z-среза пироток достигал значительной величины. Поэтому основные измерения проводились для кристаллов ниобата лития Y-среза, где можно наблюдать термоотклик в чистом виде.

Металлические электроды наносились напылением в вакууме (толщиной от 0,1 до 1 мкм). Были исследованы образцы с различными парами электродов: алюминий – хром, индий – хром, алюминий – медь, серебро – алюминий.

Для изучения зависимости величины термоЭДС от концентрации примеси использовались кристаллы ниобата лития с одинаковыми площадью и толщиной ($S = 0,5$ см², $d = 1$ мм). Концентрация

железа варьировалась в пределах от $1,3 \cdot 10^{-2}$ до 0,6 вес.%. Результаты представлены на рис. 1. Для концентрации примеси менее 0,25 вес.% термовольтаический эффект не наблюдается. Начиная с концентрации примеси 0,25 вес.%, коэффициент P_{el} резко возрастает и достигает максимума ($P_{el} = 5 \cdot 10^{-12}$ А/см²·К) при концентрации 0,3–0,4 вес.% Fe. Таким образом, из результатов исследования следует, что в тонкослойной системе металл – сегнетоэлектрик – металл термовольтаический отклик значительно возрастает при уменьшении толщины кристалла, что позволяет говорить о приконтактном механизме эффекта (связанном, например, с диффузией электронного металла в кристалл).

Известные контактные явления в сэндвичных структурах с сегнетоэлектриками не объясняют наблюдаемые квазистационарные токи [4, 5]. Наличие начального напряжения U_{n0} на образце позволяет говорить о неравновесной природе термостимулированного тока. При исследовании зависимости величины коэффициента P_{el} от геометрии образца было выявлено, что величина P_{el} резко возрастает с уменьшением толщины кристалла (рис. 2).

В данной работе предложена термохимическая модель исследуемого явления, обусловленного полем контактной разности потенциалов на границах раздела металл – сегнетоэлектрик. Предполагается, что появление тока вызвано появлением разности потенциалов в области контакта электрод – кристалл. В случае одинаковых материалов электродов контактные разности потенциалов равны и противоположно направлены. Тогда результирующая ЭДС равна нулю.

В аналогичном эксперименте из-за высоких электрических полей [более 10^3 В/см] наблюдалась окраска центров, подтверждающая наличие электрохимических реакций в кристаллах. Модель предполагает, что электрохимическая окислительная реакция

происходит в области контакта металл – сегнетоэлектрик, что приводит к появлению электрохимического потенциала.

Полученные результаты можно использовать для разработки приемников излучения [3–5], а также при интерпретации экспериментальных результатов по изучению свойств сэндвичных пироэлектрических структур [1, 2, 6, 9, 10].

Список литературы

1. Здоровцев Г.Г. Термостимулированная ЭДС в сэндвичной структуре металл – ниобат лития – металл / Г.Г. Здоровцев, В.И. Иванов, Н.В. Марченков // Информатика и системы управления. – 2005. – № 1 (09). – С. 55–60.
2. Здоровцев Г.Г. Термоэлектрические свойства несимметричной сэндвичной структуры металл-ниобат лития-металл / Г.Г. Здоровцев, В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 2. – С. 102–105.
3. Здоровцев Г.Г. Характеристики приемника излучения на основе структуры металл-сегнетоэлектрик-металл / Г.Г. Здоровцев, В.И. Иванов, С.В. Климентьев, В.В. Криштоп // Известия ВУЗов. Приборостроение. – 2006. – Т. 49. – № 8. – С. 45–46.
4. Иванов В.И. Использование динамического пироэффекта в термовольтаическом приемнике излучения / В.И. Иванов, С.В. Климентьев, В.В. Корчевский // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2010. – № 2 (17). – С. 13–18.
5. Иванов В.И. Тепловые приемники излучения на основе тонкослойных структур металл – сегнетоэлектрик – металл: монография / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2008. – 80 с.
6. Иванов В.И. Термостимулированные токи в несимметричной сэндвичной структуре металл – сегнетоэлектрик – металл: монография / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2007. – 67 с.
7. Иванов В.И. Термоэдс в легированных кристаллах ниобата лития с электродами из различных металлов / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2001. – № 1. – С. 96–97.
8. Казанин М.М. Термовольтаический эффект в поликристаллическом SmS / М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев // ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – В. 21. – С. 16–18.
9. Канаев И.Ф. Аномально сильное влияние электродов на фотогальванический ток в кристаллах LiNbO₃ / И.Ф. Канаев, В.К. Малиновский // Автотометрия. – 1995. – № 5. – С. 3–9.
10. Ivanov V.I. Thermo-emf in doped lithium niobate crystals with electrodes made of different metals / V.I. Ivanov, Yu.M. Karpets, S.V. Kliment'ev // Russian Physics Journal. – 2001. – Vol. 44. – № 1. – P. 119–121.