

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. И. Федоров, И. Я. Давыдов, Исследование термоэлектрических свойств окислов ванадия, висмута и сурьмы в интервале температур 500–1500 К, *ТВТ*, 1978, том 16, выпуск 4, 765–772

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.238.202.29

10 ноября 2024 г., 18:56:24



УДК 537.323

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКИСЛОВ ВАНАДИЯ, ВИСМУТА И СУРЬМЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 500—1500 К

*Федоров В. И., Давыдов И. Я.*

Измерены теплопроводность, электропроводность и термо-э.д.с. пятиокиси ванадия, трехокисей висмута и сурьмы в интервале температур 500—1500 К, включающем твердую и жидкую фазы. Погрешности измерения теплопроводности  $\pm 6\%$ , электропроводности  $\pm 2,8\%$ , термо-э.д.с.  $\pm 2,9\%$ . Анализ термоэлектрических свойств показал, что исследованные окислы являются полупроводниками как в твердом, так и в жидком состояниях. По мере перехода от окиси ванадия к окислу сурьмы повышается вклад ионного переноса. Теплопроводность во всех расплавах имеет преимущественно молекулярный характер, а ее растущая температурная зависимость может быть объяснена прогрессирующей по мере роста температуры диссоциацией расплавов.

Среди бинарных полупроводниковых соединений важное место занимают соединения металлов с кислородом. Многие окислы даже при умеренных температурах обладают электронной или дырочной проводимостью и широко используются в выпрямителях, терморезисторах, переключающих устройствах и т. д. Несмотря на широкое распространение, их термоэлектрические свойства изучены слабо, особенно в жидкой фазе, что вызвано высокой химической агрессивностью и высоким давлением паров. В работах, посвященных исследованию теплофизических, электрических, оптических и других свойств, как правило, анализируется поведение какого-либо одного параметра, а для интерпретации полученных данных привлекаются результаты других исследований, выполненных в неидентичных условиях и на веществах, порой существенно отличающихся по чистоте и технологии их производства. Однако известно, что окислы относятся к амфотерным полупроводникам с механизмом проводимости, зависящим от степени «замороженности» дефектов, определяемой фазовыми превращениями, термической историей и т. п., что серьезно затрудняет физический анализ данных. Отсюда понятна важность совместных измерений наиболее важных термоэлектрических параметров, к которым относятся теплопроводность, электропроводность и термо-э.д.с..

Данная работа посвящена комплексному исследованию термоэлектрических свойств  $\lambda$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$  пятиокиси ванадия, триоксида висмута и триоксида сурьмы в интервале температур 500—1500 К. Высокотемпературная установка с оригинальной измерительной ячейкой из керамики ГМ (99,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,3\% \text{MgO}$ ) позволила провести совместное измерение этих параметров за время одного опыта на одном образце [1]. Теплопроводность измерялась абсолютным стационарным методом с погрешностью  $\pm 6\%$ , электропроводность — четырехзондовым методом на постоянном токе с погрешностью  $\pm 1\%$  и электродным методом на переменном токе частотой 1 кГц с погрешностью  $\pm 2,8\%$ , термо-э.д.с. — дифференциальным методом с погрешностью  $\pm 2,9\%$ . Предварительные измерения теплопроводности, электропроводности и термо-э.д.с. селена и теллура — веществ, резко раз-

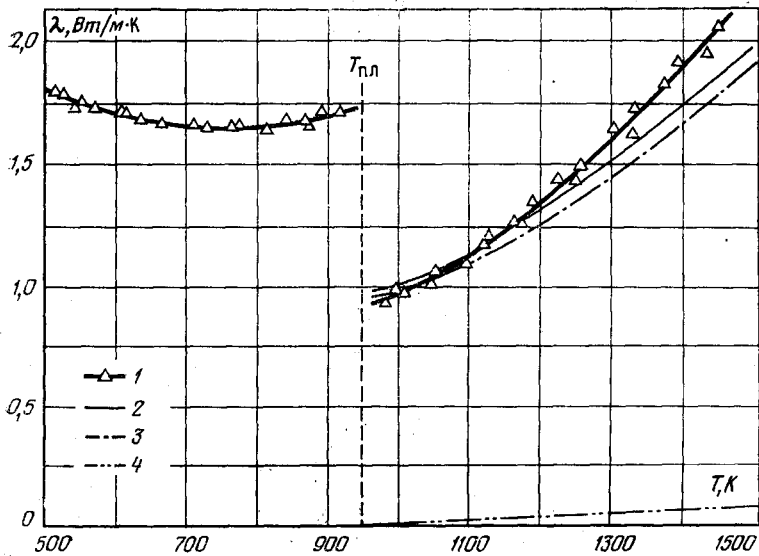


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности  $V_2O_5$ : 1 —  $\lambda_{\text{эксп}}$ ; 2 —  $\lambda_{\text{расч}}$ ; 3 —  $\lambda_{\text{мод}}$ ; 4 —  $\lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{бл}}$

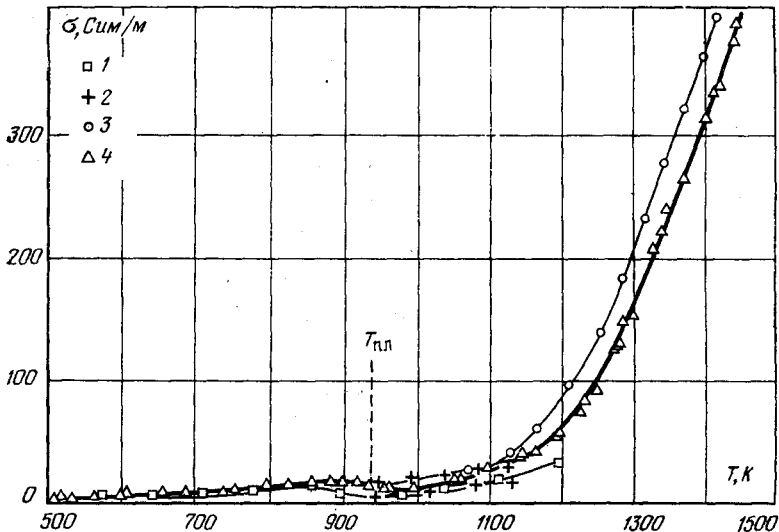


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности  $V_2O_5$ : 1 — Золян, Регель; 2 — Allersma, Hakim, Kennedy, Mackenzie; 3 — Пастухов, Есин, Ватолин; 4 — данная работа

личающихся по своим термоэлектрическим свойствам и достаточно хорошо исследованных в твердой и жидкой фазах, — показали хорошее согласование полученных результатов с наиболее надежными литературными данными и подтвердили широкие возможности разработанной установки. Измерения термоэлектрических свойств исследованных окислов проведены на образцах марки «ЧДА» ( $V_2O_5$ ) и «Ч» ( $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ).

На рис. 1–3 представлены результаты измерений термоэлектрических свойств пятиоксида ванадия. Для сравнения на рисунках нанесены известные из литературы данные. Различия в данных по электропроводности и термо-э.д.с. работ [2–4], и наших, по-видимому, связаны с различием условий проведения опытов. Результаты [2] (кривая 1) и наши данные получены в атмосфере аргона, все остальные исследования выполнены на

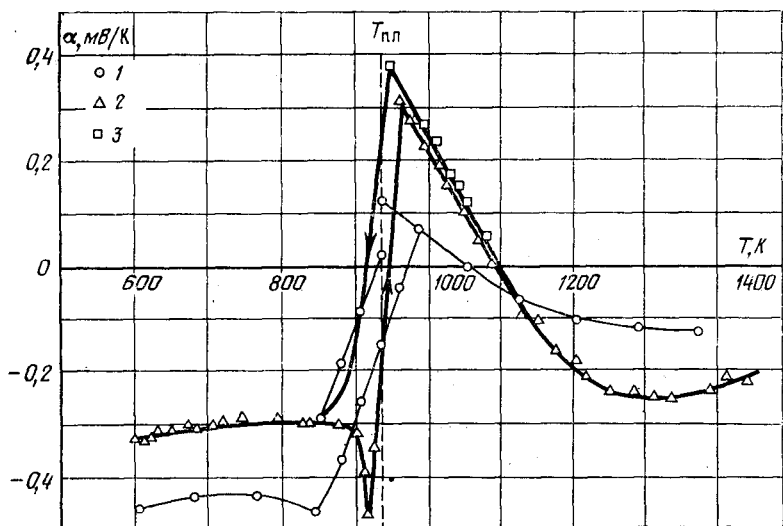


Рис. 3. Температурная зависимость термо-э.д.с.  $V_2O_5$ : 1 – Золян, Регель; 2, 3 – данная работа; 2 – режим нагрева; 3 – режим охлаждения

воздухе. В работе [4] термогравиметрическим анализом установлена термическая диссоциация  $V_2O_5$ , растущая с температурой по экспоненциальному закону. Отсюда следует ожидать влияния атмосферы на результаты измерений. Помимо этого, расхождение результатов разных исследователей может быть обусловлено чистой несовершенством установок (измерения, как правило, проводились в тиглях с малыми постоянными приборов, а конструкция электродов не исключала изменение этих постоянных в процессе опыта).

Согласование опытных данных по электропроводности, полученных на постоянном и переменном токе, а также результаты работы [3], свидетельствуют об отсутствии поляризации пятиоксида ванадия. Температурная зависимость электропроводности характерна для веществ с преимущественно полупроводниковой проводимостью как в твердом, так и в жидком состоянии. Оценка энергии активации электропроводности в области предплавления дала величину  $\Delta E_{\text{тв}} = 0,98$  эВ, а в жидком состоянии  $\Delta E_{\text{ж}} = 1,35$  эВ.

Одновременный рост электропроводности и увеличение энергии активации, которая для твердых полупроводников отождествляется с шириной запрещенной зоны, не находят объяснения в рамках обычной зонной теории, развитой для твердых полупроводников. Рост неупорядоченности структуры по мере роста температуры приводит к ослаблению связей и появлению локализованных состояний как в пределах разрешенных зон, так и в пределах запрещенной зоны. При этом происходит частичная диссоциация соединений, что способствует росту электронной электропроводности. Электроперенос в таких полупроводниках происходит обычным зонным путем и термоактивированными прыжками электронов по локализованным состояниям. Как видно из температурных зависимостей электропроводности и термо-э.д.с. пятиоксида ванадия, электропроводность при плавлении не испытывает скачка, что свидетельствует не только о близости структур жидкой и твердой фаз, но и о сохранении зонной энергетической структуры полупроводника по крайней мере в области, близкой к  $T_{\text{пл}}$ . Разделение зонного и прыжкового вкладов в полную проводимость путем экстраполяции зависимости зонного переноса заряда на область

жидкого состояния по формуле [5]

$$\sigma_{зон} = \sigma_{зон}^{пл} \exp \left[ \frac{\Delta E_{зон}}{2kT \left( 1 - \frac{T_{пл}}{T} \right)^{-1}} \right] \quad (1)$$

показало (см. таблицу), что в интервале температур от  $T_{пл}$  до 1100 К доминирует зонная электропроводность; при 1200 К начинает сказываться прыжковая проводимость, вклад которой после 1300 К становится значительным, причем термоактивированные перескоки электронов по локализованным состояниям могут иметь подвижность, возрастающую с ростом температуры.

T, К	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\sigma_{зон}$ , Сим/м	15,1	27,8	47,6	67,7	92	120
$\sigma_{пр}$ , Сим/м	—	—	14,3	85,3	218	383

В области температур от  $T_{пл}$  до 1100 К  $V_2O_5$  — дырочный полупроводник, что является следствием разности подвижностей дырок и электронов. Прогрессирующая с ростом температуры диссоциация расплава и возрастающая при этом локализация электронов приводят к тому, что происходит перераспределение концентраций электронов и дырок и, как следствие, переход к преимущественно электронной проводимости.

Результаты расчета  $\sigma$  по теории поляронов малого радиуса [6], удовлетворительно согласуются с нашими экспериментальными данными.

Оценка электронной теплопроводности по соотношению Видемана — Франца для невырожденных носителей тока в твердой  $V_2O_5$  показала, что ее вклад несуществен. Фононная теплопроводность в твердой фазе в области предплавления рассчитывалась по формуле Кейеса [7] при  $B_r = 0,1$ . Удовлетворительное согласие опытных данных с результатами расчета свидетельствует в пользу предположения о преимущественно ковалентном характере связи в кристаллической пятиокиси ванадия. Температурная зависимость фононной теплопроводности в исследованной области значительно слабее, чем по закону Эйнена.

При переходе в жидкое состояние теплопроводность  $V_2O_5$  уменьшается скачком, а в жидкой фазе растет с температурой. Оценка электронной и биполярной составляющих теплопроводности в жидкой пятиокиси ванадия показала, что их вклад мал и не может определять заметный рост теплопроводности. Для оценки молекулярной теплопроводности применена модель непосредственного молекулярного обмена энергией. Расчет проведен по формуле Тернбалла, требующей минимального количества необходимой информации [8].

$$\lambda_{мол} = A \left[ \frac{T_{пл}}{\frac{M}{n} \left( \frac{V_r}{n} \right)^{1/3}} \right]^{1/2} \quad (2)$$

Хотя эта формула была предложена для определения молекулярной теплопроводности в расплавах ионных соединений при  $T \approx T_{пл}$ , мы попытались расширить ее на область вдали от температуры плавления. В качестве переменного параметра, учитывающего температурную зависимость теплопроводности выбран параметр  $n$ , характеризующий число отдельных ионов в расплаве на исходную молекулу соединения. Расчет молекулярной теплопроводности проведен в предположении, что при  $T_{пл}$  число отдельных частиц в расплаве равно четырем (это могут быть комплексные ионы низших окислов ванадия), а при 1500 К  $n=7$  (либо полное терми-

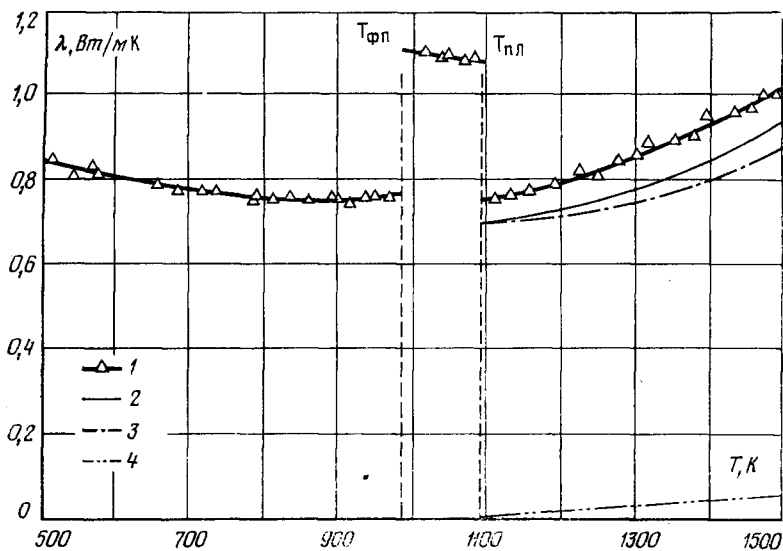


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 1 —  $\lambda_{\text{эксп}}$ ; 2 —  $\lambda_{\text{расч}}$ ; 3 —  $\lambda_{\text{мол}}$ ; 4 —  $\lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{бп}}$

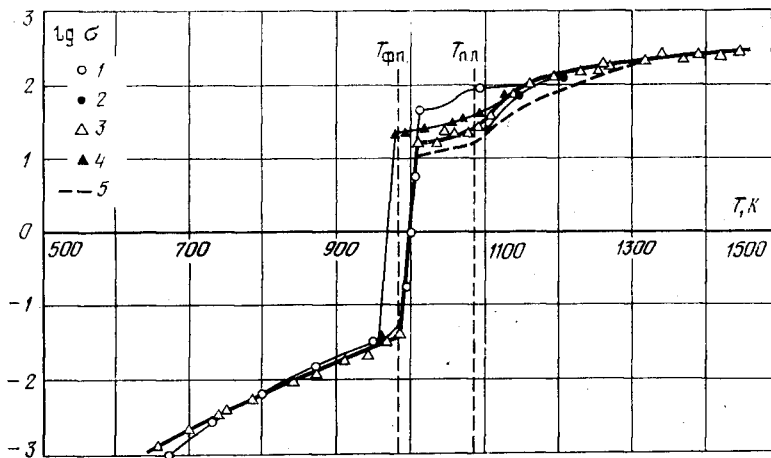


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 1 — Золян, Регель; 2 — Van Arkel; 3, 4, 5 — данная работа; 3 — режим нагрева; 4 — режим охлаждения; 5 — на постоянном токе

ческое разложение соединения, либо образование автокомплексов). Полученная температурная зависимость молекулярной теплопроводности вполне удовлетворительно описывает опытные данные. При высоких температурах наблюдается слабое влияние электронной и биполярной составляющих теплопроводности.

На рис. 4–6 представлены опытные данные по теплопроводности, электропроводности и термо-э.д.с. триоксида висмута. На этих же рисунках показаны имеющиеся опытные данные других исследователей [3]. Измерения  $\sigma$  на постоянном и переменном токе показали, что уже в твердой фазе в области предплавления происходит частичная поляризация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , несколько усиливающаяся в жидком состоянии, что свидетельствует о возможности ионной проводимости. Энергия активации электропроводности по нашим данным в области предплавления составила  $\Delta E_{\text{тв}} = 0,9$  эВ, а в жидкой фазе  $\Delta E_{\text{ж}} = 1,65$  эВ. Резкий скачок электропроводности в твердом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  отвечает структурному переходу из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу. Из температур-

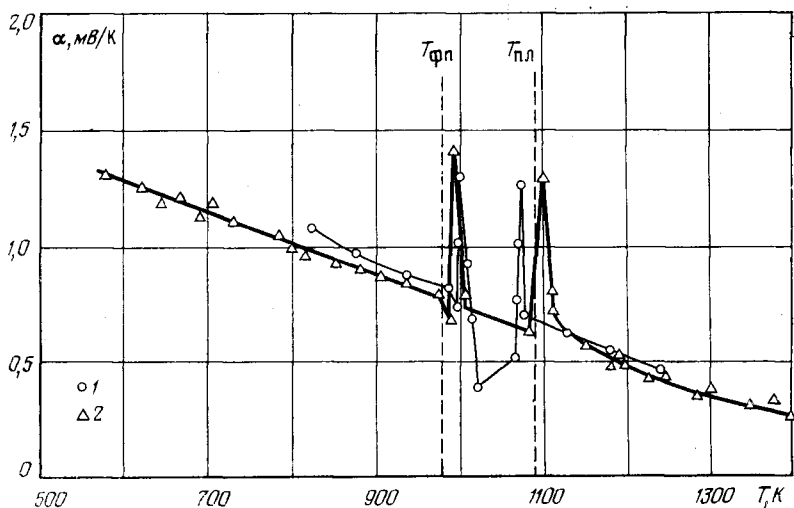


Рис. 6. Температурная зависимость термо-э.д.с.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 1 – Золян, Регель; 2 – данная работа

ной зависимости термо-э.д.с. видно, что в твердом и жидком состояниях в исследованном интервале температур  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  остается дырочным полупроводником.

Фоновая теплопроводность в твердом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в области предплавления, рассчитанная по формуле Кейеса при  $B_T=0,1$  удовлетворительно согласуется с опытными результатами и подтверждает предположение о преимущественно ковалентном характере химической связи в твердом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Температурная зависимость теплопроводности в твердой фазе аналогична температурной зависимости теплопроводности пятиоксида ванадия. Расчет составляющих теплопроводности в жидком  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  по схеме, использованной для  $\text{V}_2\text{O}_5$ , показал удовлетворительное согласование с опытными данными. При оценке молекулярной теплопроводности предполагалось наличие четырех ионов после плавления, а при 1500 К – пяти ионов.

На рис. 7–9 представлены опытные данные по термоэлектрическим свойствам триоксида сурьмы. Нам не удалось найти в литературе сведений о  $\lambda$ ,  $\sigma$  и  $\alpha$ , поэтому не проведено сравнения наших данных с литературными. Измерения электропроводности на постоянном и переменном токе говорят о существенной поляризации расплава (по крайней мере до 1150 К). Отсутствие надежных методов разделения электронного и ионного вкладов не позволяет однозначно интерпретировать механизм проводимости в жидком  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , но, исходя из температурной зависимости  $\sigma$ , можно отметить характерные черты ионного проводника до 1150 К. Выше 1150 К, вероятно, становится заметной электронная проводимость. Низкий уровень термо-э.д.с. также свидетельствует в пользу преимущественно ионной проводимости триоксида сурьмы.

Оценка фоновой теплопроводности твердого  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в области предплавления по формуле Кейеса дала согласие с опытными данными при  $B_T=0,024$ , величине, характерной для веществ с преимущественно ионным характером химической связи. Температурная зависимость теплопроводности твердого  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  не подчиняется закону Эйкена, а значительно слабее. Сравнение молекулярной теплопроводности жидкого триоксида сурьмы, рассчитанной по формуле (2) при  $n_{\text{пл}}=4$  и  $n_{1500\text{ К}}=5$ , с опытными данными, показало, что при высоких температурах проявляется избыточная теплопроводность, которая изменяется с температурой по закону  $T^3$ , что, учитывая низкий уровень проводимости  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , может быть объяснено

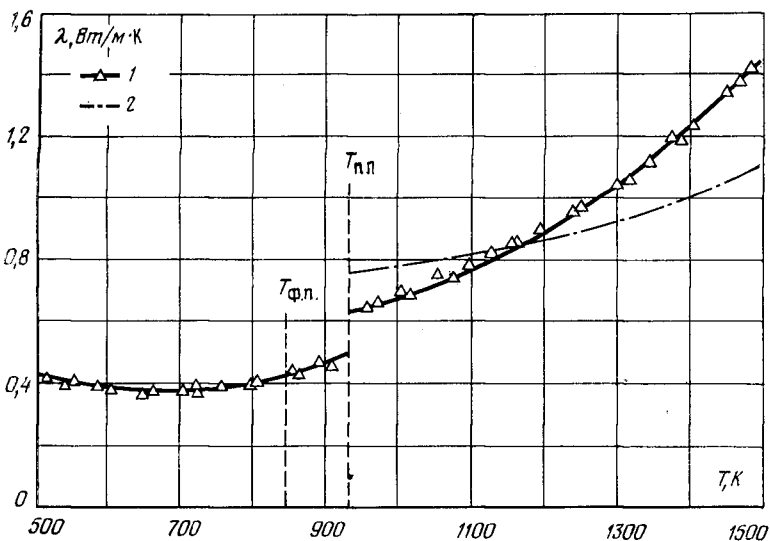


Рис. 7. Температурная зависимость теплопроводности  $Sb_2O_3$ : 1 —  $\lambda_{эксп}$ ; 2 —  $\lambda_{молт}$

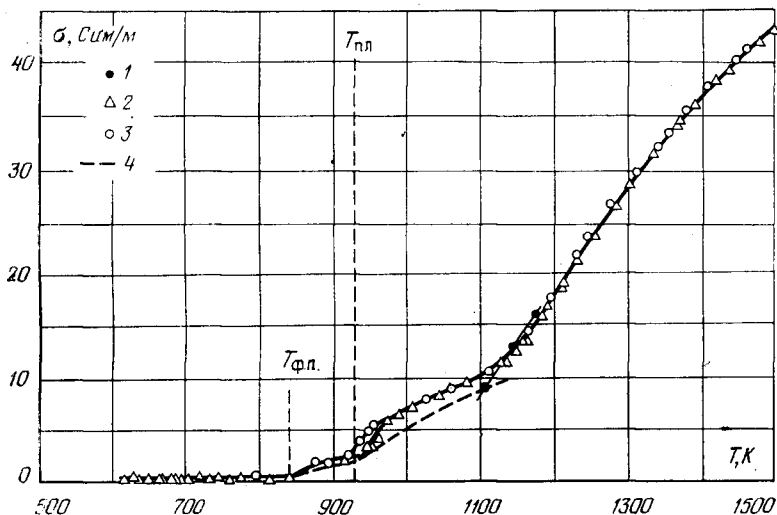


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности  $Sb_2O_3$ : 1 — Van Arkel; 2, 3, 4 — данная работа: 2 — режим нагрева; 3 — режим охлаждения; 4 — на постоянном токе

вкладом фотонной теплопроводности. Отсутствие данных об оптических свойствах не позволяет количественно оценить величину этого вклада.

Как следует из проведенного анализа термоэлектрических свойств, расплавленные окислы ванадия, висмута и сурьмы обладают полупроводниковыми свойствами как в твердом, так и в жидком состояниях. Анализ температурных зависимостей  $\sigma$  и  $\alpha$  показывает, что в расплавленном состоянии они являются полупроводниками с энергией активации электропроводности меньше 1,65 эВ. Абсолютные величины  $\sigma$  и  $\lambda$  при  $T_{пл}$  и незначительность электронного теплопереноса позволяют отнести эти окислы к группе  $E$ -проводящих расплавов [9]. Величины  $\lambda$ ,  $\sigma$  и  $\alpha$  уменьшаются по мере перехода от пентаоксида ванадия к триоксиду сурьмы, а вклад ионной проводимости при этом увеличивается.

Проведенный анализ механизмов переноса тепла в твердом состоянии показал, что перенос осуществляется посредством фононов, а закон Эйке-



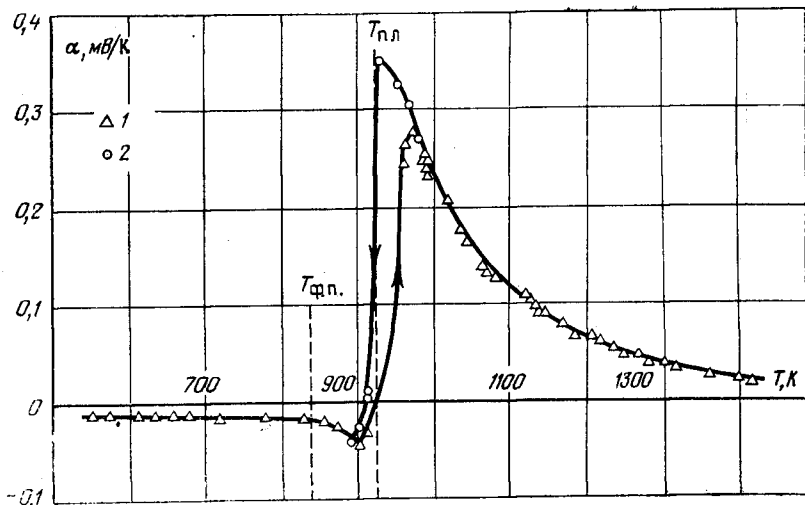


Рис. 9. Температурная зависимость термо-э.д.с.; 1 — режим нагрева; 2 — режим охлаждения

на в исследованном интервале температур не выполняется. Из анализа механизмов переноса тепла в жидком состоянии следует, что основной вклад в теплоперенос вносит молекулярная теплопроводность. В области, близкой к температуре плавления, эта составляющая является определяющей для всех исследованных веществ. Растущую температурную зависимость молекулярной теплопроводности, по-видимому, можно объяснить увеличением частоты актов непосредственного энергетического обмена, обусловленную прогрессирующей по мере роста температуры термической диссоциацией соединений. Безусловно, используемая модель диссоциирующего расплава для оценки молекулярной теплопроводности груба, но она качественно отражает механизм переноса тепла и хорошо описывает температурную зависимость коэффициента теплопроводности исследованных расплавов, полученную в эксперименте.

Московский энергетический институт

Поступила в редакцию  
9 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Федоров, И. Я. Давыдов. Труды МЭИ, вып. 234, 1975.
2. T. Allersma, R. Hakim, T. N. Kennedy et al. J. Chem. Phys., 46, 154, 1967.
3. Т. С. Золян, А. Р. Регель. ФТТ, 6, 5, 1520, 1964.
4. Э. А. Пастухов, О. А. Есин, Н. А. Ваголин. Неорганические материалы, 43, 3162, 1969.
5. В. И. Федоров. ТВТ, 10, 2, 290, 1972.
6. Э. А. Пастухов, В. Л. Лусин, Н. А. Ваголин. Тр. V Междунар. конф. по жидким и аморфным полупроводникам. Л., 1975, кн. 2, стр. 397.
7. Дж. Драбл., Г. Голдсמיד. Теплопроводность полупроводников. ИЛ, 1963.
8. A. G. Turnbull. J. Austral. Appl. Sci., 12, 324, 1961.
9. В. И. Федоров. В сб. Вопросы тепло- и массообмена в энергомашиностроении в химической технологии. М., 1975, стр. 148.