

PACS numbers: 62.25.-g, 72.15.Jf, 73.63.Bd, 81.05.Rm, 81.07.Lk, 81.07.Wx, 85.85.+j

Термоелектрична добротність нікелевого порошку

В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна

Термоелектрична добротність (ТД) нікелевого порошку при температурах 293–333 К $Z_{\Pi} = 1,2Z_{\Phi} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. ТД нікелевих фольг $Z_{\Phi} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Після адсорбції 2% об. $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (50% об.) нікелевим порошком $Z_{\Pi} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $Z_{\Pi}/Z_{\Phi} = 7,2$, а абсолютна термоерс $E_a = -10 \text{ мкВ/К}$ зростає до $E_a = -27,6 \text{ мкВ/К}$. ТД і E_a збільшуються завдяки тунелюванню електронів крізь проміжки між частинками порошку.

Thermoelectric quality (TQ) factor of Nickel powder at 293–333 K is $Z_{\Pi} = 1.2Z_{\Phi} = 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. The TQ of Ni foils is $Z_{\Phi} = 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. After adsorption of 2 vol.% of $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (50 vol.%) by Ni-powder $Z_{\Pi} = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $Z_{\Pi}/Z_{\Phi} = 7.2$, and the absolute thermoelectric power $E_a = -10 \text{ V/K}$ arises to $E_a = -27.6 \text{ V/K}$. The TQ and E_a arise owing to the tunnelling of electrons across gaps between particles of powder.

Термоелектрическая добротность (ТД) никелевого порошка при температурах 293–333 К $Z_{\Pi} = 1,2Z_{\Phi} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. ТД никелевых фольг $Z_{\Phi} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. После адсорбции 2% об. $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (50% об.) никелевым порошком $Z_{\Pi} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $Z_{\Pi}/Z_{\Phi} = 7,2$, а абсолютная термоерс $E_a = -10 \text{ мкВ/К}$ растёт до $E_a = -27,6 \text{ мкВ/К}$. ТД и E_a увеличиваются благодаря тунелированию электронов сквозь зазоры между частицами порошка.

Ключові слова: термоелектрична сила, термоелектрична добротність, нікель, порошок, адсорбція.

(Отримано 20 листопада 2010 р.)

1. ВСТУП

Термоерс електропровідників з нікелю та його сплавів добре вивчено. Нікель є основою алюмелю [1]. Невідомі дослідження термоерс неспеченого (насищеного) порошку з нікелю та його термоелектричних

стопів.

Термоелектрична добротність (якість) матеріалу

$$Z = \frac{E_a^2}{k\rho}, \quad (1)$$

де ρ , E_a , k — питомий опір, абсолютна (відносно олива) термоерс та коефіцієнт теплопровідності відповідно.

В насипних порошках — мале k , бо фонони слабо поширюються від одної частинки порошку до сусідньої через проміжок між ними. Тому теплопереніс здійснюється електронами. Опір ρ може суттєво не зрости в порошках (особливо нанорозмірних), бо електрони (дірки) здатні тунелювати через проміжок. За рахунок цих двох факторів можна збільшити Z [2]. Проте невідомо, як зміниться E_a при заміні робочої гілки термопари з фолії, наприклад, на гілку з насипного порошку. Тому й прогноза величини Z для порошків неоднозначна.

Мета роботи — дослідження термоерс термопари Ni (моноліт)–Ni (порошок) при дії на порошкову гілку механічних коливань, магнетного поля, деформацій тощо.

Термопара Ni–Ni є модельною для оцінки Z при заміні робочої гілки з фолії на гілку з насипного порошку.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Деталі методики вимірювання термоерс містяться в [3]. Схему термопари, робоча гілка якої 2–4 виготовлена з насипного порошку 3, а еталонна — з нікелевої фолії 1, наведено на рис. 1.

Порошок 3 засипано в пластмасову рурку 2, довжиною 18 мм, з отвором 4 в боковій стінці посередині довжини. Кінці рурки 2 були закорковані пакетами з нікелевих фолій на глибину 2 мм. Температура гарячого «спаю» $T_{\text{гар.}} = 62 \pm 0,05^\circ\text{C}$, холодних кінців термопари $T_{\text{хол.}} = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Ціна поділки потенціометра V становить 10^{-8} В.

Еталонна гілка 1 — з нікелю, чистотою 99,99%. Порошок 3 виготовлено терпугом з такого ж нікелю, що й гілка 1, та просіяно через

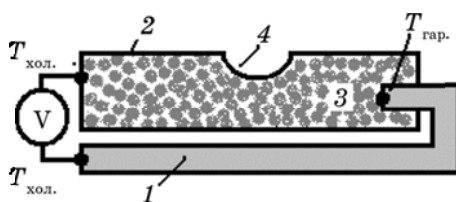


Рис. 1. Схема термопари, робочу гілку 2–4 якої виготовлено з насипного порошку 3.

сито зі стороною комірки 40 мкм. Для перевірки забруднення порошку терпугом, частину його розтопили у вакуумі, вилівок прокатили у фольгу, яку відпалили при 350°C. Термо-ерс термопар з такої фольги й еталонної становила $E = 0,4$ мкВ/К, що відповідає чистоті порошку 99,95–99,97%. Така «домішкова» термоерс становить 5–10% від термоерс, що досліджується в роботі. Початкова густина порошку в рурці 2 становила $7 \pm 0,5$ г/см³, фольги 1: $8,91 \pm 0,01$ г/см³. Фольга була відпалена при 350°C впродовж однієї години. Порошок 3 досліджували невідпаленим, бо ставили за мету одержати якомога більшу термоерс.

3. ВПЛИВ НА ТЕРМО-ЕРС МЕХАНІЧНИХ КОЛИВАНЬ ПОРОШКУ

На початку досліджень виміряли значення диференціальної термоерс E (точка 1 на рис. 2), потім підвели до середини порошкової гілки термопар 2–4 (рис. 1) поперечні механічні коливання частотою 100 Гц та амплітудою 1–1,3 мм так, щоб гілка термопар коливалась як струна в режимі вимушених коливань. В процесі цих коливань виміряли E (точка 2 на рис. 2), вимкнули генератор коливань і визначили знову E (точка 3).

Шість таких циклів відображено на рис. 2, де світлі точки вказують на початкове значення E в циклі, а точки в мінімумах — $E(t)$ після виключення коливань. Після зупинення коливань рурка 2 (рис. 1) часто була викривленою у формі дуги з прогином $\cong 1$ мм, тому E (точка 3) не співпадала з початковим значенням. Після вирівнювання рурки пінцетом, E зростала до дещо більшого за початкову величину значення (точка 3).

В роботі [4] було доведено, що абсолютна термоерс насипних вуглецевих порошоків в значній мірі контролюється тунелюванням но-

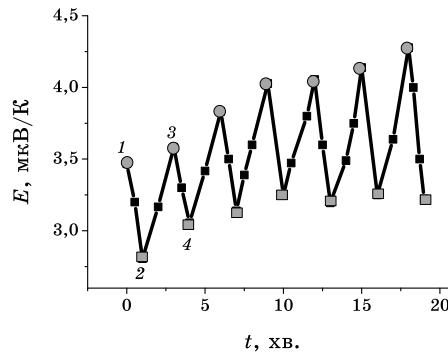


Рис. 2. Залежність $E(t)$ термоерс E від часу t механічних коливань порошку; точки типу 1, 3 — початкові значення $E(t)$, типу 2 — після зупинки коливань.

сіїв електрики через потенціальні бар'єри (проміжки між частинками порошку), причому потік зарядів I_1 , що налітають на потенціальний бар'єр з гарячої частини та потік I_3 зарядів, що тунелюють через бар'єр, визначаються проникливістю бар'єру

$$\frac{I_3}{I_1} = 16 \frac{E_K}{U_2} \exp(-2\gamma\omega), \quad (2)$$

де U_2 і ω — висота і ширина потенціального бар'єру; E_K — кінетична енергія електрона, яку він має додатково вище енергії Фермі, $\gamma = (2mU_2)^{1/2} / \hbar$, m — маса електрона.

Якщо обидві гілки термопари Ni–Ni однакові, то потоки електронів по гілкам до холодних кінців термопари від гарячого спаю однакові, абсолютні термоерс гілок однакові і диференціальна термоерс $E = 0$. В порошковій гілці перепонами для перетікання електронів є тунельні бар'єри. Тому до холодного кінця порошкової гілки від гарячого перетікає менше електронів і $E \neq 0$. Чим менші ω і U_1 , тим більше потік електронів в порошковій гілці наближається за величиною до потоку в еталонній гілці, тим менша E .

Середня густина електронів провідності в порошок зменшується за рахунок тих електронів, ймовірність тунелювання яких мала, і зростає зі збільшенням E_K , тобто температури. Тому порошок схожий на напівпровідник. З цієї причини абсолютні термоелектричні параметри порошку можуть бути більшими, ніж у суцільному металевому зразку. В нашому випадку для порошку $E_a = -10$ мкВ/К, для фолії $E_a = -17,6$ мкВ/К.

Якби робоча гілка термопари була виготовлена з фолії, продеформованої вальцюванням до деформації $\varepsilon = 80\%$, то диференціальна термоерс була б, згідно [5], $E_\phi = 0,1$ мкВ/К. Коли ж робоча гілка — порошкова, то $E = 3,5$ мкВ/К (точка 1 на рис. 2). Отже, $E/E_\phi \cong 35$.

При зменшенні частинок нікелевого порошку до нанорозмірів з'являється додаткова термоерс E_p за рахунок непружного розсіювання електронів на поверхнях частинок (розмірний ефект). Наприклад, при деформації вальцюванням $\varepsilon > 90\%$ нікелева фолія товщиною 8–12 мкм стає напівпрозорою сіткою, в якій $E_\phi \cong -0,1$ мкВ/К [5]. Оскільки $E_\phi < 0$, а «тунельна» (рис. 2), $E > 0$, то неоднозначною є прогноза величини термоерс термопари при переході до нанорозмірних порошоків.

Не зрозуміло, якими є межі придатності формули (2). Відомо, що світлова (чи електронна) хвиля тунелює з середовища у вакуум на віддаль $\Delta X \cong 0,5\lambda$, де λ — довжина хвилі. Звідси випливає, що (2) має сенс, коли $0 < \omega < 0,5\lambda$.

Збудження механічних коливань у порошок призводить до зменшення термоерс E на величину $\Delta E \cong 1,4$ мкВ/К (рис. 2, точки типу 2). При вимушеному коливанні порошок його частинки труться одна об одну, займають геометрично вигідніші місця, покращується

електроконтакт між ними, зменшуються ω та U_1 . Тоді, згідно з (2), зростає I_3/I_1 , потік електронів до холодного кінця порошкової гілки збільшується, її E_a наближається до E_a еталонної гілки, зменшується диференціальна E . Проте, за 1–2 хв. поверхня частинок порошку знову погіршується за рахунок, напевно, окиснення. Тому зростають ω та U_2 , збільшується з часом початкове значення E в циклі (точки типу 1 і 3). Деякі оксиди нікелю мають напівпровідникові властивості. За рахунок цього також може зростати E зі збільшенням порядкового номера циклю.

4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОЕРС ВІД ДЕФОРМАЦІЇ ПОРОШКУ ТА ДІЇ МАГНЕТНОГО ПОЛЯ

Порошкову гілку 2–4 (рис. 1) термопари поперечно стискали спеціальними лещатами. Щоб зменшити тепловідвід від порошку, на контактні поверхні лещат були приклеєні пластинки бальзи і бамбука. Твердість бамбука була достатньою, щоб стискати порошок, зменшуючи порожнечу між частинками порошку, не деформуючи пластично самих частинок.

Спочатку було оцінено тепловідвід на лещата. Для цього в рурку 2 (рис. 1) замість порошку поміщали пакет ніклевих невідпалених після вальцювання фольг, стискали їх лещатами і вимірювали термоерс при різних деформаціях рурки 2 з пакетом фольг. Результати наведені на рис. 3. Зміна термоерс становить $\Delta E \cong 0,25$ мкВ/К, що за абсолютною величиною на порядок менше змін термоерс, внаслідок деформації порошку (рис. 4). Тому зміною термоерс внаслідок тепловідводу на лещата можна знехтувати.

Ширина ω потенціального бар'єру в рівнанні (2) — в показнику експоненти. Стискаючи порошок, зменшуємо ω (і, можливо, U_1), зростає I_3/I_1 , зменшується E , як пояснено вище. Тому криві рис. 4 нагадують експоненти. Проаналізуємо їх форму. Позначимо через ω_0 початкову (перед стисканням) усереднену ширину потенціального бар'єру, а через ω — при деформації порошку ε . Враховуючи, що $\varepsilon = (\omega - \omega_0)/\omega_0$, (2) перепишемо:

$$\frac{I_1}{I_3} = \frac{E}{E_0} = \frac{U_2}{16E_K} \exp\left(\frac{\sqrt{8mU_2}}{\hbar} \omega_0(1 + \varepsilon)\right), \quad (3)$$

де E_0 — початкове (до стискання) значення диференціальної термоерс. Тоді

$$\ln \frac{E}{E_0} = \ln \frac{U_2}{16E_K} + \frac{\sqrt{8mU_2}}{\hbar} \omega_0 + \frac{\sqrt{8mU_2}}{\hbar} \varepsilon \omega_0. \quad (4)$$

Оскільки $\ln E/E_0 = 0$ при $\varepsilon = 0$, то сума перших двох доданків в (4)

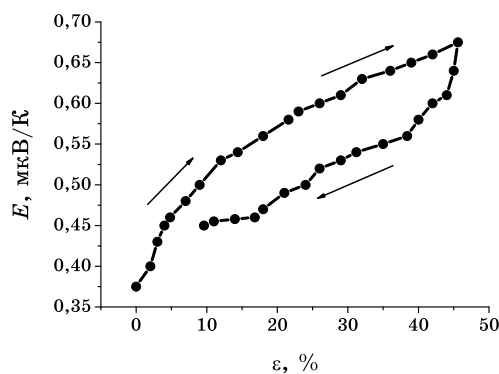


Рис. 3. Залежність термоерс E пакета фольг з нікелю від попередньої деформації пакета ε (стрілки вправо — стискання).

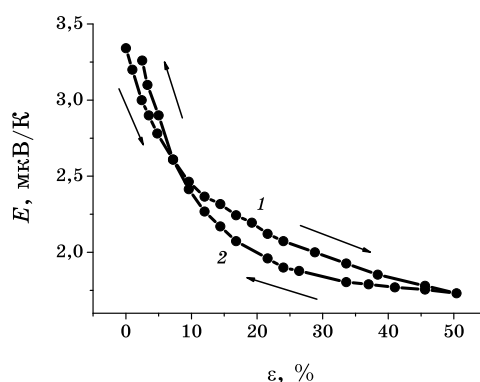


Рис. 4. Залежність термоерс E від деформації порошку: гілка 1 — стискання; гілка 2 — розвантаження.

$$\ln \frac{U_2}{16E_K} + \frac{\sqrt{8mU_2}}{\hbar} \omega_0 = 0, \quad (5)$$

і ми маємо (6):

$$\ln \frac{E}{E_0} = \varepsilon \ln \frac{U_2}{16E_K}. \quad (6)$$

Крива $E(\varepsilon)$ (рис. 4) для деформації стискання ($\varepsilon < 0$) перебудована по рівності (6) (рис. 5). За тангенсом її нахилу для $E_K = 0,02$ еВ ($T = 313$ К) знайдено, що $U_2 = 10,6$ еВ в діапазоні $\varepsilon = 0-0,1$ та $U_2 = 0,7$ еВ при $\varepsilon = 0-0,5$.

Оцінені по співвідношенню (5) для початкових умов ($\varepsilon = 0$, $U_2 = 10,6$ еВ) значення ширини бар'єру $\omega_0 = 0,2-0,4$ нм.

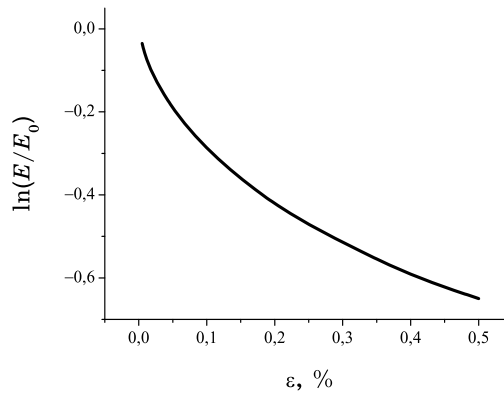


Рис. 5. Залежність $E(\epsilon)$ при стисканні порошку.

Отже, при стисканні порошку зменшується не лише ширина, але й висота потенціального бар'єру. В роботі [9] розраховано $U_2 = 13$ еВ бар'єру $\omega = 0,4$ нм метал-вакуум-метал для металу, близького до ніклю за характеристиками (густина електронів провідності 10^{23} см⁻³, енергія Фермі 4,7 еВ, робота виходу електрона 4,6 еВ). Термоерс генерують не всі електрони, а лише ті, енергія яких близька до енергії Фермі. Для них бар'єри $U_2 = 0,7-10,6$ еВ проникні. Так, для $\omega = 0,4$ нм і $U_2 = 2,5$ еВ (що відповідає області $\epsilon = 0,1$ на рис. 5) розрахована за формулою (2) проникливість бар'єру $I_3/I_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$. Це означає, що в генеруванні термоерс бере участь мала ($\cong 10^{-4}$) доля електронів з тих, енергія яких близька до енергії Фермі.

При дії на порошоківу гілку термопарі магнетного поля $H = 5$ кЕ зменшується термоерс на величину $\Delta E = -1,4 \pm 0,1$ мкВ/К. В роботі [5] було показано, що при дії такого ж поля на робочу гілку з фолії термоерс зростає на величину $\Delta E = 0,3 \pm 0,02$ мкВ/К, причому ΔE не залежить від ступеня вальцювання фолії навіть до деформацій $\epsilon = 98\%$. Це пояснювалось тим, що енергетичний стан підсистеми d -електронів ніклю суттєво не змінюється при зростанні пластичної деформації.

Частинки порошку теж сильно деформовані терпугом. Тому є невідома складова ΔE , яка може бути обумовлена злипанням частинок порошку внаслідок магнетування, коли зменшується ширина потенціального бар'єру ω .

Підрахуємо, у скільки разів зростає термоелектрична добротність термопарі Ni-Ni при заміні робочої гілки з деформованої фолії на гілку з деформованого порошку. При цьому врахуємо, що термоерс металів виходить на насиченість вже при деформації $\epsilon \cong 60\%$ [5, 6], а також те, що частинки порошку порівняні за розмірами з товщиною фолії, тому розмірні ефекти термоерс в них однакові. Термоелектрична добротність ніклевої еталюноної фолії $Z_\phi =$

$= 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ при числових значеннях параметрів: $E_a = -17,6$ мкВ/К, $k = 0,93$ Вт/град·см, $\rho = 6,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. У [8] для ніклю розраховано $Z_{\text{Ni}} = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ по нижньому в інтервалі значенню $E_a = -(14,8-25,6)$ мкВ/К та верхньому $\rho = (6,2-37,2) \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Для дослідженого нами порошку $Z_{\text{П}} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ при числових значеннях параметрів: $E_a = -10$ мкВ/К, $k = 0,2$ Вт/град·см, $\rho = 9 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Отже, $Z_{\text{П}}/Z_{\text{Ф}} \approx 1,2$. При адсорбції порошком 2% об. електроліту $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (50% об.) його параметри мають такі значення: $\rho = 8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, $k = 0,3$ Вт/град·см, $E_a = -27,6$ мкВ/К. Тоді, згідно (1), добротність порошку зростає до $Z_{\text{П}} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ і перевершує $Z_{\text{Ф}} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ в 7,2 рази.

Отже, можна підібрати такі адсорбати, які збільшують E_a порошку, зменшують електроопір і мало збільшують теплопровідність. Внаслідок цього зростає добротність.

Планується збільшити Z в 1,5–2 рази [2] у високоякісних термоелектричних матеріалах, наприклад, Bi-Sb-Te , Bi-Te-Sc , за рахунок переходу на нанокристалічні матеріали.

Здійснені нами досліди вказують на перспективність виготовлення термоелектричних пристроїв з насипного порошку, на деякі фізичні явища, які потрібно враховувати при їх створенні.

5. ВИСНОВКИ

Термоелектрична добротність нікелевого насипного порошку

$$Z_{\text{П}} \approx 1,2Z_{\text{Ф}},$$

де $Z_{\text{Ф}}$ — добротність нікелевої фолії.

Збільшення $Z_{\text{П}}$ порошку обумовлено тим, що в робочій гілці термопари з насипного порошку термоерс генерується переважно за рахунок тунелювання електронів через проміжки між частинками порошку, коли рух фононів вздовж робочої гілки обмежений.

Висоти тунельних бар'єрів у порошку $U_2 = 0,7-10$ еВ. При ширині $\omega = 0,4$ нм і $U_2 = 2,5$ еВ проникливість бар'єру $I_3/I_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$. Тому в генеруванні термоерс бере участь мала ($\approx 10^{-4}$) частина електронів з тих, енергія яких близька до енергії Фермі.

Стискання порошоків, дія механічними коливаннями, магнетуванням змінює добротність $Z_{\text{П}}$. Семикратне зростання $Z_{\text{П}}$ відбувається при адсорбції порошком 2% об. електроліту $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (50% об.).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Энциклопедия неорганических материалов* (Київ: Укр. рад. енциклопедія:

- 1977), т. 2.
2. Л. П. Булат, І. А. Дабкін, Г. І. Пивоваров, В. Б. Освенський, *Термоелектрика*, № 4: 27 (2008).
 3. В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 8, вип. 1: 177 (2010).
 4. В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань, *Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки*, № 1: 215 (2010).
 5. В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань, *Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки*, № 1: 332 (2005).
 6. С. Д. Герцрикен, Н. Н. Новиков, В. С. Копань, *УФЖ*, 4, № 3: 293 (1959).
 7. А. А. Лухвич, *Влияние дефектов на электрические свойства металлов* (Минск: Наука и техника: 1976).
 8. Г. К. Котырло, Ю. Н. Лобунец, *Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов* (Киев: Наукова думка: 1980).
 9. Л. Г. Ильченко, В. В. Лобанов, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*, № 2: 53 (2007).