

УДК 621.362.1

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМОЭДС ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА*

А.С. БЕРДИНСКИЙ¹, С.П. ХАБАРОВ², Г.Е. ЯКОВЛЕВА³,
В.Е. ФЕДОРОВ⁴

¹ 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: berdinsky.alexander@gmail.com

² 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, старший преподаватель. E-mail: khabarov126@ngs.ru

³ 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, магистрант. E-mail: galina.yakovleva.91@mail.ru

⁴ 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии им А.В. Николаева, доктор химических наук, главный научный сотрудник. E-mail: fed@niic.nsc.ru

В настоящее время большое количество работ посвящено изучению термоэлектрических материалов. Интерес к таким материалам, как халькогениды переходных металлов, появился сравнительно недавно благодаря их слоистой структуре. Ярким представителем таких материалов является дисульфид молибдена, который был изучен в данной статье. Этот материал, обладая высоким коэффициентом Зеебека, имеет низкую электропроводность, что ограничивает его термоэлектрическое применение. Поэтому нашей задачей являлось выявить, как повлияет на электропроводность дисульфида молибдена добавление металлического материала с высокой электропроводностью. В качестве металлического материала мы использовали низший сульфид молибдена Mo_2S_3 . Свойства этого материала были также нами изучены и приведены в данной работе. Исследуемые композитные материалы имели в своем составе 3 и 6 % Mo_2S_3 . Для проведения исследования была создана установка для измерения термоЭДС, конструкция которой приведена в данной статье. Также мы измерили температурные характеристики сопротивления. Совокупность наших измерений позволила нам оценить фактор мощности композитных материалов. В данной работе мы показали, что добавление металлической фазы повлияло на фактор мощности материала, при этом для каждого температурного диапазона по-своему. Так, наибольшее влияние Mo_2S_3 было отмечено на температурном участке от 72 до 150 °С, где для 3 % композитного материала наблюдалось увеличение в два раза, а для 6 % – в четыре раза.

* Статья получена 20 июня 2014 г.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, халькогениды переходных металлов, дисульфид молибдена, сульфид молибдена III, термоЭДС, термоэлектрическая добротность, фактор мощности, электропроводность

DOI: 10.17212/2307-6879-2014-4-165-175

ВВЕДЕНИЕ

Получение энергии термоэлектрическим процессом является одним из важнейших направлений в энергетике. Для получения термоэлектричества не требуется больших затрат, достаточно иметь градиент температур и термоэлектрический материал [1].

Эффективность термоэлектрических материалов характеризуются параметром термоэлектрической добротности, который вычисляется по формуле

$$ZT = S^2 \sigma T / \lambda, \quad (1)$$

где S – коэффициент Зеебека; σ – электрическая проводимость; λ – теплопроводность; T – температура. ТермоЭДС и электропроводность определяются электронными свойствами материала, и их объединяют в величину, называемую фактором мощности

$$P = S^2 \sigma. \quad (2)$$

Очевидно, чтобы получить большую величину термоэлектрической добротности, материал должен иметь высокую электропроводность и коэффициент Зеебека, т. е. фактор мощности, при этом сохраняя величину теплопроводности минимальной.

Термоэлектрическая добротность непосредственно связана с эффективностью устройства (КПД), что позволяет сравнивать эффективность преобразователей на основе различных материалов. Хорошим термоэлектрическим материалом считается на данный момент материал с $ZT = 1$, увеличение термоэлектрической добротности до 2-3 привело бы к увеличению КПД преобразователей до 20 %, а при $ZT = 3-4$ термоэлектрические устройства смогут конкурировать с генераторами и холодильными агрегатами в эффективности [2].

Двумерные полупроводниковые материалы на основе халькогенидов переходных металлов представляют большой интерес для термоэлектрического применения [3]. К таким материалам относятся структуры MX_2 , где M – переходной металл, а X – халькоген. Одним из представителей таких материалов является дисульфид молибдена, который исследовался в данной статье.

В работе [4] было показано, что MoS_2 имеет низкий коэффициент теплопроводности и высокий коэффициент термоЭДС, что делает возможным его успешное применение в термоэлектрических устройствах. Однако низкое зна-

чение электропроводности уменьшает значение параметра добротности. В работе [5] представлены литературные данные по значениям электропроводности MoS_2 . Согласно этим результатам электропроводность варьируется в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Одним из эффективных способов варьирования электронных свойств материалов является создание композитов. В данной работе сообщаются результаты исследования композита, состоящего из полупроводникового дисульфида молибдена 2H-MoS_2 и низшего сульфида молибдена Mo_2S_3 , обладающего металлическими свойствами.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ

Кристаллическая структура дисульфида молибдена.

Дисульфид молибдена существует в двух кристаллических формах: гексагональной 2H-MoS_2 и ромбоэдрической 3R-MoS_2 [6]. Гексагональная форма является наиболее стабильной модификацией, именно она реализуется при обычном синтезе дисульфида из элементов высокотемпературным ампульным методом.

Кристаллическая структура дисульфида молибдена 2H-MoS_2 образована планарными плоскостями атомов молибдена, заключенными между двумя плоскостями атомов серы [7]. Между атомными плоскостями действуют сильные ковалентные связи, а между слоями материала действуют слабые Ван-дер-ваальсовы силы [8].

Кристаллическая структура сульфида молибдена Mo_2S_3 .

В структурном типе Mo_2S_3 атомы серы имеют слегка искаженную плотную упаковку типа «кгг». В реальных кристаллах атомы молибдена находятся не в центрах октаэдров, образованных атомами серы, а смещены в направлении одной грани октаэдра навстречу друг другу так, что образуются бесконечные зигзагообразные металлические цепи с короткими расстояниями $\text{Mo-Mo} \sim 2.86 \text{ \AA}$. Такие короткие расстояния металл–металл придают сульфиду металлические свойства [9].

2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

MoS_2 и Mo_2S_3 синтезированы стандартным высокотемпературным ампульным методом при использовании высокочистых простых веществ в стехиометрических количествах. Образцы композитов получали тщательным смешением дисульфида молибдена с 3 и 6 % Mo_2S_3 . Для изучения термоэлек-

трических свойств порошкообразные материалы прессовались в таблетки диаметром 12 мм. Образцы, используемые в эксперименте, имели прямоугольную форму, полученную при помощи алмазного резца. Для получения омического контакта использовалась серебряная паста.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭДС

Для измерения термоЭДС была изготовлена установка, схема которой показана на рис 1.

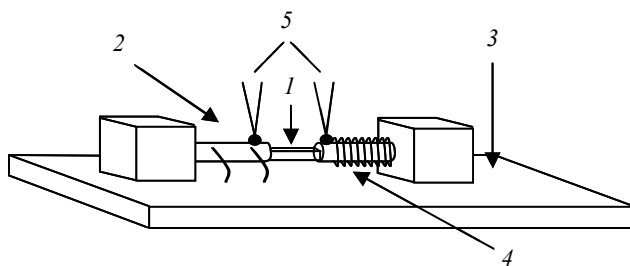


Рис. 1. Схематическое изображение установки для измерения термоЭДС

Исследуемый образец 1 с помощью пружины 2 зажимается между двумя медными цилиндрами 4. Керамические нагреватели, находящиеся внутри медных цилиндров, под управлением ПИД-контроллера поддерживают заданную температуру холодного и горячего концов образца с погрешностью ± 0.1 °С. Абсолютная температура образца и разность температур его концов измеряется термопарами 5 типа К (хромель–алюмель). Для измерения термоэлектрической разности потенциалов на концах образца с помощью серебряной пасты изготовлены омические контакты (на рисунке не показаны). Вся конструкция размещается на диэлектрическом основании 3.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для увеличения электропроводности, а следовательно, увеличения добротности материала к дисульфиду молибдена добавлялась металлическая фаза в виде Mo_2S_3 . Сульфид молибдена Mo_2S_3 , как представитель металла, имеет высокую электропроводность [10]. Результаты измерения электропроводности и термоЭДС данного материала представлены на рис. 2 и 3.

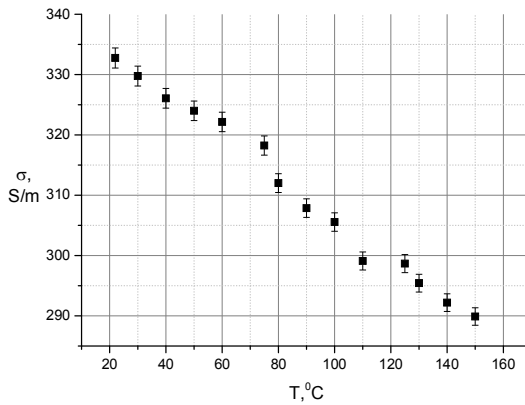


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности сульфида молибдена Mo_2S_3

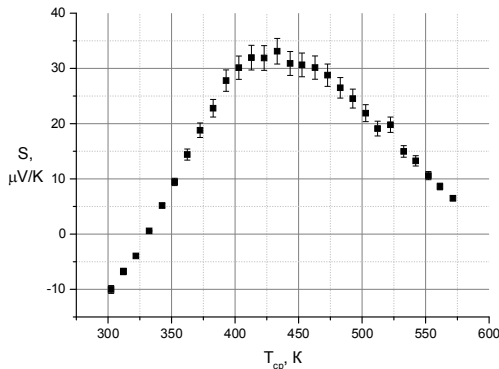


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС сульфида молибдена Mo_2S_3

В литературе нет данных о работах с композитами $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{S}_3$. В нашей работе мы использовали образцы дисульфида молибдена с добавлением 3 и 6 % Mo_2S_3 .

Mo_2S_3 , имея большую электропроводность, увеличивает общую электропроводность композитных образцов. Результаты измерения представлены на рис. 4.

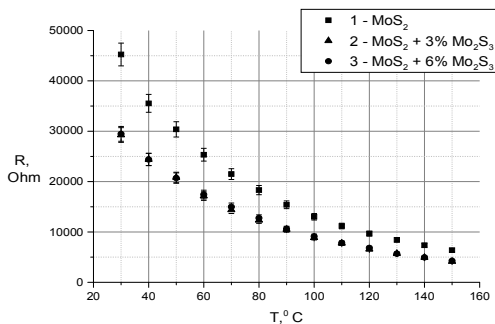


Рис. 4. Зависимость сопротивления от температуры:

1 – чистый дисульфид молибдена; 2 – дисульфид молибдена с добавлением 3 % Mo_2S_3 ; 3 – дисульфид молибдена с добавлением 6 % Mo_2S_3

Согласно графику, при добавлении Mo_2S_3 электропроводность улучшается, при этом для 3 и 6 % величины электропроводности приблизительно одинаковы. Очевидно, что для получения композита с необходимыми параметрами нужен подбор соответствующих пропорций Mo_2S_3 в составе композита.

К сожалению, добавление Mo_2S_3 оказывает отрицательное влияние на термоЭДС материала, что предсказывается теорией. Результаты измерений образцов различного состава представлены на рис. 5.

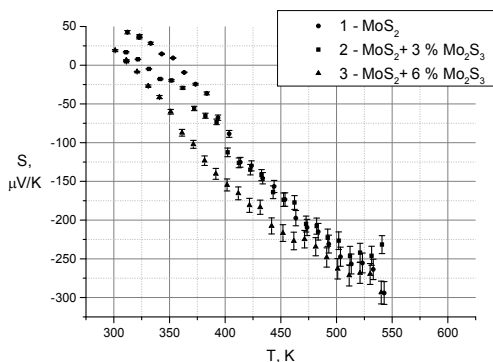


Рис. 5. Зависимость коэффициента термоЭДС от температуры:

1 – чистый дисульфид молибдена; 2 – дисульфид молибдена с добавлением 3 % Mo_2S_3 ; 3 – дисульфид молибдена с добавлением 6 % Mo_2S_3

Для сопоставления и анализа результатов мы посчитали фактор мощности, не учитывая коэффициент $K = L/S$, где L – длина образца, S – площадь поперечного сечения. Этот параметр позволяет наглядно представить результаты наших исследований и проанализировать наши предположения. Результаты расчета представлены на рис. 6.

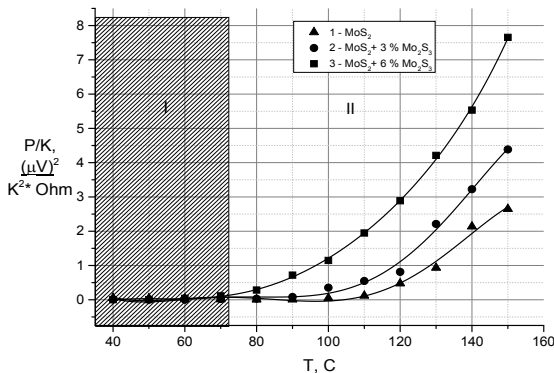


Рис. 6. Зависимость фактора мощности от температуры:

1 – чистый дисульфид молибдена, 2 – дисульфид молибдена с добавлением 3 % Mo_2S_3 , 3 – дисульфид молибдена с добавлением 6 % Mo_2S_3

Как видно из графика, добавление Mo_2S_3 имеет свой характер на различных температурных отрезках. На участке I на фактор мощности существенно не сказывается добавление сульфида молибдена III. На участке II фактор мощности увеличился в два раза для 3 % композита и приблизительно в четыре раза для 6 % композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данное время наблюдается особое внимание в вопросе создания наиболее эффективного термоэлектрического материала. Дисульфид молибдена, как представитель халькогенидов переходных металлов, имеет хорошую перспективу для такого применения.

В нашей работе мы изучили электропроводность и коэффициент термо-ЭДС композитного объемного материала, показав, что добавление металлической фазы 3 % и 6 % влияет на электрические и термоэлектрические свойства материала. При этом для каждого температурного диапазона по-разному.

Отметим, что данная работа не позволяет полностью оценить термоэлектрическую эффективность исследуемого материала. Для полной оценки необходимо исследование теплопроводности дисульфида молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂ and nanoribbons / X. Liu, G. Zhang, Q.-X. Pei, Y.-W. Zhang // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 103, iss. 13. – P. 133113–1–133113–5.

2. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физических наук*. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838. – doi: 10.3367/UFNr.0180.201008b.0821.

3. *Huang W., Da H., Liang G.* Thermoelectric performance of MX₂ (M=Mo,W; X=S,Se) monolayers // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, iss. 10. – P. 104304–1–104304–7.

4. Doping effect on thermoelectric properties of MoS₂ [Electronic resource] / H. Guo, T. Yang, P. Tao, Z. Zhang. – 2013. – URL: <http://arxiv.org/pdf/1212.3394.pdf> (accessed 20.12.2014).

5. *Guha Thakurta S.R., Dutta A.K.* Electrical conductivity, thermoelectric power and hall effect in p-type molybdenite (MoS₂) crystal // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1983. – Vol. 44, iss. 5. – P. 407–416.

6. *Калихман В.Л., Уманский Я.С.* Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновской зоны // *Успехи физических наук*. – 1972. – Т. 108, вып. 3. – С. 503–528. – doi: 10.3367/UFNr.0108.197211d.0503.

7. *Guo H., Yang T., Zhang Z.* High pressure effect on structure, electronic, and thermoelectric properties of MoS₂ // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, iss. 1. – 013709–1–013709–7.

8. Structure and electronic properties of MoS₂ nanotubes / G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, iss. 1. – P. 146–149.

9. Федоров В.Е. Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. – С. 147–150.

10. Kirby R.D., Fagerquist R.L. Metastable conduction states in Mo₂S₃: pulse conductivity and thermoelectric power // Physical Review B. – 1988. – Vol. 38, iss. 6. – P. 3973–3985.

Бердинский Александр Серафимович – доцент кафедры ППиМЭ Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – исследование наноразмерных материалов и их применение в электронике. Количество публикаций 140. E-mail: berdinsky.alexander@gmail.com

Хабаров Сергей Павлович – старший преподаватель кафедры ППиМЭ Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – исследование характеристик полупроводниковых приборов и материалов. Количество публикаций 25. E-mail: khabarov126@ngs.ru

Яковлева Галина Евгеньевна – магистрант кафедры ППиМЭ Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – исследование термоЭДС халькогенидов переходных металлов. Количество публикаций 1. E-mail: galina.yakovleva.91@mail.ru

Федоров Владимир Ефимович – главный научный сотрудник Института неорганической химии им А.В. Николаева. Основное направление научных исследований – синтез кластерных соединений и материалов. Количество публикаций 375. E-mail: fed@niic.nsc.ru

Metallic phase influence on the temperature characteristics of the electrical conductivity and thermopower of molybdenum disulfide*

A.S. Berdinsky¹, S.P. Khabarov², G.E. Yakovleva³, V.E. Fedorov⁴

¹ Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: berdinsky.alexander@gmail.com

² Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, senior lecturer. E-mail: khabarov126@ngs.ru

³ Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marks prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, postgraduate student. E-mail: galina.yakovleva.91@mail.ru

⁴*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, 3 Acad. Lavrentiev prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD, principal scientist. E-mail: fed@niic.nsc.ru*

At present time a large number of papers are devoted to study of thermoelectric materials. An interest to such materials as transition metal chalcogenides appeared relatively recently due to their layered structure. Molybdenum disulfide being a bright representative of such materials is studied in this paper. This material is characterized by a high Seebeck coefficient on the one hand and low electrical conductivity on the other hand. Low electrical conductivity limits its thermoelectric applications. Therefore, the main objective of this paper is to study electric conductivity of molybdenum disulfide with addition of metallic material with high electric conductivity. Molybdenum sulfide Mo_2S_3 was chosen as a metallic material for composition with molybdenum disulfide. The characteristics of this material are also studied in this paper. Composite materials under study had a total of 3 % and 6 % of Mo_2S_3 . Thermoelectric effect measurement setup was designed and fabricated to perform investigation of composites. The design of measurement setup is presented in this paper. The temperature characteristics of resistance for each composite are investigated. The power factor of composite materials was estimated. In the framework of this paper we have shown the influence of metallic material addition to the molybdenum disulfide on the power factor of composite for various temperature ranges. Thus Mo_2S_3 greatest influence was observed at the temperature range of 72 °C to 150 °C where 3 % and 6 % addition of the Mo_2S_3 caused a 2 time and 4 time increase in power factor of composite correspondingly.

Keywords: thermoelectric materials, transition metal chalcogenides, molybdenum disulfide, molybdenum sulfide III, thermoelectric power, thermoelectric quality factor, power factor, electrical conductivity

REFERENCES

1. Liu X., Zhang G., Pei Q.-X., Zhang Y.-W. Phonon thermal conductivity of monolayer MoS_2 and nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 2012 vol. 103, iss. 13, pp. 133113–1–133113–5.
2. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Sovremennye tendentsii razvitiya fiziki termoelektricheskikh materialov [Current trends in the physics of thermoelectric materials]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Physics-Uspekhi*, 2010, vol. 53, iss. 8, pp. 789–803. doi: 10.3367/UFNe.0180.201008b.0821
3. Huang W., Da H., Liang G. Thermoelectric performance of MX_2 (M=Mo,W; X=S,Se) monolayers. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, iss. 10, pp. 104304–1–104304–7.
4. Guo H., Yang T., Tao P., Zhang Z. Doping effect on thermoelectric properties of MoS_2 . Available at: <http://arxiv.org/pdf/1212.3394.pdf>, 2013 (accessed 20.12.2014)
5. Guha Thakurta S.R., Dutta A.K. Electrical conductivity, thermoelectric power and hall effect in p-type molybdenite (MoS_2) crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1983, vol. 44, iss. 5, pp. 407–416.

6. Kalikhman V.L., Umanskii Ya.S. Khal'kogenidy perekhodnykh metallov so sloistoi strukturoi i osobennosti zapolneniya ikh brilliuenovoi zony [Transition-metal chalcogenides with layer structures and features of the filling of their brillouin zones]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Soviet Physics Uspekhi*, 1973, vol. 15, no. 6, pp. 728–741. doi: 10.1070/PU1973v015n06ABEH005061

7. Guo H., Yang T., Zhang Z. High pressure effect on structure, electronic, and thermoelectric properties of MoS₂. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, iss. 1, pp. 013709–1–013709–7.

8. Seifert G., Terrones H., Terrones M., Jungnickel G., Frauenheim T. Structure and electronic properties of MoS₂ nanotubes. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 85, iss. 1, pp. 146–149.

9. Fedorov V.E. *Khal'kogenidy perekhodnykh tugoplavkikh metallov. Kvaziodnomernye soedineniya* [Chalcogenides transitional refractory metals. Quasi-one connection]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian Branch, 1988, pp. 147–150.

10. Kirby R.D., Fagerquist R.L. Metastable conduction states in Mo₂S₃: pulse conductivity and thermoelectric power. *Physical Review B*, 1988, vol. 38, iss. 6, pp. 3973–3985.