

О.М. Матківський

Термоелектричний п्लомбум телурид із нановключеннями ZnO

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: o.matkivsky@opora.org.ua

Проведено X-дифрактометричні структурні дослідження та вимірювання коефіцієнта Зеебека (S), питомої електропровідності (σ) і теплопровідності (χ) для п्लомбум телуриду із нановключеннями ZnO. Обчислені значення питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) і термоелектричної добротності (ZT). Встановлено, що додавання нанодисперсного порошку ZnO діаметром зерен (40-60) нм до PbTe зменшує теплопровідність матеріалу, а при 0,5 мас.% ZnO до п्लомбум телуриду спостерігається зростання термоелектричної добротності до $ZT \approx 1,3$.

Ключові слова: п्लомбум телурид, композит, нановключення, нанодисперсний оксид цинку, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 05.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

У зв'язку із колосальною нестачею енергоносіїв і потребою отримання ефективних відновлюваних джерел енергії, важливе місце у цій галузі займає термоелектрика.

Термоелектрична добротність (ZT) – параметр, який характеризує ефективність термоелектричного матеріалу і визначається співвідношенням [1]

$$ZT = \left(\frac{S^2\sigma}{\chi} \right) T, \quad (1)$$

Одним із методів підвищення термоелектричної добротності ZT є зменшення теплопровідності. При цьому потрібно врахувати взаємозв'язок між коефіцієнтом Зеебека (S) і питомою електропровідністю (σ), адже з ростом провідності – термо-ЕРС зменшується [2]. Передбачається, що для досягнення такого результату, потрібне використання просторово-неоднорідних матеріалів з неоднорідностями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів, тобто лежать в нанометровому діапазоні [3].

Пломбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К.

В матеріалознавстві, оксид цинку класифікується як напівпровідник II-VI групи, чия ковалентність знаходиться на грані між іонними і ковалентними напівпровідниками. Ширина забороненої зони складає 3,37 еВ, володіє високою енергією зв'язку (60 меВ) і високою термічною і механічною стабільністю при кімнатній температурі, що робить його перспективним для потенційного використання в електроніці, оптоелектроніці та лазерній техніці [4,5].

Оксид цинку є багатофункціональним матеріалом, з унікальними фізичними і хімічними властивостями, такими як висока хімічна стійкість, високий електрохімічний коефіцієнт зв'язку, широкий спектр випромінювання і високою світлостійкістю [6,7].

Завданням даної роботи є дослідження структурних і термоелектричних властивостей термоелектричного композиту PbTe із нановключеннями ZnO.

I. Методика експерименту

Синтез PbTe проводили методом сплавлення у

кварцових ампулах вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені компоненти Pb, Te. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, перемішували на протязі 2-ох годин із нанодисперсним порошком ZnO, діаметр зерен якого (40-60) нм. Отриманий матеріал пресували під тиском 0,5 ГПа. Для вимірювання коефіцієнта Зеебека і питомої електропровідності виготовлялися зразки циліндричної форми з $d = 5$ мм та $h \approx 8$ мм, а для вимірювання теплопровідності виготовлялися зразки циліндричної форми із $d=8$ мм і $h=9$ мм. Виготовлені зразки піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 500$ К на протязі 5 год.

Для х-дифракційних досліджень із наданих об'ємних зразків були приготовлені порошкові зразки шляхом обережного розтирання в агатовій ступці. Порошок зразку наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався другою плівкою у кюветі та забезпечували проходження х-променів.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінсьє, методом на проходження ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$ з кроком $0.015^\circ 2\theta$; крок детектора $0.480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці $T = (297,6 \pm 0.3)$ К, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) та NIST SRM 676 (Al_2O_3).

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз проведено методом Рітвельда з використанням функції профілю pseudoVoigt за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Коефіцієнт Зеебека (S) і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою на установці вигляд якої представлено на рис. 1 (в,г), а схема – на рис. 1 (а,б). Зразок (1) затискається двома мідними стержнями (2, 3) поміщеними у піч U_1 , яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один з мідних стержнів намотано піч U_2 для створення градієнту температури (≈ 10 К) на зразку. Вимірювання

температури проводили двома ХА-термопарами поміщеними в отвори висверлені у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна з віток кожної термопары використовувалась як струмовід.

Рис. 1. Загальний вигляд установки для вимірювання коефіцієнта Зеебека (S) та питомої електропровідності σ (а), вимірювальна комірка (б), кріплення зразка в установці (в).

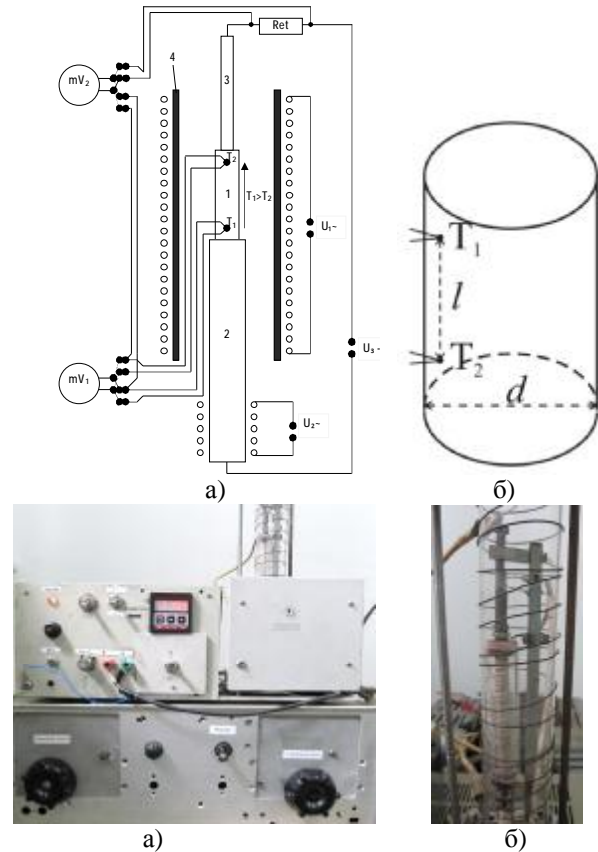


Рис. 1. Схема установки (а) та зразка (б), а також загальний вигляд установки для вимірювання коефіцієнта Зеебека і питомої електропровідності σ (в) і вимірювальної комірки (г): 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

$$S = \frac{U_{\text{epc}}}{(T_2 - T_1)}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{U_{\text{ет}} \cdot l}{U_{\text{зр}} \cdot R_{\text{ет}} \cdot S}. \quad (3)$$

Де, $U_{\text{зр}}$ – спад напруги на зразку,

$R_{\text{ет}}$ – опір еталонного резистора,

S – площа поперечного перерізу зразка,

l – відстань між термопарами,

U_{epc} – термо-ЕРС

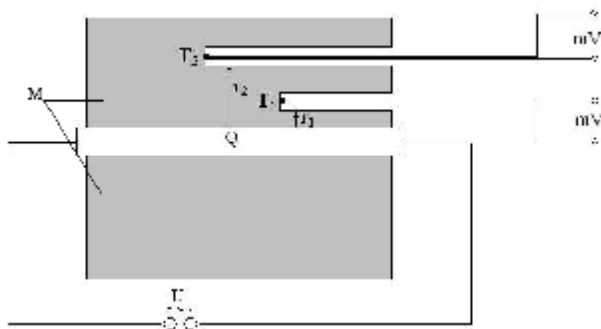
T_1, T_2 – температури кінців зразка.

Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку (рис. 2) [7]. Для

реалізації даного методу уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими вздовж радіуса. Теплопровідність обчислюється за формулою:

$$\chi = q \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \frac{1}{2\pi(T_1 - T_2)}, \quad (4)$$

де q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача; r – відстань від центра зразка до термопар; T – температура в цій точці.



а)



б)

в)

Рис. 2. Схема (а), а також загальний вигляд установки (б) та вимірювальної комірки (в) для вимірювання теплопровідності з використанням радіального теплового потоку: М – зразок; Q – нагрівник; T_1 і T_2 – температури візця на відстані r_1 та r_2 від осі.

II. Результати експериментальних досліджень

Таблиця 1. Результати проведених х-дифрактометричного аналізу фазових досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 3 та рис. 4.

Опис зразка	Основна фаза	Вміст t (mass %)	Параметр елементарної комірки a , Å	Додаткова фаза, вміст (mass %)
PbTe	СТ NaCl	100	6.4591(3)	-
PbTe+ZnO (0,5%)	ПГ $Fm-3m$	100	6.4585(3)	-
PbTe+ZnO (1,5%)	$Z=4$	99.5	6.45810(14)	PbTe ~0.5%
PbTe+ZnO (3%)		~98	6.45749(16)	~1% ZnO ~1% PbTe

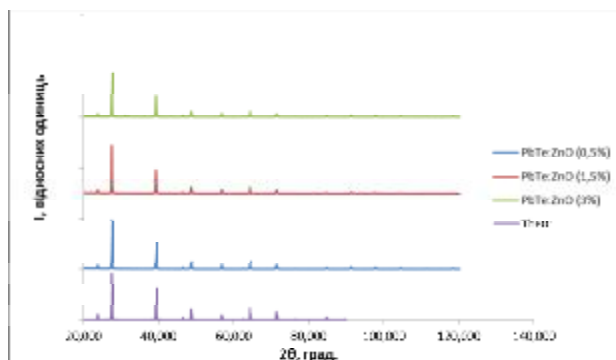


Рис. 3. Порівняльні х-дифрактограми PbTe із нановключеннями ZnO.

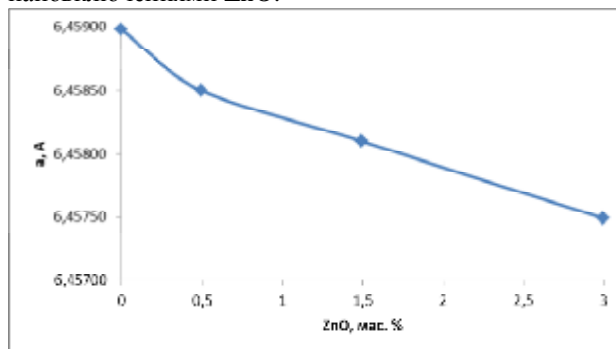
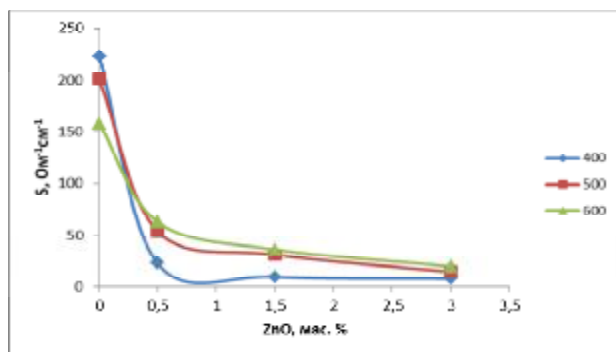
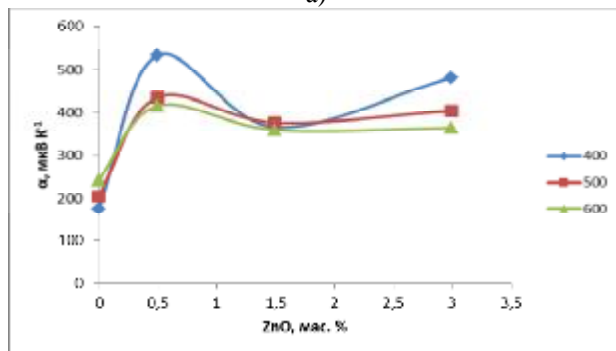


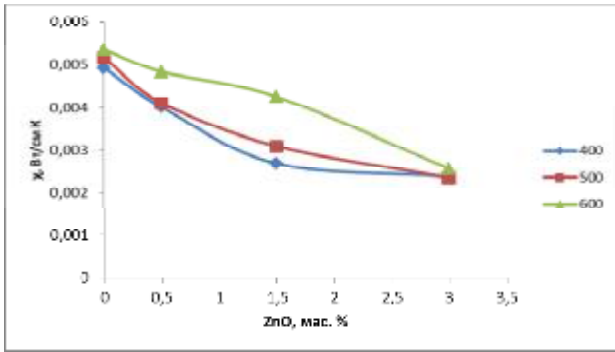
Рис. 4. Залежність сталої ґратки термоелектричного PbTe від домішки нанодисперсного ZnO.



а)

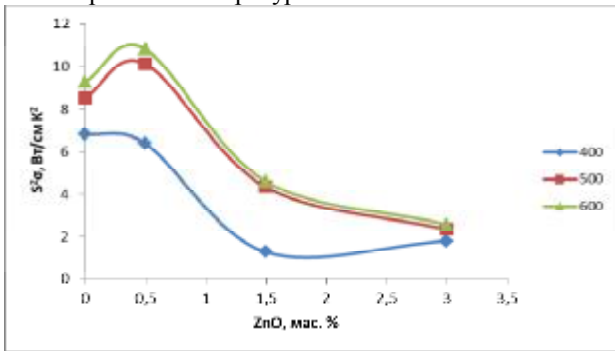


б)

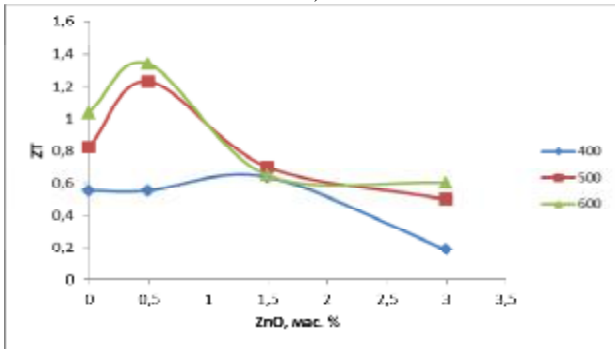


в)

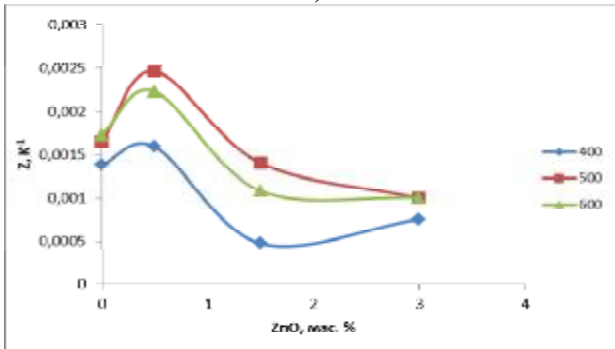
Рис. 5. Залежність питомої електропровідності (а), коефіцієнта Зеебека (б) і теплопровідності (в) композиту PbTe:ZnO від домішки нанодисперсного ZnO за різних температур.



а)

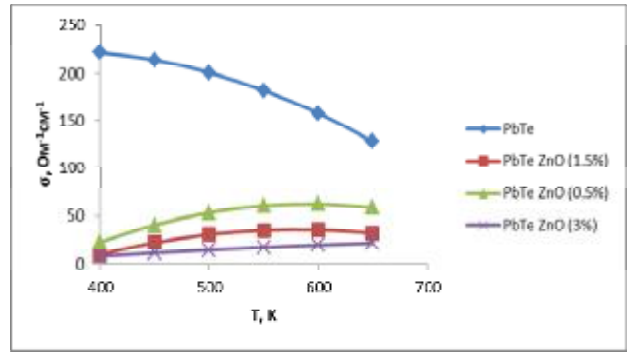


б)

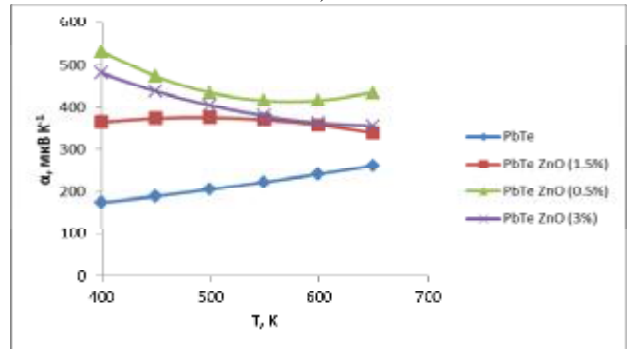


в)

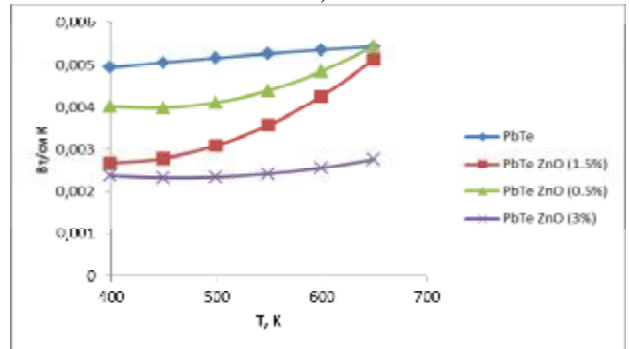
Рис. 6. Залежність термоелектричної потужності (а), термоелектричної добротності (б) і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (в) композиту PbTe:ZnO від домішки нанодисперсного ZnO за різних температур.



а)

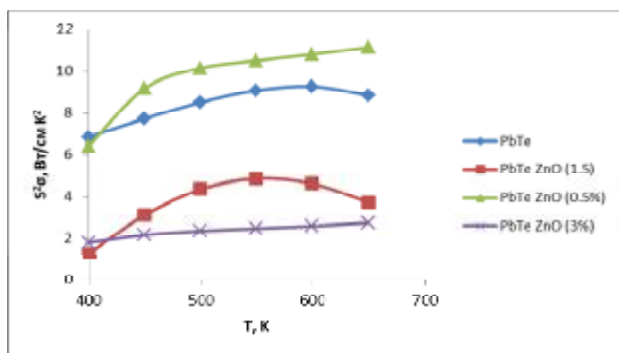


б)

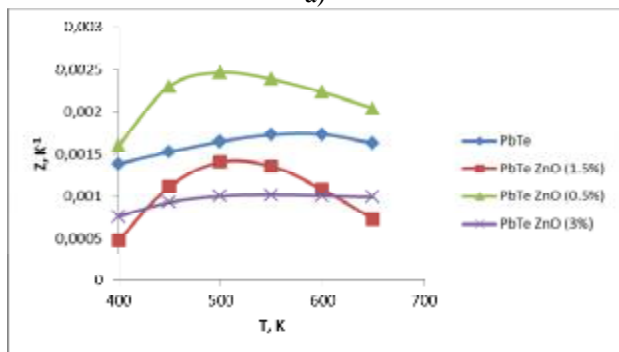


в)

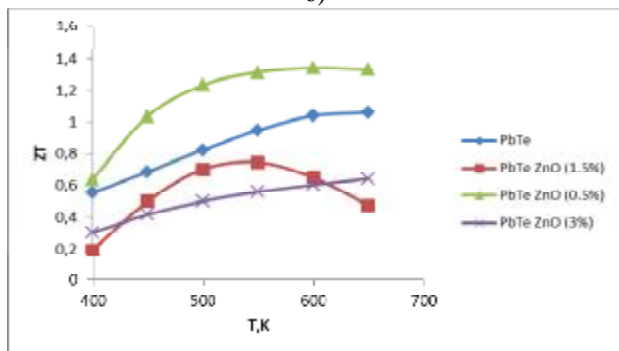
Рис. 7. Залежність питомої електропровідності (а), коефіцієнта Зеебека і (б) і теплопровідності (в) композиту PbTe:ZnO різного складу від температури.



а)



б)



в)

Рис. 8. Залежність термоелектричної потужності (а), термоелектричної добротності (б) і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (в) композиту PbTe:ZnO різного складу від температури.

Як помітно із рис. 7, домішка нанодисперсного ZnO зменшує питому електропровідність (рис. 6 а) і теплопровідність

(рис. 6. в) матеріалу і дає змогу збільшити коефіцієнт Зеебека (б) з 200-250 мкВ К⁻¹ (для чистого PbTe) до 350-550 мкВ К⁻¹ (для PbTe:ZnO). Що дає змогу збільшити термоелектричну потужність до 11 Вт/(см К²) (рис. 8 а) для PbTe: ZnO з вмістом 0,5 мас. % домішки.

Додавання нанодисперсного оксиду цинку до термоелектричного свинцю телуриду дало змогу збільшити термоелектричну потужність матеріалу до ZT=1.3 при 0,5 мас. % ZnO (рис. 8, в), що доводить припущення того, що додавання нанопорошків може покращити властивості термоелектричних матеріалів, за рахунок зменшення теплопровідності.

З рис. 5 та рис. 6, можна зробити висновок, що композит PbTe: ZnO з вмістом 0,5 мас. % домішки є ефективним в середньому діапазоні температур.

Ці дані можна пояснити з рис. 4, де чітко видно монотонне зменшення сталої ґратки, що впливає на зменшення електропровідності і збільшення коефіцієнта Зеебека.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структури і термоелектричні властивості термоелектричного композиту PbTe із нановключеннями ZnO.

2. Дане дослідження показало, що введення домішки нанодисперсного ZnO збільшує коефіцієнт Зеебека матеріалу в 2-3 рази.

3. Введення домішки нанодисперсного ZnO дає монотонне зменшення теплопровідності, що в свою чергу зумовлює збільшення термоелектричної добротності матеріалу до ZT≈1,3 при 0,5 мас. % ZnO.

- [1] L.I. Anatychuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva: Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1979).
- [2] D.M. Freik, M.A. Lopjanko, Physics And Chemistry Of Solid State, 14 (2), 280 (2013)
- [3]. D.M. Freik, O.S. Krynytskyi, O.M. Matkivskyi, Mathematical Bulletin Of The Shevchenko Scientific Society, 1(17) (2012).
- [4]. E. Bacaksiz; M. Parlak; M. Tomakin; A. Özcelik; M. Karakiz; M. Altunbas, *J. Alloy. Compd.* 466, 447 (2008). *Materials*, 7, 2869 (2014)
- [5]. J. Wang; J. Cao; B. Fang; P. Lu, S. Deng; H. Wang, *Mater. Lett.* 59, 1405 (2005)
- [6]. D. Segets; J. Gradl; R.K. Taylor; V. Vassilev; W. Peukert. *ACS Nano*, 3, 1703, (2009)
- [7]. X. Lou. *J. Sens. Trans. Technol.*, 3, 1 (1991).
- [8] D.M. Freik, R.J. Myhaylonka, V.M. Klanichka, Physics And Chemistry Of Solid State, 5(1), 173 (2004)

O.M. Matkivsky

Thermoelectric Lead Telluride with ZnO Nanoparticles

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
E-mail: o.matkivsky@opora.org.ua*

An X-ray diffraction structural study and measurement of Seebeck coefficient (S), the electrical conductivity (σ) and thermal conductivity (γ) for Lead Telluride with nanoinclusions of ZnO. The calculated value of the specific thermoelectric power ($S^2\sigma$) and thermoelectric figure of merit (ZT). It was established that the addition of ZnO powder Nanodispersed diameter grains (40-60) nm PbTe reduces the thermal conductivity of the material, and at 0.5 wt.% ZnO to an increase of lead telluride thermoelectric figure of merit to $ZT \approx 1,3$.

Keywords: Lead telluride, composite nanoinclusion nanoparticle zinc oxide thermoelectric properties.