

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ЦИНКА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКУТТЕРУДИТА

Единичным элементом термоэлектрического модуля является термопара, состоящая из двух разнородных элементов с р- и n-типом проводимости. В качестве материала элементов традиционно используются полупроводники – термоэлектрические материалы. Однако, коэффициент полезного действия современных устройств не превышает 10 – 12 %. В связи с этим продолжают поиски более эффективных материалов.

С практической точки зрения важнейшим параметром, определяющим свойства термоэлектрического материала, является его тер-

моэлектрическая добротность: $zT = \frac{S^2 T}{(\kappa_L + \kappa_e) \rho}$, где S – коэффициент

термоЭДС, ρ – удельное электросопротивление, κ_L и κ_e – коэффициент решеточной и электронной теплопроводности ТЭМ, T – абсолютная температура. Данный параметр определяется транспортными характеристиками материала.

Для получения термоэлектрического материала необходимо вещество, обладающее низким сопротивлением, высоким коэффициентом термоЭДС и низкой, преимущественно решеточной, теплопроводностью. Сочетание низкой теплопроводности и высокой электропроводности полупроводника описал Слэк в своей концепции «Фононное стекло – электронный кристалл» [1]. В концепции термоэлектрики состоят из атомов двух типов – «хозяев» и «гостей». Молекулы хозяина представляют собой решетку, построенную из прочных ковалентных связей. В ее пустотах располагаются подвижные атомы или молекулы гостя, способные колебаться внутри предназначенного для них объема. Их колебание рассеивает фононы тем самым, снижая теплопроводность. При этом поведение гостя никак не сказывается на электропроводности хозяина – ее обеспечивают электроны, перемещающиеся по ковалентным связям каркаса. Т.е. происходит независимая оптимизация теплопроводности и электропроводности. Скуттерудиты – типичный пример этого класса материалов. В их кристаллических структурах атомы переходного металла и элемента 15 группы составляют ковалентный каркас, имеющий строение минерала скутте-

рудита CoAs_3 , в больших пустотах которого располагаются катионы – раттлеры.

В данной работе как наиболее перспективный $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ был получен методом индукционной плавки. С целью изучения влияния вторичной фазы на термоэлектрические свойства, скуттерудиты смешивались в шаровой мельнице в стехиометрических соотношениях с нанопорошком ZnO для получения композита $(\text{InCo}_4\text{Sb}_{12})_{1-x}\text{ZnO}_x$ ($x = 0; 0,01; 0,027; 0,074$ массовых долей). Консолидация осуществлялась методом искрового плазменного спекания ($T_{\text{спекания}} = 650^\circ\text{C}$ в $t = 10$ мин, $P = 50$ МПа.)

С помощью сканирующей электронной микроскопии было показано, что материалы представляют собой композит – гомогенные области $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ с небольшой частью окисленного индия до In_2O_3 и с включениями ZnO .

Присутствие примесных фаз было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (РФА), представленными на рисунке 1.

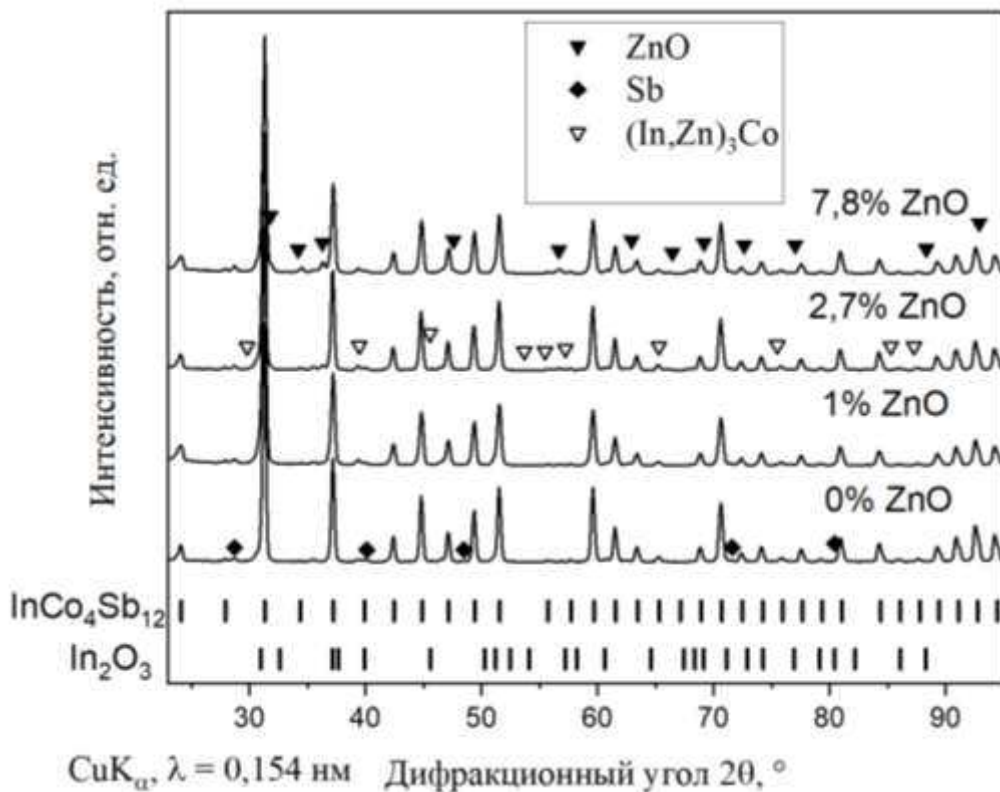


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа

Исследования температурных зависимостей транспортных свойств показали, что все полученные образцы являются электронными полупроводниками. Было установлено, что влияние добавки ZnO на электрофизические свойства фазы $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ является незначительным.

Теплопроводность полученных образцов выше для тех, где присутствует оксид цинка, однако ниже, чем наблюдалось в литературе [2].

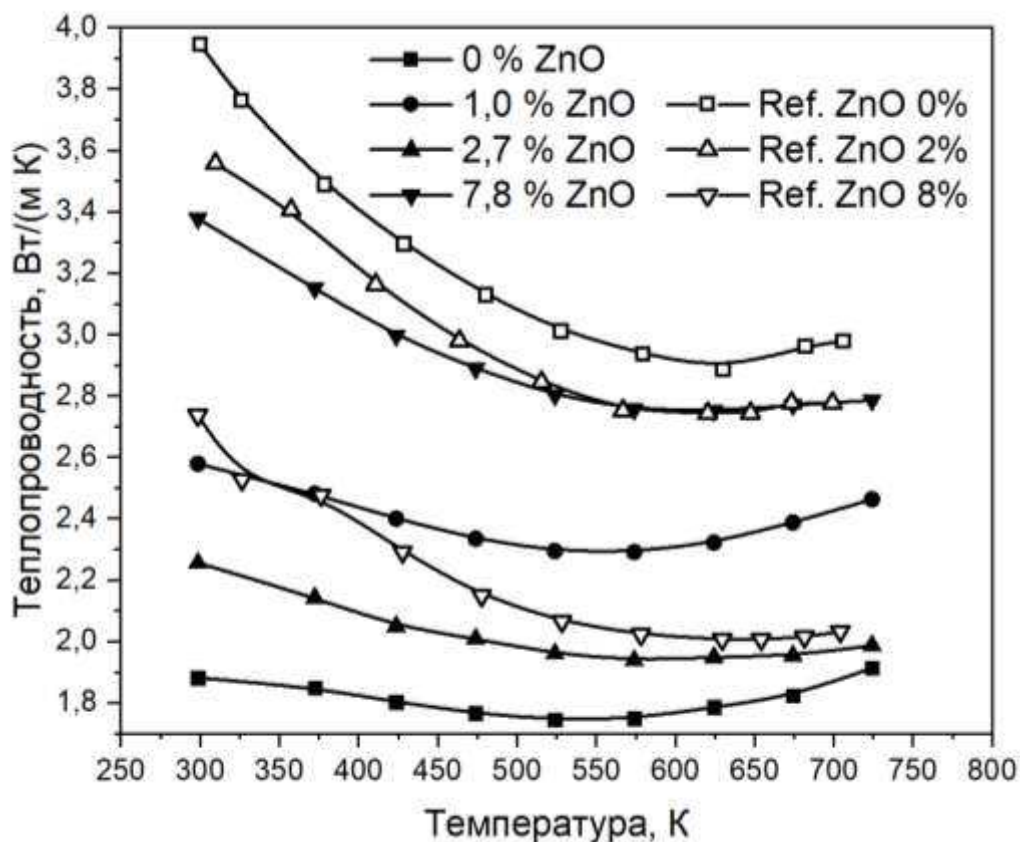


Рисунок 2 – Теплопроводность полученных образцов

На основании посчитанной термоэлектрической эффективности можно предположить, что значения для образцов с оксидом цинка демонстрируют достаточно высокие значения. Данный эффект является положительным с точки зрения экономической эффективности в силу низкой стоимости оксида цинка. Тем самым материал с высокой эффективностью будет дешевле.

ЛИТЕРАТУРА

1 G.A. Slack, in “Handbook of Thermoelectrics, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, FL, 1995).

2 Chubilleau C. et al. Thermoelectric properties of $\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites with embedded PbTe or ZnO nanoparticles // Journal of alloys and compounds. – 2014.