

Е.В. Чернышова, И.А. Сергиенко,  
А.П. Новицкий, Е.А. Колесников,  
А.И. Воронин, В.В. Ховайло  
(НИТУ МИСиС, г. Москва)

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Получение и преобразование энергии важнейшая часть современного мира. Однако большинство существующих механизмов выделяет бросовое тепло, которое в дальнейшем не используется. В связи с этим, материалы, способные напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую – термоэлектрические материалы (ТЭМ), вызывают особый интерес. Среди всех материалов для создания ТЭМ лучшими кандидатами являются полупроводники вследствие оптимальной концентрации носителей заряда и значений термоЭДС.

Основной характеристикой ТЭМ является безразмерная термоэлектрическая (ТЭ) эффективность или добротность, определяемая соотношением Иоффе  $zT = S^2 T / \rho (\kappa_L + \kappa_e)$ , где  $S$  – коэффициент термоЭДС,  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $\kappa_L$  и  $\kappa_e$  – коэффициент решеточной и электронной теплопроводности ТЭМ,  $T$  – абсолютная температура.

Таким образом, для получения высокого значения эффективности необходим материал, обладающий большим значением коэффициента термоЭДС, высоким показателем электропроводности и низкой теплопроводностью. Следовательно, основной задачей является нахождение оптимального соотношения этих величин, связанных между собой через концентрации и подвижности носителей заряда, а также создать пути для препятствия распространения фононов.

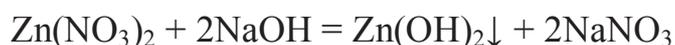
Оксидные ТЭМ обладают высокой химической стабильностью в сравнении с классическими  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{SiGe}$ ,  $\text{PbTe}$ . Среди термоэлектрических материалов  $\text{ZnO}$  выделяется высоким коэффициентом термоЭДС, термической стабильностью, невысокой стоимостью и не токсичен. Однако высокое электрическое сопротивление и высокая теплопроводность не позволяют достигнуть высоких значений  $zT$ .

Существуют различные способы повышения эффективности: легирование, инженерия дефектов, настройка зонной структуры, энергетическая фильтрация зарядов, ограничение фононного транспорта путем создания центров рассеяния для понижения общей теплопро-

водности, например, внедрением второй фазы. Недавние исследования показывают, что ТЭ добротность может быть повышена путем легирования ZnO ионами  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  [1],  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  [2], в основном за счет снижения электросопротивления.

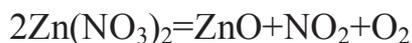
В данной работе был проведен анализ влияния методов получения оксида цинка на ТЭ свойства. Для сравнения были выбраны следующие методы получения: химическое осаждение (CP), ультразвуковой спрей-пиролиз (USP), коммерческий порошок (SS) использовался в качестве рефератного. После определения самого эффективного метода с точки зрения ТЭ добротности были получены составы, легированные никелем и алюминием.

Прекурсором для получения ZnO служил гидроксид цинка, полученный осаждением из раствора  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  раствором щелочи NaOH, по реакции:



Осаждение проводили при комнатной температуре, pH = 13, и непрерывном перемешивании. Полученный осадок гидроксида промывали до полной отмывки ионов растворенной соли, которую контролировали по pH раствора над осадком. Оксидный образец получали прокаливанием в муфельной печи при температуре 923 К (температура была определена на основе данных ТГ-анализа).

Для получения оксида цинка методом спрей-пиролиза использовали раствор  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , который распыляли при помощи УЗ-генераторов с частотой 1,7 МГц. Полученный аэрозоль раствора посредством насосов с постоянной скоростью подавали в печь. Температура печи составляла 923 К. В реакционной зоне печи происходило разложение соли до оксида и далее твердые частицы были собраны на фильтр.



Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что все порошки имеют структуру ZnO в модификации вюрцит (PDF #36-1451). Диаметр частиц по БЭТ – 101 нм, 290 нм, 546 нм для коммерческого, полученного пиролизом и осаждением соответственно. Консолидация порошков производилась методом искрового плазменного спекания (ИПС). Плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием, составила 96-98 %.

В ходе измерения тепло- и электрофизических свойств было установлено, что в области рабочего диапазона температур материала

дисперсность порошка не сильно влияет на теплопроводность, в то время как электрическое сопротивление заметно падает для образцов, полученных осаждением и спрей пироллизом. Данные образцы имеют наибольшую эффективность, показанную на рисунке 1, что является основанием для дальнейшей оптимизации материала с помощью легирования и внедрения вторичной фазы в матрицу ZnO.

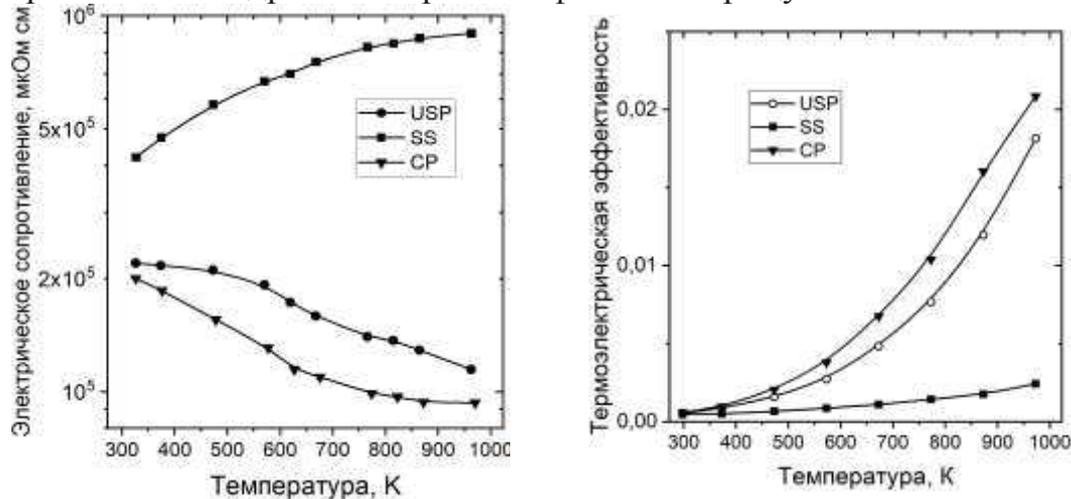
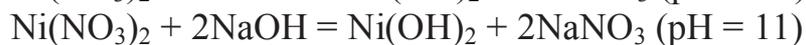
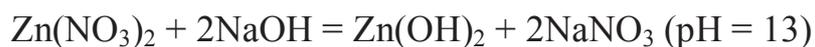


Рисунок 1 – Свойства порошков, полученных разными методами

В качестве прекурсоров для получения композитов химического состава  $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$  ( $x=0; 0.01; 0.03; 0.06$ ) и  $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  ( $x=0; 0.02; 0.04; 0.06$ ) были использованы:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ . Химическое осаждение проводилось при постоянной  $\text{pH} = 13$  для  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{pH} = 11$  для синтеза  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{pH} = 12$  для  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Уравнения реакции для получения гидроксидов:



В результате реакции образовывались гелеобразные осадки, которые отделялись от раствора методом декантации с последующим центрифугированием. Далее осадок прокачивали при температуре 973 К до получения оксидов ZnO и NiO и при температуре 673 К для получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Затем полученные оксиды подвергались смешиванию в стехиометрическом соотношении в планетарной мельнице в атмосфере вакуума для получения смесей порошков состава  $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$  ( $x=0; 0.01; 0.03; 0.06$ ),  $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  ( $x=0; 0.02; 0.04; 0.06$ ). Методом РФА для образцов, легированных Ni обнаружены следующие фазы: ZnO, оксид никеля; для образцов легированных Al: ZnO и шпинель состава  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Объемные образцы получены методом ИПС.

Образцы, в которых присутствует алюминий показали большую ТЭ добротность. Данный факт может быть объяснен тем, что вторичная фаза  $ZnAl_2O_4$  может выступать в роли центров рассеяния фононов и более того вследствие близкого ионного радиуса  $Al^{3+}$   $Zn^{2+}$  возможно образование твердого раствора замещения в решетке  $ZnO$ , что повысит концентрацию носителей заряда, приводящее к снижению электросопротивления и, как следствие, повышению ТЭ добротности.

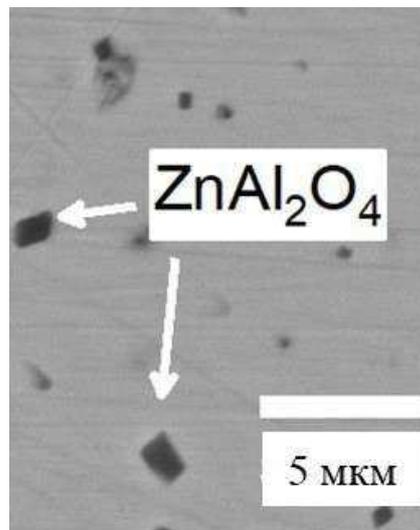
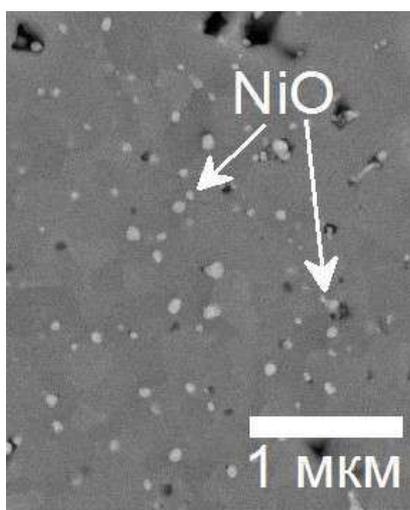
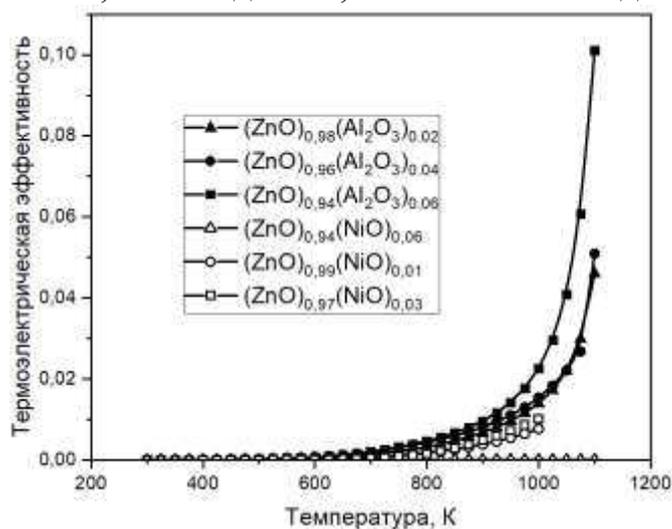
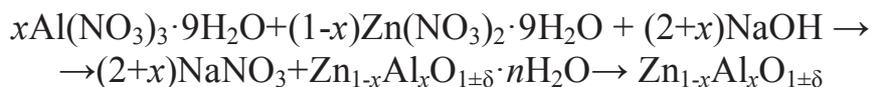


Рисунок 2 – Свойства образцов, легированных оксидами

Для получения твердого раствора замещения  $Zn_{1-x}Al_xO$  использовался метод соосаждения с подобной технологией, описанной выше.



В ходе РФА не было обнаружено примесных фаз, образцы являются однофазными.

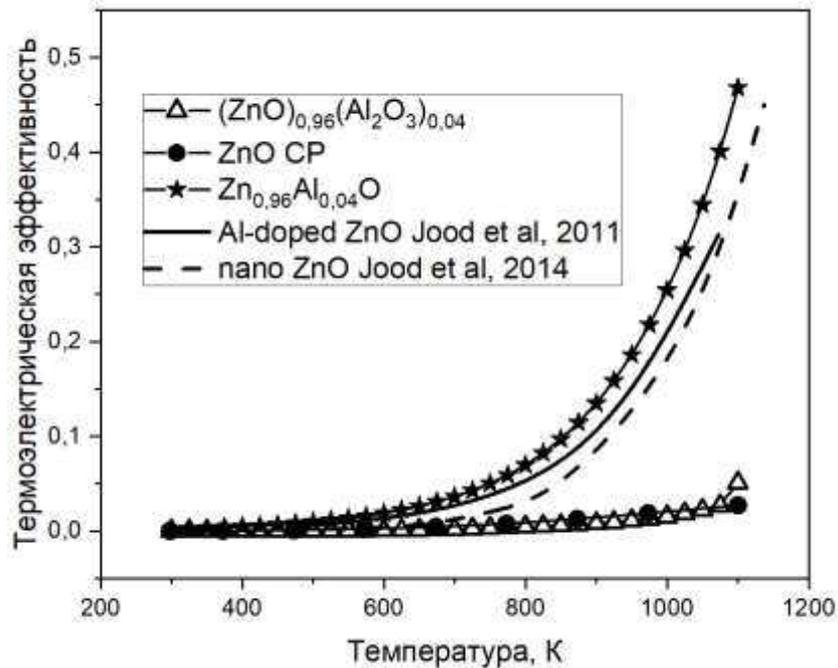


Рисунок 3 – Эффективность образцов с оксидом алюминия полученного методом хим. соосаждения

Было обнаружено, что легирование ZnO ионами Al<sup>3+</sup> позволяет значительно повысить ТЭ добротность. Внедрение иона Al<sup>3+</sup> в решетку ZnO значительно снижает электросопротивление за счет создания донорных уровней в запрещенной зоне. Решеточный вклад теплопроводности также снижается из-за изменения параметров решетки, вызванных внедрением Al.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Zhang D. B. et al. Enhanced Al/Ni co-doping and power factor in textured ZnO thermoelectric ceramics prepared by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2016.

2 Pham A. T. T. et al. Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of Ga and In dually doped-ZnO thin films // Journal of Alloys and Compounds. – 2018.