

Príprava a stanovenie vlastností termoelektrických materiálov na báze SNSE

František Mihok¹
Karel Saksl²

¹ Ústav materiálového výskumu SAV v.v.i.; Watsonova 47 04001 Košice Slovensko; fmihok@saske.sk

² Fakulta materiálov metalurgie a recyklácie TUKE; Letná 1/9, 042 00 Košice; karel.saksl@tuke.sk

Grant: 2/0039/22

Název grantu: VEGA

Oborové zamčrení: JJ - Ostatní materiály

© GRANT Journal, MAGNANIMITAS Assn.

Abstrakt Termoelektrické generátory predstavujú unikátnu možnosť ako zlepšiť energetický manažment. Moduly sú vyrobené zo špecializovaných materiálov z termoelektrickými vlastnosťami a predstavujú cenovo dostupné, jednoduché, ľahké na údržbu a reverzibilné riešenie ako narábať s energiou prebytkového tepla. Moduly pozostávajú z mnohých párov N a P polovodičov zapojených v sérii. Zariadenia sú veľmi flexibilné v ich použití ako ohrievacie, chladiace alebo elektrinu generujúce zariadenia na základe Peltierovho a Seebeckovho efektu. Hlavnou nevýhodou termoelektrických modulov je ich nízka efektívnosť. Avšak, nové materiály s výrazne zlepšenou účinnosťou zmeny tepelnej energie na elektrickú vzbudili nový vedecký a komerčný záujem o tieto materiály. Cieľom tohto príspevku je pripraviť nový spoľahlivý postup ako merať termoelektrické parametre, najmä Seebeckov koeficient a elektrickú vodivosť. Komerčné riešenia vyžadujú nemalé investície. Naše riešenie je vďaka 3D tlači cenovo dostupné a reprodukovateľné. Zároveň naša metóda využíva veľké množstvo referenčných materiálov pre zabezpečenie presnosti v širokých meraných rozsahoch. Materiály, na báze SnSe zliatiny, opísané v tomto príspevku predstavujú ideálny materiál pre prípravu termoelektrických modulov. Pomocou malého množstva prímiesí vieme získať polovodič typu P aj N. Vďaka tomu majú oba materiály veľmi podobné mechanické, fyzikálne a chemické vlastnosti. Účinnosť týchto materiálov je taktiež adekvátna na pomery termoelektrických materiálov

Kľúčová slova termoelektrický materiál, polovodič, Seebeckov koeficient

1. TERMOELEKTRICKÉ EFEKTY A MATERIÁLY

S rastúcou populáciou postupne narastajú aj jej energetické nároky. Zároveň spotreba energie modernej spoločnosti rastie. Obnoviteľné zdroje energie a efektívny energetický manažment sú nevyhnutné pre dosiahnutie energetických nárokov bez ďalšieho ničenia životného prostredia našej planéty. Termoelektrické materiály predstavujú významný článok pre spracovanie prebytkovej tepelnej energie pri výrobných, transportných ale aj iných procesoch. Termoelektrické generátory vyrobené z týchto materiálov môžu byť montované takmer kdekoľvek kde vzniká teplotný gradient. Avšak účinnosť termoelektrických generátorov sa v dnešnej dobe pohybuje okolo 5-20%. Zároveň zariadenia s vysokou účinnosťou často

využívajú drahé, málo dostupné a toxické kovy. Preto je potrebné aby sa materiálový výskum v tejto oblasti aj naďalej vyvíjal a hľadali sa nové účinnejšie a cenovo dostupnejšie materiály. Materiály s možnosťou uplatnenia v širších spektrách teplotných gradientov zároveň umožnia efektívnejšie fungovanie nových procesov. Vzniknuté termoelektrické zariadenia sú veľmi jednoduché na prevádzku a údržbu.

Termoelektrický efekt ako prvý opísal Thomas Johann Seebeck v 19. storočí. Seebeckov koeficient alebo termovýkon opisuje vzťah medzi teplotným gradientom a vzniknutým potenciálom.

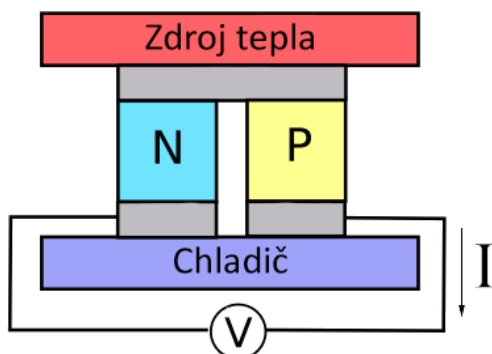
$$V = \alpha(T_h - T_c) \quad (1)$$

Kde V predstavuje potenciálový rozdiel, α Seebeckov koeficient a T_h, T_c teploty na horúcom a studenom konci. O pár rokov neskôr J.C.A. Peltier pozoroval, že pri prechode prúdu systémom pozostávajúcim z 2 rozdielnych kovov dochádzalo k ohrievaniu jednej a ochladzovaniu druhej strany. Vzťah medzi oboma pozorovaniami bol neskôr vysvetlený a komplexne opísaný lordom Kelvinom. Aktuálne dostupné termomateriály dosahujú len nízke hodnoty účinnosti konverzie: 5-20% (solárne články ~40%). Účinnosť termoelektrických materiálov vieme definovať s použitím bezrozmernej veličiny ZT podľa vzťahu:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2)$$

Kde α predstavuje Seebeckov koeficient, σ je elektrická vodivosť, T je absolútna teplota a κ je tepelná vodivosť. Z tejto rovnice vyplýva, že ideálny termoelektrický materiál má vysoké hodnoty Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti a nízke hodnoty tepelnej vodivosti. Typicky tieto podmienky najlepšie spĺňajú polovodiče.

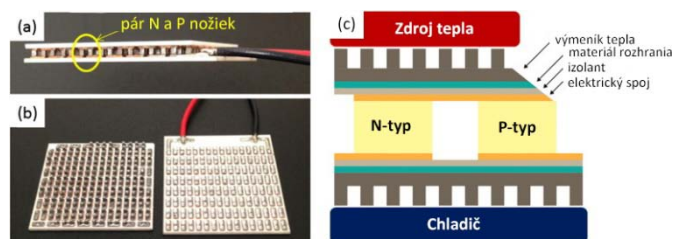
Bežné termoelektrické zariadenie pozostáva z dvoch polovodičov. Jeden polovodič typu N a jeden typu P. Tieto polovodiče sú prepojené v sérii (Obrázok 1). Po vložení teplotného gradientu na zariadenie dochádza k pohybu elektrónov medzi polovodičmi a tým k vzniku prúdu.



Obrázok 1 Schéma fungovania termočlánku

Typický potenciálový rozdiel vznikajúci na jednom N-P je na úrovni mV až μ V. V komerčných termočlánkoch sú preto zapojené desiatky až stovky párov aby bolo možné získať bežný pracovný potenciál 3,33; 5; 9; 12 V a iné (Obrázok 2).

Termoelektrické materiály sa už dlhé roky využívajú v RTG (rádioaktívny termoelektrický generátor), ktorými sú poháňané mnohé vesmírne sondy. Na toto využitie ich predurčuje ich jednoduchosť a možnosť bezúdržbového chodu. Automobilky experimentujú s prídavkom termoelektrických generátorov na výfukové systémy automobilov. Malé množstvá elektrickej energie je možné generovať aj z teplotného gradientu medzi ľudským telom a okolím čo je postačujúce na poháňanie jednoduchých senzorických zariadení alebo napr. hodínok. Ako zdroj tepla je možné využiť aj solárnu energiu ako ekologický spôsob generovania elektrickej energie. Okrem teplotných a elektrických konverzií je možné termoelektriká využiť aj na presné meranie teploty [1].



Obrázok 2 Schéma komerčne dostupného termočlánku; a) znázornenie páru N, P nožík; b) rozobratý termočlánok; c) schéma komerčného termočlánku [2]

2. PODMIENKY EXPERIMENTU

Ako vyplýva z rovnice 2 Seebeckov koeficient a elektrická vodivosť predstavujú potrebné parametre na kvalitatívne vyhodnotenie termoelektrického materiálu. Pri meraniach Seebeckovho koeficientu je potrebné mať materiál zapojený do elektrického okruhu na dvoch miestach. V prípade elektrickej vodivosti je kvôli presnosti potrebné zapojenie na štyroch miestach. V prípade použitia materiálov vo forme tyčinky to nepredstavuje problém. Mnohé termoelektrické materiály je ale potrebné pripravovať rôznymi lisovacími spôsobmi kedy vznikajú diskové materiály. Tieto disky je možné rezať do formy tyčínok ale tento proces je zdĺhavý a často nevhodný kvôli krehkosti mnohých termoelektrických materiálov. Termoelektrické materiály sa ešte zvyknú pripravovať vo forme tenkých filmov. Tieto materiály avšak vyžadujú špeciálne metódy s veľmi presnou reguláciou teploty ako napr. TPS „hot disk Transient Plane Source“. Táto metóda je bežne dostupná iba v komerčných zariadeniach a nie je jednoducho napodobiteľná.

J. de Boor a kolektív navrhli systém na meranie elektrickej vodivosti v ktorom je možné použiť aj diskové vzorky. Avšak na zistenie skutočnej vodivosti materiálu ρ z nameranej vodivosti R je potrebné brať do úvahy GCF (geometrický korekčný faktor):

$$\rho = R \cdot GCF \quad (3)$$

V prípade použitia tyčínok alebo drôtov je tento GCF vyjadrený ako:

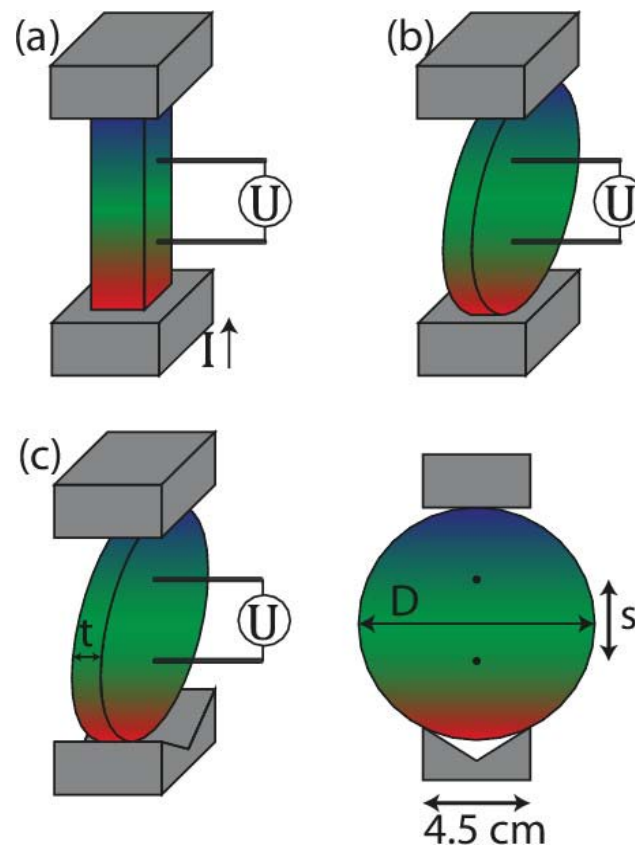
$$GCF_{tyč} = \frac{A}{s} \quad (4)$$

Kde A predstavuje plochu prierezu tyče a s vzdialenosť bodov na ktorých je meraní potenciál. S použitím diskov je rovnica pre GCF zložitejšia:

$$\frac{GCF}{t} = \frac{1 + A_1 \ln D + A_2 \ln s}{A_3 + A_4 \ln D + A_5 \ln s} \quad (5)$$

Kde t predstavuje hrúbku disku, D priemer disku a A_{1-4} parametre. Ako ideálne pre disky s priemerom 10 – 25,4 mm sa ukázali parametre [3]:

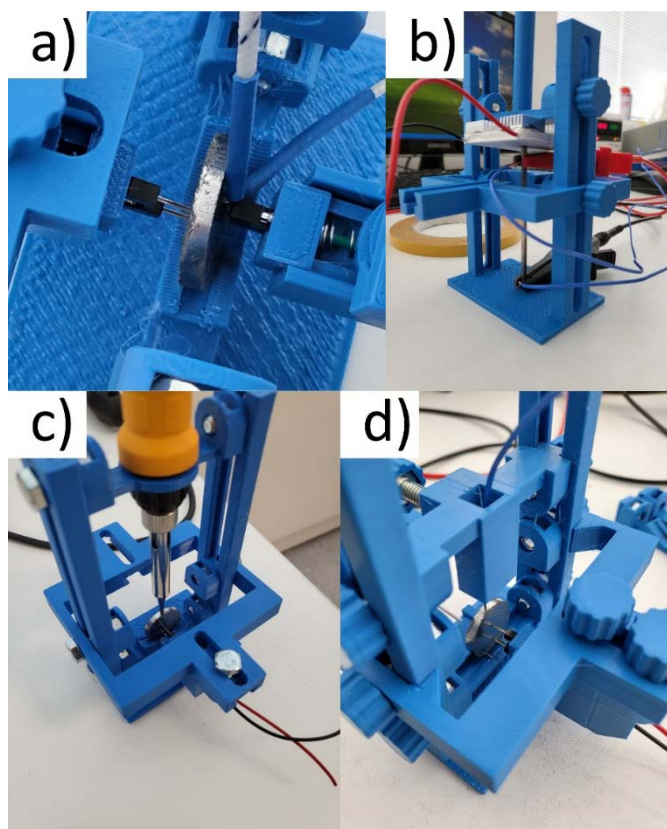
$$A_1 = 0,7403; A_2 = 1,0390; A_3 = 1,1228; A_4 = -0,2955; A_5 = 0,1622$$



Obrázok 3 Schéma systému na meranie elektrickej vodivosti podľa J. de Boora; a) meraná vzorka - tyčinka; b,c) meraná vzorka – disk [3]

Na základe systému navrhovaného J. de Booram (Obrázok 1) sme pripravili našu verziu systému. Celý systém bol navrhnutý pomocou CAD programov. CAD modely boli vyhotovené na 3D tlačiarňi a na spájanie modulov boli použité bežné metrické skrutky. Celý systém bol navrhnutý tak aby mohol fungovať modulárne. Prvou výhodou tohto modulárneho prístupu je možnosť merať priamo na systéme aj Seebeckov koeficient a nie je len elektrická vodivosť. Na vzorku je možné napažiť rôzne meracie sondy v hornej a dolnej polohe a na

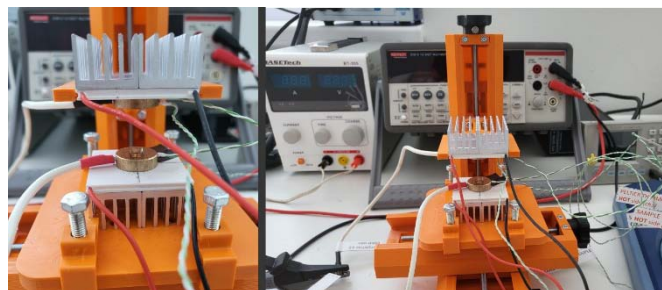
krhových plochách z oboch strán. Vďaka modularite systému je možné na ohrev, ktorý je potrebný pri meraniach Seebeckovho koeficientu, využívať rôzne zdroje tepla ako spájkovací hrot, termoelektrický generátor, výkonové odpory a iné výhrevné telesá. Okrem diskových vzoriek dokáže systém pracovať aj s tyčinkovitými vzorkami, ktoré predstavujú druhy najtypickejší tvar termoelektrických materiálov. Na zmenu medzi meranými veličinami je potrebné na systéme vykonávať väčšie množstvo zmien keďže uchytenie vzorky je rozdielne. Systém umožňuje vykonávať presnejšie merania počas dlhšej doby a s väčšou možnosťou regulácie teploty. Celková modularita umožňuje jednoducho zakomponovať nové tvary meraných vzoriek a zároveň šetrí celkové množstvo potrebného materiálu. Hlavnou nevýhodou systému je výrobný materiál. Plastu typu PLA sa radikálne menia mechanické vlastnosti pri $\sim 65^\circ\text{C}$. Tým pádom nie je možné systém využívať na merania pri teplotách vyšších ako 55°C (Obrázok 2).



Obrázok 2 3D vytlačný systém na meranie parametrov termoelektrických materiálov; a) mód merania Seebeckovho koeficientu; b) mód merania s tyčinkou; c) mód merania s použitím spájkovacieho hrotu; d) mód merania elektrickej vodivosti

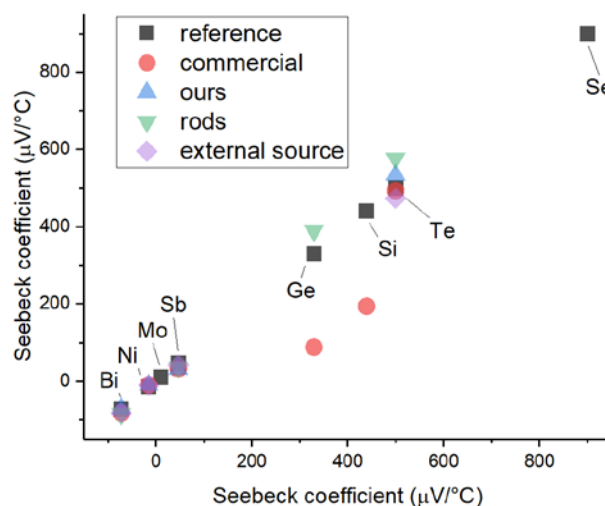
Na základe poznatkov a skúseností získaných počas meraní na aparátúre sme pripravili jej novú vylepšenú verziu THEMA (THERmoElectric Measuring Apparatus). Táto verzia znížila celkovú modularitu systému na úkor stabilnejšieho uchytenia vzoriek a celkové zjednodušenia manipulácie a práce. V tejto verzii bolo taktiež priamo zakomponované, okrem ohrevu, aj chladenie. To sa ukázalo ako nevyhnuté pre stabilitu a opakovateľnosť meraní. Nová verzia umožňuje oveľa jednoduchšiu manipuláciu so vzorkami pričom zachováva možnosť merať vzorky rôznych tvarov. To je sprostredkované najmä novým typom držiaku vzoriek. Tento držiak zároveň slúži na zber dát o potenciály a teplote na vzorke (Obrázok 3). Teplota je tradične meraná s použitím termočlánkov typu K. Použité, ale môžu byť aj iné typy termočlánkov, termistorov a termovízny spôsob rovnako ako v prípade pôvodnej aparátúry. Zber

teplotných dát prebieha pomocou dataloggera (Pico Technology TC-08, UK). Údaje o potenciály sú zaznamenávané pomocou multimetra (Keithley 2100, USA). Na monitoring, spájanie a prvotné vyhodnotenie zbieraných dát sme pripravili vlastný Python program.



Obrázok 3 Aparatúra THEMA; držiaky vzoriek viditeľné vľavo

Kalibrácia celej aparátúry prebiehala na materiáloch so známymi hodnotami Seebeckovho koeficientu. Pôvodne sme si tieto materiály pripravili sami avšak pri niektorých sme pozorovali vysoké odchýlky. Po zaobstaraní vysoko-čistých materiálov v diskovej podobe sme aparátúru kalibrovali znova s rovnakých výsledok. Na základe toho spochybňujeme tabuľkové hodnoty pre niektoré materiály, ktoré sa môžu vyskytovať vo viacerých podobách na základe spôsobu ich prípravy napr. kremík. Málo vodivé materiály sa ukázali ako problematické pre meranie Seebeckovho koeficientu, kvôli limitáciám multimetra. Niektoré málo vodivé materiály sme dokázali zmerať potom čo sme do systému priviedli napätie z externého zdroja. Selén a molybdén sa nám nepodarilo zmerať ani týmto spôsobom (Obrázok 4). Pri meraní skúmaných materiálov je na dáta aplikovaná korekcia získaná na základe meraní referenčných materiálov. Táto lineárna korekcia v sebe zahŕňa špecifiká nášho spôsobu merania a našej aparátúry (prechodové odpory aparátúry, tepelné kapacity držiakov, odvod tepla cez sondy a iné).

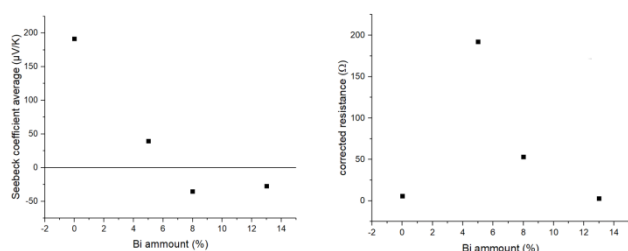


Obrázok 4 Porovnanie referenčných a hodnôt nameraných na aparátúre THEMA; vzorky v tvare diskov (commercial, ours), tyčiek (rods) a s použitím externého zdroja (external source)

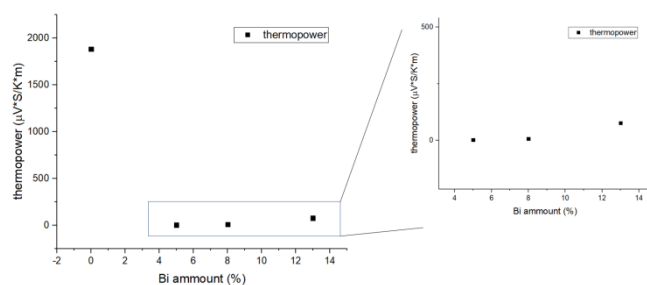
Ako prvotné termoelektrické materiály na preskúmanie sme si vybrali zliatinu SnSe. Bolo zistené, že nízke množstvá dopantu Sb zmenia zliatinu na polovodič typu N z pôvodného P [4]. Na základe toho sme sa rozhodli tieto zliatiny pripraviť. Zliatiny sme pripravovali z čistých prvkov zmiešaním v požadovaných pomeroch a tavením pri 500°C po dobu 12 hodín. Získané taveniny sme

rozdrvili a pomocou SPS (Spark Plasma Sintering) sme vyrobili disky s priemerom 20 mm. Na týchto diskoch sme sa pokúsili zmerať Seebeckove koeficienty avšak sme získavali rádovo odlišné hodnoty, ale polarita materiálov bola rovnaká ako v prípade originálneho článku. To nás podnietilo k vytvoreniu si vlastného pokročilejšieho postupu na meranie termoelektrických vlastností. S použitím najnovšej verzie aparatury THEMA sme získali hodnoty Seebeckovho koeficientu v správnych rádoch, ale polarita na vzorkách typu N sa zmenila na P.

Ako následný dopant sme si vybrali Bi. Podobne ako v prípade Sb sme dúfali, že sa nám podarí pripraviť zliatiny vykazujúce rôznu polaritu na základe množstva dopantu. Celý proces prípravy bol rovnaký. Podrvené prášky sme najskôr skúmali EDX metódou aby sme overili chemické zloženie. Následne sme vykonali XRD analýzu, ktorá nám potvrdila prítomnosť SnSe zliatiny s miernym posunom peakov. Tieto posuny prináležia vplyvu dopantu na celkovú štruktúru materiálu. Počas spekania v SPS bola použitá nová forma aby sme predišli kontaminácii s Sb. Pripravené materiály vykazujú rôznu polaritu na základe množstva dopantu (Obrázok 7). N polovodiče ale vykazujú veľmi nízke hodnoty Seebeckovho koeficientu a tým pádom aj hodnoty „thermopower“ (Obrázok 8). Merania tepelnej vodivosti na vzorkách ešte neboli vykonané takže hodnotu ZT našich materiálov nevieme stanoviť.



Obrázok 7 Hodnoty Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti pre zliatinu $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_1$



Obrázok 8 Hodnoty „thermopower“ pre zliatinu $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_1$

3. ZÁVER

Systémy opísané v tejto práci umožňujú efektívne, rýchlo a presne stanoviť hodnotu Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti. Oba systémy sú cenovo a materiálne dostupné vďaka 3D tlačí. Obe aparatury umožňujú pracovať do teplôt ~100°C a s použitím technických plastov je možné dosiahnuť teploty ~150°C. Presnosť merania sme overili s použitím 8 referenčných materiálov pričom, kvôli technickým obmedzeniam sme dokázali spoľahlivo pracovať iba so 4-mi materiálmi. Pre iné aparatury opísané v literatúre je bežne využívaný na kalibráciu iba 1 materiál, najčastejšie Cu s veľmi nízkou hodnotou Seebeckovho koeficientu. Náš spôsob kalibrácie pokrýva široký rozsah Seebeckovho koeficientu v kladnej aj zápornej oblasti. Po navrhnutí vhodnej metodiky pre spoľahlivé meranie málo vodivých materiálov môžu byť vykonané zmeny aparatury na zakomponovanie týchto postupov. Aparatúru v iných ohľadoch považujeme za hotovú a spoľahlivú pre merania pri izbovej teplote.

Vďaka možnosti merať vlastnosti termoelektrických materiálov sa môžeme opäť začať venovať príprave termoelektrických materiálov. Pripravené materiály na báze zliatiny SnSe dopovanej Sb sa podľa prvotných meraní tvárili ako ideálny materiál pre prípravu termoelektrických modulov. Po meraní na aparatúre THEMA sa avšak ukázalo, že očakávané polovodiče typu N sa správajú ako slabé polovodiče typu P. V druhej sérii s dopantom Bi sa nám podarilo pripraviť polovodiče typu P aj N. Avšak, pripravené polovodiče typu N vykazujú veľmi nízke hodnoty Seebeckovho koeficientu a „thermopower“. Plánuje sa tomuto typu zliatiny venovať aj naďalej keďže je zložená s cenovo dostupných prvkov s výraznými termoelektrickými vlastnosťami. Hlavným zámerom pre pridávanie dopantov je získanie stabilného polovodiča typu N a takisto zvyšovanie hodnôt Seebeckovho koeficientu a elektrickej vodivosti.

Zdroje

1. M. Fejerčák, “VÝVOJ A VÝSKUM NOVÝCH TERMOELEKTRICKÝCH MATERIÁLOV,” Dizertačná práca, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Košice, 2019.
2. S. LeBlanc, “Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 1–2, pp. 26–35, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.susmat.2014.11.002.
3. J. de Boor, K. Zabrocki, J. Frohring, and E. Müller, “Electrical conductivity measurements on disk-shaped samples,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 7, p. 075104, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4886812.
4. C. Yamamoto et al., “Double Charge Polarity Switching in Sb-Doped SnSe with Switchable Substitution Sites,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 8, p. 2008092, Feb. 2021, doi: 10.1002/adfm.202008092.