

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

А.К. Федотов¹, Е.Н. Подденежный², Л.А. Близнюк³, Ю.А. Федотова⁴, А.В. Пашкевич⁵

¹Гл. науч. сотр., д-р физ.-мат. наук, профессор, fedotov@bsu.by

¹НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета, Беларусь

²Зав. лаб., д-р техн. наук, профессор, podd-evgen@yandex.ru

²Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Беларусь

³Заведующий лабораторией, lyuda@physics.by

³НПЦ НАНБ по материаловедению, Беларусь

⁴Зам. дир., д-р физ.-мат. наук, julia@her.by

⁴НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета, Беларусь

⁵Мл. науч. сотр., бакалавр, alexei.paschkevich@yandex.by

⁵НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета, Беларусь,

Аннотация. В данной работе представлены результаты изменения структуры, электрических и термоэлектрических свойств образцов оксида цинка в результате легирования железом, никелем, алюминием и титаном (в разных комбинациях), полученных по керамической технологии. Показано, что легирование железом значительно усиливает эффект Зеебека (на 50-100%) вследствие уменьшения концентрации электронов, тогда как алюминий, никель и титан относительно слабо влияют на термоэлектрический эффект.

Ключевые слова: оксид цинка, керамики, эффект Зеебека, легирование.

В настоящее время большое внимание уделяется твердотельным термоэлектрическим преобразователям (ТЭП), которые имеют как преимущества, так и недостатки перед традиционными генераторами электроэнергии. К преимуществам относится экологическая чистота, относительная простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надёжность и возможность миниатюризации без потери эффективности ТЭП. Однако наряду со стоимостными показателями термоэлектрических материалов (ТЭМ), широкому применению ТЭП препятствует низкая эффективность преобразования, вследствие неоптимального соотношения электропроводности, теплопроводности и коэффициента Зеебека [1]. Поэтому задача разработки новых типов ТЭМ на основе порошковых керамик весьма актуальна в настоящее время.

В данной работе были получены потенциальные ТЭМ на основе оксида цинка, которые были синтезированы на основе керамических технологий с использованием порошков оксидов железа, алюминия (Al), никеля (Ni) и титана (Ti) в качестве легирующих агентов. На полученных образцах были проведены исследования микроструктуры, химического и фазового состава керамик, измерения температурных зависимостей электросопротивления в диапазоне 20 – 700 К) и коэффициента термоэдс при комнатной температуре.

Керамические образцы получались двумя способами. В способе 1 использовался метод управляемого синтеза наноструктурированных порошков

ZnO, Al₂O₃, TiO₂ и NiO в условиях термохимического процесса (горения) [2]. При этом в качестве восстановителя использовались смеси карбамида и ГМТА, а в качестве окислителя - азотнокислые соли Zn, Al, Ti и Ni. Для синтеза керамик полученные порошки оксидов смешивались (с добавлением связки) в разных комбинациях, компактировались в таблетки путем прессования и спекались в течение 3-х часов при 1200 °С. В способе 2 использовалась процедура двухстадийного получения керамик из компактированных смесей коммерческих порошков ZnO, FeO, Fe₂O₃ и NiO (синтез при 900 °С в течение 2 ч и последующее 2 часовое спекание при 1200 °С) [3].

Химический состав и микроструктура определялись с помощью СЭМ с приставкой для энергие-дисперсионного рентгеновского анализа. Фазовый состав устанавливался с помощью рентгено-дифракционного анализа (РДА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) при комнатной температуре. Параметры решетки фаз устанавливались с помощью данных РДА. Данные РДА и СКР показали, что при легировании оксида цинка Al₂O₃ наблюдаются 3 фазы (вюрцитная фаза ZnO, ганитная фаза ZnAl₂O₄ и фаза остаточного оксида Al₂O₃), при добавлении NiO обнаружено 2 фазы (вюрцитная ZnO и остаточный оксид NiO), а при введении TiO₂ были выявлены фазы ZnTiO₃ и остаточный TiO₂.

Как показали эксперименты, легирование ZnO разными оксидами по-разному влияет на значения коэффициента термоэдс S_{эдс}. К примеру, использование в качестве легирующего агента Al₂O₃ с содержанием менее 0,05 практически не изменяет значений термоэдс ZnO. Однако при легировании с содержанием Al₂O₃ свыше 0,05 значение S_{эдс} увеличилась примерно на 30% по сравнению с нелегированным ZnO. Легирование оксидом никеля повышает S_{эдс} примерно на 20 %. В образце (ZnO)_{0,775}(TiO₂)_{0,19}(Al₂O₃)_{0,03}(NiO)_{0,005} за счет легирования TiO₂ значения S_{эдс} увеличиваются на 25-30%. Наибольшее увеличение S_{эдс} наблюдалось при добавлении к ZnO 10 вес.% FeO либо Fe₂O₃ (на 50% и 100%, соответственно). Результаты измерения S_{эдс} свидетельствуют о его определенной корреляции с удельным электросопротивлением ρ изученных образцов: величина S_{эдс} растет с увеличением концентрации носителей заряда n_n и падением ρ.

Литература

1. Голдсмит, Х. Дж. Эксперименты по непосредственному измерению термоэлектрической добротности / Термоэлектричество. – 2006. – № 1. – С. 5–15.
2. А.В. Павленок. Структура и свойства керамических композиционных материалов на основе оксида цинка / А.В. Павленок, Е.Н. Подденежный, Н.Е. Дробышевская, А.А. Бойко, А.К. Федотов, А.В. Пашкевич, К.Н. Кирильчик // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого – 2018. - № 2. - С. 50 – 57.
3. A.S. Fedotov. Electric properties of composite ZnO-based ceramics doped with Fe / A.V. Pashkevich, L.A. Bliznyuk, J. Kasiuk, A.K. Fedotov, N.A. Basov, I.A. Svito, M. Budzyński, M. Wiertel, P. Zukowski // Przegląd Elektrotechniczny. – 2018. - nr 3. - P. 197-199.