

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ [Cu₂Se]_x[Cu₂O]_{100-x}

Шуваев А.С., Иванов А.С., Михайлов А.В.

ОАО «Корпорация НПО «РИФ», Воронеж, Россия
Воронежский Государственный Технический Университет, Воронеж,
Россия

E-mail: shved36rus@bk.ru

Введение

Получение и преобразование энергии - одно из важнейших направлений деятельности современной цивилизации. Поскольку наиболее удобная и универсальная форма энергии для практических применений - электрическая, то особое значение имеет разработка наиболее эффективных методов её получения [1]. Большое внимание в этой связи обращено на твердотельные термоэлектрические преобразователи, поскольку они имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надёжность, возможность миниатюризации без потери эффективности [2-3]. Основными факторами, сдерживающими широкое использование термоэлектрических устройств, являются низкая термоэлектрическая добротность и высокая стоимость исходного сырья. Эффективность термоэлектрического преобразования [4]

$$ZT = (\sigma S^2 / \chi) T \quad (1)$$

определяется электропроводностью (σ), термоэдс (S), теплопроводностью (χ) материала термоэлемента и температурой источника тепловой энергии (T).

Ожидается, что при достижении термоэлектрической добротности $ZT=3$ эффективности термоэлектрических материалов будет достаточно для повсеместного вытеснения компрессорных холодильных агрегатов термоэлектрическими [5]. Поэтому разработка новых недорогих термоэлектрических материалов с высокой эффективностью преобразования энергии представляет большой научный и практический интерес.

Весьма перспективными термоэлектрическими материалами являются оксиды металлов, обладающие высоким коэффициентом Зеебека, но низкой электропроводностью, что отрицательно сказывается

на термоэлектрической добротности материала [6-7]. Повысить добротность таких систем можно увеличением коэффициента Зеебека, либо электрической проводимости. Увеличение электрической проводимости можно добиться путем введения в оксиды металлов халькогенидов [8].

Принимая во внимание выше сказанное, в работе поставлена задача синтезировать композиционный материал системы [Cu₂Se]_x[Cu₂O]_{100-x}. Выбор исходных компонентов обусловлен их электрофизическими свойствами. Так Cu₂O обладает высоким коэффициентом термо-э.д.с. ~ 1200 мкВ/К, но значение его удельного электрического сопротивления слишком велико. С другой стороны Cu₂Se, обладающий хорошей проводимостью, имеет низкий коэффициент термо-э.д.с. ~ 100 мкВ/К. Еще одним фактором в пользу такого выбора исходных компонентов стала их одинаковая симметрия кристаллической решетки, отличающаяся лишь параметром $a(\text{Cu}_2\text{O})=0,427$ нм, $a(\text{Cu}_2\text{Se})=0,394$ нм.

1. Образцы и методика эксперимента

В работе было исследовано 13 образцов различного состава системы [Cu₂Se]_x[Cu₂O]_{100-x}, полученных методом горячего прессования при давлении 300 МПа и температуре 350°C.

Составы образцов варьировались между Cu₂O и Cu₂Se с шагом 5 и 10 масс %. Смешивание исходных компонентов в необходимой пропорции проводилось в планетарной шаровой мельнице «сухим способом» в халцедоновых барабанах при отношении веса шаров из халцедона к весу порошковой смеси 10:1 в течение 4 часов в воздушной среде. Изготовленные образцы имели остаточную пористость 1 – 3 %.

Удельное электрическое сопротивление было измерено методом амперметра-вольтметра на постоянном токе по четырехпроводной схеме. Относительная погрешность измерения электросопротивления исследуемых образцов не превышала 3 %.

Термоэдс измеряли с применением двух термопар медь-константан, размещенных на разных сторонах образца, между которыми создавался градиент температур 20-30 К. Относительная погрешность измерения термоэдс исследуемых образцов не превышала 7 %.

2 Результаты эксперимента

Зависимости коэффициента термо-э.д.с. и удельного электрического сопротивления системы [Cu₂Se]_x[Cu₂O]_{100-x} от концентрации Cu₂O при комнатной температуре для образцов, полученных горячим прессованием, представлены на рис.1 а и рис.1 б, соответственно.

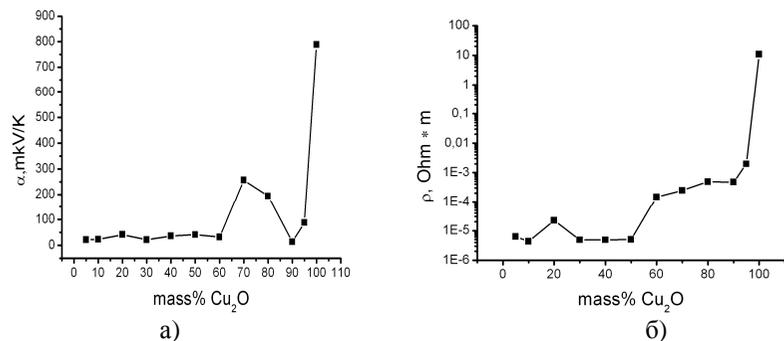


Рис.1. Зависимости коэффициента термо-э.д.с. (а) и удельного электрического сопротивления (б) системы $[\text{Cu}_2\text{Se}]_x[\text{Cu}_2\text{O}]_{100-x}$ от концентрации Cu_2O при комнатной температуре.

В общем случае, меняется преобладающий вклад в термо-э.д.с. основных компонентов композита [9-10], это происходит уже при составе $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{10}[\text{Cu}_2\text{O}]_{90}$. Основное внимание привлекает возникающий пик термо-э.д.с., соответствующий концентрации ~ 70 масс % Cu_2O . Однако, зависимость удельного электрического сопротивления ведет себя монотонно в этой области.

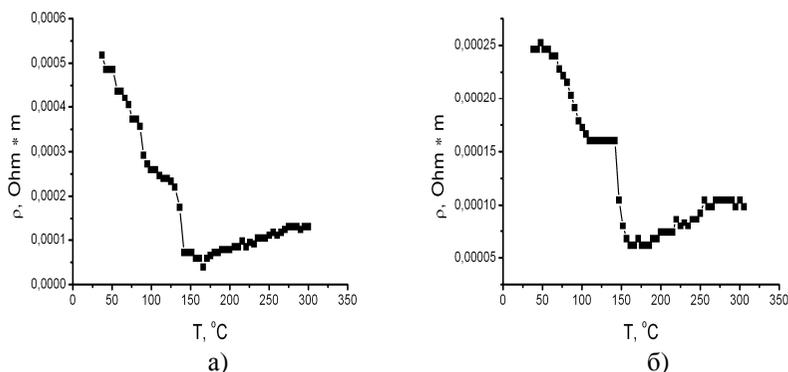


Рис.2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления от температуры образцов системы $[\text{Cu}_2\text{Se}]_x[\text{Cu}_2\text{O}]_{100-x}$ для концентрации Cu_2O а) 80 масс %; б) 70 масс %.

Поскольку наибольший интерес представляют составы исследуемой системы с концентрацией Cu_2O 70 и 80 масс. %, для них были исследованы температурные зависимости электрического сопротивления, результаты которых представлены на рис.2.

С увеличением температуры удельное электрическое сопротивление вначале уменьшается, достигая минимума при температуре около 150°C , а затем наблюдается медленный рост с температурой.

На температурных зависимостях коэффициента термо-э.д.с. исследованных образцов (рис.3), составы которых лежат в окрестности наблюдаемого на концентрационной зависимости термо-э.д.с. пика, также наблюдается минимум при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$.

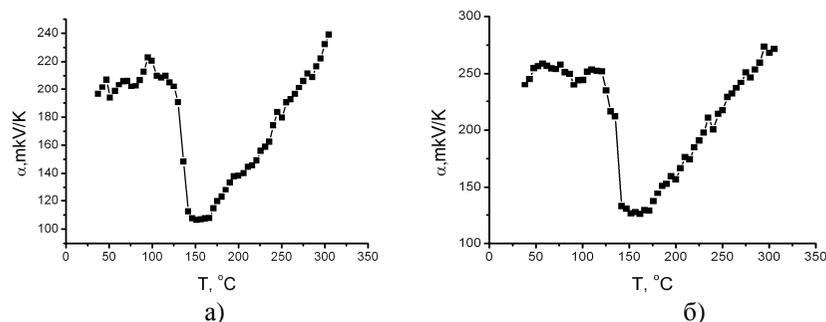


Рис.3. Температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. образцов системы $[\text{Cu}_2\text{Se}]_x[\text{Cu}_2\text{O}]_{100-x}$ для концентрации Cu_2O а) 80 масс %; б) 70 масс %

3. Обсуждение результатов

Из полученных в ходе исследований данных расчетным путем были получены значения важной характеристики термоэлектрического материала – генераторной мощности полученных образцов.

$$P = \frac{\alpha^2}{\rho} \quad (2)$$

где α – коэффициент термо-э.д.с., ρ – удельное электрическое сопротивление.

Графики зависимостей полученных результатов представлены на рис.4.

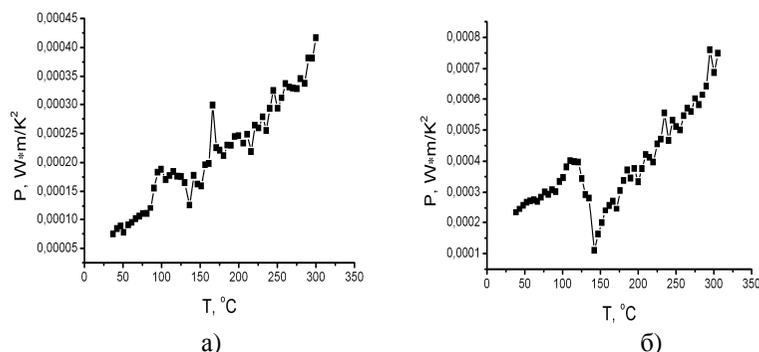


Рис.4.зависимость генераторной мощности от температуры образцов композита $[\text{Cu}_2\text{Se}]_x[\text{Cu}_2\text{O}]_{100-x}$ для концентрации Cu_2O а) 80 масс%; б) 70 масс%.

Из полученных зависимостей видно, что минимум генераторной мощности образца состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{30}[\text{Cu}_2\text{O}]_{70}$ около $\sim 150^\circ\text{C}$. У образца состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{20}[\text{Cu}_2\text{O}]_{80}$ наблюдается монотонный рост зависимости генераторной мощности, однако, значения этого параметра ниже примерно в 2 раза, чем у предыдущего образца.

Значение генераторной мощности образца состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{30}[\text{Cu}_2\text{O}]_{70}$ при температуре 305°C равно $7,48701 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{м} / \text{К}^2$, для сравнения у $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3[\text{Pb}]$ – материала, используемого на данный момент в термоэлектрических генераторах, значение генераторной мощности при той же температуре составляет $14,415 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{м} / \text{К}^2$.

Заключение

1. Исследованы фазовый состав и электрические свойства системы $\text{Cu}_2\text{Se}]_x[\text{Cu}_2\text{O}]_{100-x}$ различного состава, полученных методом горячего прессования при давлении 300 МПа и температуре 350°C .

2. На концентрационной зависимости коэффициента термо-э.д.с. горяче-прессованных образцов проявляется пик вблизи состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{30}[\text{Cu}_2\text{O}]_{70}$, при этом зависимость удельного электрического сопротивления ведет себя монотонно во всем интервале концентраций, возрастая с увеличением концентрации Cu_2O .

3. Для образцов состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{30}[\text{Cu}_2\text{O}]_{70}$ и $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{20}[\text{Cu}_2\text{O}]_{80}$ изучены температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. и удельного электрического сопротивления. Наблюдается минимум при

температуре $\sim 150^\circ\text{C}$, связанный с изменением механизма проводимости от активационного к металлическому.

4. Рассчитаны температурные зависимости генераторной мощности для образцов системы состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{20}[\text{Cu}_2\text{O}]_{80}$ и $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{30}[\text{Cu}_2\text{O}]_{70}$. Показано, что для образца состава $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{30}[\text{Cu}_2\text{O}]_{70}$ значение генераторной мощности примерно в 2 раза ниже, чем у используемого в настоящее время термо-генераторного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев И.П. Звягин – Успехи физических наук. – 2010. – №8. – С. 821 – 837.
2. Анатычук Л.И., Семенюк В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. - Черновцы: Прут, 1992. - 364 с.
3. Поздняков Б.С., Коптелов Е.А. Термоэлектрическая энергетика. - М.: Атомиздат, 1974. – 264 с.
4. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.: Из-во АН СССР, 1960. – 188 с.
5. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008. – Т. 77. - № 1. – С. 3-21.
6. Oxide Thermoelectrics / K. Koumoto, I. Terasaki, T. Kajitani, M. Ohtaki, R. Funahashi. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 148 p.
7. Chang Liu, Donald T. Morelli. Thermoelectric Properties of Hot-Pressed and PECS-Sintered Magnesium-Doped Copper Aluminum Oxide // Journal of Electronic Materials, 2011, Vol. 40, No. 5, P. 678-681.
8. Katherine R. Stevens, Mercouri G. Kanatzidis, Simon Johnsen, Steven N. Girard. Investigation of the Thermoelectric Properties of Metal Chalcogenides with SnSe // Nanoscape, 2010, Volume 7, Issue 1, Summer, p. 52- 58.
9. Чижиков, Д.М. Селен и селениды / Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. АН СССР ; Гос. ком. по черной и цвет. металлургии при Госплане СССР ; Ин-т металлургии им. А.А. Байкова. – М.: Наука, 1964. – 320 с.
10. Буш Г. Электронная проводимость неметаллов / Г. Буш // УФН. – 1952. - Вып. 2. – С. 324 – 325.