

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

-----***-----

Lê Thị Thu Hương

**XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU Ở
NHIỆT ĐỘ CAO**

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số: 60 44 07

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

TS. NGUYỄN TRỌNG TĨNH

Hà Nội – 2011

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: ***TS. NGUYỄN TRỌNG TĨNH***

Phản biện 1: ***PGS. TS. NGÔ THU HƯƠNG*** – Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phản biện 2: ***TS. NGUYỄN THANH BÌNH*** – Viện Khoa học Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Luận văn được bảo vệ tại Hội đồng chấm thi luận văn thạc sĩ khoa học tại: Đại học Khoa học tự nhiên vào hồi 15 giờ 00, ngày 04 tháng 01 năm 2012.

Có thể tìm đọc tại:

Trung tâm thông tin thư viện Đại học quốc gia Hà Nội.

MỞ ĐẦU

Trong cuộc sống hiện nay, con người cần đến nhiều nguồn năng lượng để phục vụ cho những mục đích khác nhau của mình. Những nguồn năng lượng có sẵn trong tự nhiên như than, khí đốt, dầu... được sử dụng từ rất sớm nhưng những nguồn năng lượng hóa thạch này có hạn, gây ra nhiều vấn đề có hại cho môi trường ảnh hưởng nghiêm trọng tới cuộc sống như ô nhiễm nguồn nước, không khí,... Tìm kiếm các nguồn năng lượng mới, sạch, thân thiện với môi trường, đáp ứng cho nhu cầu sử dụng là vấn đề cấp thiết hiện nay. Năng lượng nhiệt điện đang là nguồn năng lượng tiềm năng cho mục đích chuyển hóa năng lượng, đáp ứng yêu cầu của con người. Ưu điểm của các máy phát điện làm việc trên nguyên lý nhiệt điện (thermoelectric generation) thể hiện ở chỗ: tận dụng được các nguồn năng lượng nhiệt phân tán thành năng lượng điện; các máy phát điện nhiệt điện có hiệu suất tính theo lý thuyết cao hơn so với các máy phát bằng hơi nước, máy nổ... Máy phát nhiệt điện dựa trên nguyên tắc chuyển hóa trực tiếp nhiệt thành điện, nên không cần đến bộ phận chuyển động cơ khí, do vậy không gây ra tiếng ồn, hiệu suất chuyển hóa năng lượng tốt hơn so với các thiết bị phát điện khác.

Hiện tượng nhiệt điện được phát hiện và nghiên cứu bởi Seebeck (1821), cách đây khoảng 200 năm, sau đó là sự phát hiện ra hiệu ứng Peltier và hiệu ứng Thomson. Những hiệu ứng nhiệt điện đã được ứng dụng từ rất sớm: cặp nhiệt điện dựa theo hiệu ứng Seebeck, bộ phận làm lạnh theo hiệu ứng Peltier... Tuy nhiên, sử dụng hiệu ứng nhiệt điện cho mục đích phát điện vẫn là một thách thức cho các nhà khoa học và nghiên cứu công nghệ. Trên thế giới, các nước tiên tiến tập trung nguồn lực khoa học và công nghệ rất lớn cho việc nghiên cứu vật liệu và tính chất nhiệt điện.

Đại lượng đặc trưng cho hiệu suất của vật liệu chuyển hóa năng lượng nhiệt thành năng lượng điện là hệ số phẩm chất (figure of merit), Z . Vật liệu có khả năng ứng dụng trong thực tế phải có $ZT > 1$ và hoạt động ổn định trong vùng nhiệt độ làm việc. Các vật liệu có hệ số phẩm chất đáp ứng yêu cầu thực tế là Bi_2Te_3 được dùng làm các phần tử làm lạnh trong những ứng dụng từ rất sớm. Tuy nhiên, vùng làm việc của

các vật liệu sử dụng hiệu ứng Peltier là thấp, không đáp ứng yêu cầu cho các thiết bị phát điện. Việc tìm kiếm các vật liệu có ZT lớn, vùng làm việc ở nhiệt độ cao đang là đối tượng nghiên cứu của các nhà khoa học và công nghệ hiện nay.

Để có được giá trị ZT cao đòi hỏi vật liệu phải có hệ số Seebeck (α hay S) cao, độ dẫn điện (σ) lớn đồng thời độ dẫn nhiệt (κ) phải nhỏ. Trong thời gian gần đây, người ta coi hệ vật liệu bán dẫn có cấu trúc perovskite dạng ABO_3 biến thể là loại vật liệu tiềm năng, có thể tạo ra các tính chất nhiệt điện vượt trội cho mục đích phát điện ở vùng nhiệt độ cao.

Việc ứng dụng vật liệu nhiệt điện cho mục đích phát điện thường hoạt động ở vùng nhiệt độ cao. Do vậy, yêu cầu nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu ở vùng nhiệt độ cao là cần thiết. Trong các nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu ở vùng nhiệt độ cao (từ nhiệt độ phòng lên đến 1000°C) có những vấn đề khó khăn về mặt kỹ thuật thực hiện. Vì lý do đó, chúng tôi đã đặt mục tiêu xây dựng và thực hiện phương pháp nghiên cứu tính chất nhiệt điện ở vùng nhiệt độ cao, đặc biệt là vật liệu gốm bán dẫn.

Nội dung của phương pháp nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu ở vùng nhiệt độ cao bao gồm: đo tính chất cơ bản nhiệt điện (độ dẫn điện, hệ số Seebeck, thông số công suất), nghiên cứu tính chất nhiệt điện theo quan điểm tán xạ hạt tải trong vật liệu. Nội dung của luận văn bao gồm: danh mục bảng và hình ảnh, phần mở đầu, ba chương, kết luận và tài liệu tham khảo.

Chương 1: Tổng quan tính chất và vật liệu nhiệt điện

Đưa ra khái niệm về hiện tượng nhiệt điện, các hiệu ứng nhiệt điện xảy ra trong vật liệu và tính chất nhiệt điện cơ bản. Giới thiệu những vật liệu nhiệt điện kinh điển được sử dụng, vật liệu perovskite ABO_3 nhiệt điện được quan tâm và nghiên cứu hiện nay.

Chương 2: Phương pháp, kỹ thuật nghiên cứu

Đưa ra phương pháp, kĩ thuật đo riêng biệt về độ dẫn điện và hệ số Seebeck của vật liệu. Từ đó, tìm ra phương pháp đo đồng thời hai hệ số này trên cùng một mẫu và trong vùng nhiệt độ cao.

Để đánh giá hoạt động của hệ, chúng tôi tiến hành đo trên các mẫu dạng gốm perovskite CaMnO_3 có và không pha tạp. Các kết quả được so sánh với những công bố trước đây của các tác giả nước ngoài trên hệ vật liệu tương tự.

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Các mẫu $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ với $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn được nghiên cứu cấu trúc tinh thể và thành phần pha bằng nhiễu xạ tia X (XRD). Các tính chất nhiệt điện được nghiên cứu trên hệ đo được chúng tôi xây dựng. Đặc trưng tính chất nhiệt điện của các mẫu nghiên cứu được lý giải dựa trên quan điểm tán xạ hạt tải trong bán dẫn.

Cuối cùng là phần kết luận và tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN VỀ HIỆN TƯỢNG, TÍNH CHẤT VÀ VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN

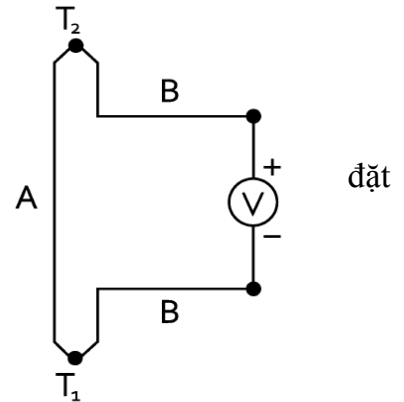
1.1. Hiện tượng và hiệu ứng nhiệt điện

Hiện tượng nhiệt điện là sự chuyển đổi trực tiếp năng lượng nhiệt thành năng lượng điện và ngược lại. Hiện tượng này có thể được sử dụng để tạo ra điện, đo nhiệt độ hay làm thay đổi nhiệt độ của một vật.

Có ba hiệu ứng nhiệt điện được biết đến là: hiệu ứng Seebeck, hiệu ứng Peltier và hiệu ứng Thomson.

1.1.1. Hiệu ứng Seebeck

Hiệu ứng Seebeck là sự chuyển hóa chênh lệch nhiệt độ thành điện thế, và được đặt theo tên nhà vật lý người Đức, Thomas Seebeck, phát hiện vào năm 1821. Ông phát hiện ra rằng kim la bàn sẽ bị lệch hướng khi cạnh một mạch kín được tạo bởi hai kim loại nối với nhau, có sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai mối hàn. Điều này là do các kim loại phản ứng khác nhau với sự chênh lệch nhiệt độ, tạo ra dòng điện và một điện trường. Tuy nhiên, ông không nhận ra sự có mặt của dòng điện. Điều khiếm khuyết này được nhà vật lý người Đan Mạch Hans Christian Orsted chỉ ra và đặt ra khái niệm “nhiệt điện”. Điện thế tạo ra bởi hiệu ứng này cỡ $\mu\text{V/K}$. Ví dụ cặp đồng-constant có hệ số Seebeck bằng $41\mu\text{V/K}$ ở nhiệt độ phòng.



Điện thế V tạo ra có thể tính theo công thức:

$$V = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad (1.1)$$

Trong đó: S_A , S_B là hệ số Seebeck của kim loại A, B và là một hàm của nhiệt độ; T_1 , T_2 là nhiệt độ của hai mối hàn. Hệ số Seebeck không phải là một hàm tuyến tính theo nhiệt độ, nó phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối của vật dẫn, vật liệu. Nếu hệ số

Seebeck không thay đổi trong dải nhiệt độ đo, công thức (1.1) có thể viết lại gần đúng như sau:

$$V = (S_B - S_A) \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.2)$$

Hiệu ứng Seebeck được sử dụng trong cặp nhiệt điện để đo nhiệt độ. Cặp nhiệt điện mắc nối tiếp tạo thành pin nhiệt điện do điện thế của từng cặp nhiệt điện là rất nhỏ.

1.1.2. Hiệu ứng Peltier

Hiệu ứng Peltier là nhiệt tỏa ra hoặc thu vào ở mối nối giữa hai vật khác nhau khi có dòng điện chạy qua, và được đặt theo tên của nhà vật lý người Pháp, Jean Charles Peltier, người đã phát hiện ra hiện tượng này vào năm 1834.

Khi có một dòng điện đi qua mối nối giữa hai kim loại A và B, sẽ có nhiệt tỏa ra hoặc thu vào ở mối

nối. Nhiệt lượng Peltier $\dot{Q}$ tỏa ra bởi chỗ nhiệt độ T_1 trong một đơn vị thời gian là:

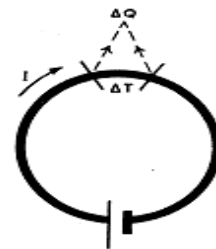
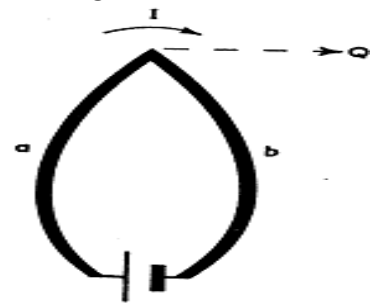
$$\dot{Q} = \Pi_{AB} I = (\Pi_B - \Pi_A) I \quad (1.3)$$

Trong đó, Π_{AB} là hệ số Peltier của cặp kết hợp giữa A và B; Π_A , Π_B là hệ số Peltier của vật A và B.

Các phần tử nhiệt điện ứng dụng hiệu ứng này làm bộ phận làm mát cho các thiết bị chuyên dụng và dân dụng.

1.1.3. Hiệu ứng Thomson

Hiệu ứng Thomson được phát hiện ra bởi Lord Kelvin vào năm 1851. Nếu trong một vật dẫn đồng nhất có gradient nhiệt độ, khi có dòng điện chạy qua vật dẫn sẽ có nhiệt lượng nhiều hơn hay ít hơn so với nhiệt lượng tỏa ra theo định luật Joule – Lenxor.



Nếu có dòng điện J đi qua vật dẫn đồng nhất có tính đến hiệu ứng Thomson, nhiệt lượng Q tỏa ra trên một đơn vị thể tích là:

$$Q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \quad (1.4)$$

Trong đó: ρ là điện trở suất của vật dẫn, dT/dx là sự biến thiên nhiệt độ dọc theo vật dẫn và μ là hệ số Thomson. Số hạng đầu tiên trong biểu thức (1.4) là nhiệt lượng Joule. Số hạng thứ hai của (1.4) là nhiệt lượng Thomson, phụ thuộc vào chiều của dòng điện J .

Hệ số Thomson được xác định như sau:

$$\mu = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{I \Delta T} \quad (1.5)$$

** Mối liên hệ giữa các hệ số nhiệt điện*

Năm 1854, Lord Kelvin đã tìm ra mối liên hệ giữa ba hệ số này. Biểu thức Thomson thứ nhất như sau:

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad (1.6)$$

Trong đó: T là nhiệt độ tuyệt đối, μ là hệ số Thomson, S là hệ số Seebeck.

Biểu thức Thomson thứ hai có dạng sau:

$$\Pi = S.T \quad (1.7)$$

1.2. Các tính chất nhiệt điện cơ bản

1.2.1. Độ dẫn điện (σ)

Sự dẫn điện có thể mô tả bằng định luật Ohm, rằng dòng điện tỷ lệ với điện trường tương ứng, và tham số tỷ lệ chính là độ dẫn điện.

$$\vec{J}_e = \sigma \cdot \vec{E} \quad (1.8)$$

Với J_e là mật độ dòng điện, E là cường độ điện trường và σ là độ dẫn điện.

Độ dẫn điện là nghịch đảo của điện trở suất, ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.9)$$

Trong hệ SI, σ có đơn vị chuẩn là S/m (Siemens trên mét), ngoài ra các đơn vị biến đổi khác như S/cm, $1/\Omega\text{m}$.

Đối với vật liệu có tính chất nhiệt điện, độ dẫn điện sẽ có những đặc tính khác so với các vật liệu dẫn điện kim loại hay bán dẫn thông thường.

1.2.2. Hệ số dẫn nhiệt (κ)

Dẫn nhiệt là sự truyền nhiệt giữa các phần tử lân cận trong một chất do sự chênh lệch nhiệt độ. Dẫn nhiệt diễn ra trong tất cả các dạng vật chất như rắn, lỏng, khí và plasma.

Mối quan hệ giữa vector dòng nhiệt J_Q với vector gradient nhiệt độ, có biểu thức như sau:

$$\vec{J}_Q = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T \quad (1.10)$$

Dạng vô hướng là :

$$J_Q = -\kappa \cdot \nabla T \quad (1.11)$$

Dấu (-) thể hiện hai vector ngược chiều nhau.

Khi biết trường nhiệt độ $T(x, y, z, \tau)$ có thể tính được công suất nhiệt Q (W) dẫn qua mặt S (m^2) trong thời gian τ (s) như sau:

$$Q = \iint_S -\kappa \cdot \nabla T dS \quad (1.12)$$

Và lượng nhiệt Q_τ dẫn qua mặt S sau khoảng thời gian τ (s) tính theo công thức

$$Q_\tau = \int_0^\tau \iint_S -\kappa \cdot \nabla T dS d\tau \quad (1.13)$$

Hệ số dẫn nhiệt κ là hệ số, có biểu thức tính như sau:

$$\kappa = \frac{J_Q}{|\nabla T|} [\text{W/mK}] \quad (1.14)$$

Trong đó, J_Q là dòng nhiệt ở trạng thái cân bằng.

Hệ số dẫn nhiệt của một vật dẫn rắn bao gồm: dẫn nhiệt do điện tử và dẫn nhiệt do mạng tinh thể, có dạng: $\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{latt}}$, với κ_e , κ_{latt} tương ứng là độ dẫn nhiệt của điện tử và độ dẫn nhiệt của mạng tinh thể. Trong các vật liệu dẫn điện theo cơ chế điện tử thì khi tăng độ dẫn điện sẽ làm tăng độ dẫn nhiệt của điện tử, do đó hệ số phẩm chất Z sẽ không tăng lên được.

Để làm giảm độ dẫn nhiệt của mạng tinh thể, người ta thường tạo ra vật liệu có cấu trúc giam giữ phonon (phonon blocking). Các vật liệu loại này thường có dạng lớp (layer) hoặc dạng siêu cấu trúc (superlattice).

1.2.3. Hệ số Seebeck (S)

Thế nhiệt điện động xuất hiện trong hiệu ứng nhiệt điện có thể biểu diễn thông qua biểu thức (1.15) dưới đây.

$$\epsilon = S(T_1 - T_2) \quad (1.15)$$

hay
$$\epsilon = \int_{T_1}^{T_2} S_{(T)} dT \quad (1.16)$$

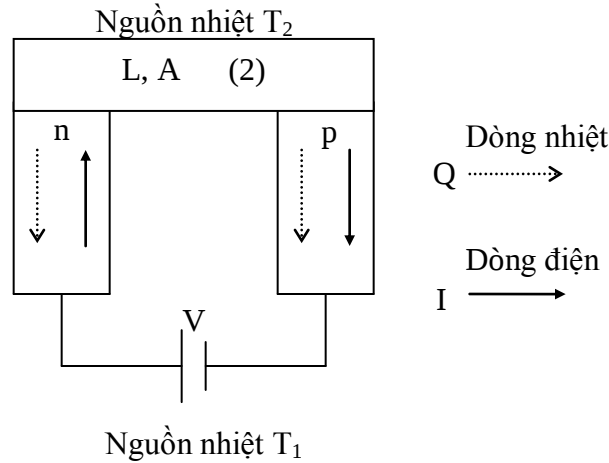
Với $S_{(T)} = \frac{dV_T}{dT}$ là thế nhiệt điện động riêng hay còn được gọi là hệ số Seebeck. Hệ số Seebeck, kí hiệu là S hoặc α của một vật liệu đo độ lớn của điện thế tạo ra khi có sự chênh lệch nhiệt độ, có đơn vị là V/K. Trong nhiều trường hợp hay dùng đơn vị $\mu\text{V/K}$. Sự thay đổi thế nhiệt động ΔV tương ứng với sự thay đổi nhỏ của nhiệt độ ΔT được gọi là hệ số Seebeck vì sai

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.17)$$

Độ lớn của S phụ thuộc vào bản chất của vật liệu và nhiệt độ chênh lệch giữa hai đầu vật liệu, tức là ứng với các vật liệu khác nhau các giá trị của thế nhiệt điện động (S) sẽ khác nhau.

1.2.4. Hệ số phẩm chất của vật liệu nhiệt điện

Nguồn phát nhiệt điện có thể chuyển hóa năng lượng nhiệt thành năng lượng điện, và bởi vậy đòi hỏi nguồn phải có hiệu suất chuyển đổi cao nhất có thể thực hiện được. Để thấy điều này có liên hệ thế nào với các thông số vật liệu, thử xem xét sự làm lạnh nhiệt điện đơn giản như minh họa trong hình 1.1 dưới đây.



Hình 1.1: Sơ đồ đơn giản của máy làm lạnh nhiệt điện

Thiết bị gồm bán dẫn loại n và bán dẫn loại p, nhưng thường hai vật liệu bất kỳ với hệ số Seebeck khác nhau là được. Hai nhánh được nối với một phần làm lạnh bằng kim loại ở nguồn nhiệt.

Do đó, hệ số phẩm chất chỉ phụ thuộc các thông số vật liệu

$$Z^{pn} = \frac{S_{pn}^2}{\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n}}^2 \quad (1.27)$$

Hệ số phẩm chất nhiệt điện đặc trưng cho vật liệu được định nghĩa như sau:

$$Z_T = \frac{S^2}{\kappa \rho} = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1.28)$$

Trong đó: S, κ , ρ và σ tương ứng là hệ số Seebeck, độ dẫn nhiệt, điện trở suất và độ dẫn điện của vật liệu.

1.3. Các loại vật liệu nhiệt điện

Vật liệu nhiệt điện cho ứng dụng làm cặp nhiệt điện chủ yếu là kim loại, có hệ số Seebeck và hoạt động ở những vùng nhiệt độ khác nhau.

Vật liệu cho việc chuyển hóa năng lượng nhiệt thành năng lượng điện chủ yếu là các hợp kim bán dẫn, đòi hỏi có $ZT \approx 1$. Thời gian gần đây, các hệ oxit chứa Coban (Co) cũng cho $ZT > 1$ và có độ dẫn nhiệt thấp. Hệ vật liệu perovskite và các biến thể của nó cũng là những ứng cử viên trong nghiên cứu và tìm kiếm vật liệu có hệ số phẩm chất ZT cao, hoạt động ở vùng nhiệt độ cao.

1.3.1. Vật liệu nhiệt điện kinh điển

Vật liệu nhiệt điện cho đến giờ được sử dụng cho ứng dụng thực tế là Bi_2Te_3 , PbTe và $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Bi_2Te_3 cho hiệu suất cao nhất ở nhiệt độ phòng và được sử dụng cho các ứng dụng làm lạnh như phần tử làm lạnh Peltier. PbTe cho hiệu suất cao nhất ở 500-600K, và $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ cao nhất gần 1000K.

Bismuth telluride (Bi_2Te_3) được biết bởi hệ số Seebeck cao ($\approx 200 \mu\text{V/K}$), độ dẫn điện lớn ($\sigma \approx \pm 1000 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$), độ dẫn nhiệt thấp ($\kappa \approx 1.5 \text{ W/mK}$) và $ZT \approx 1$ ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ cao, hệ số Seebeck giảm và do đó ZT giảm mạnh.

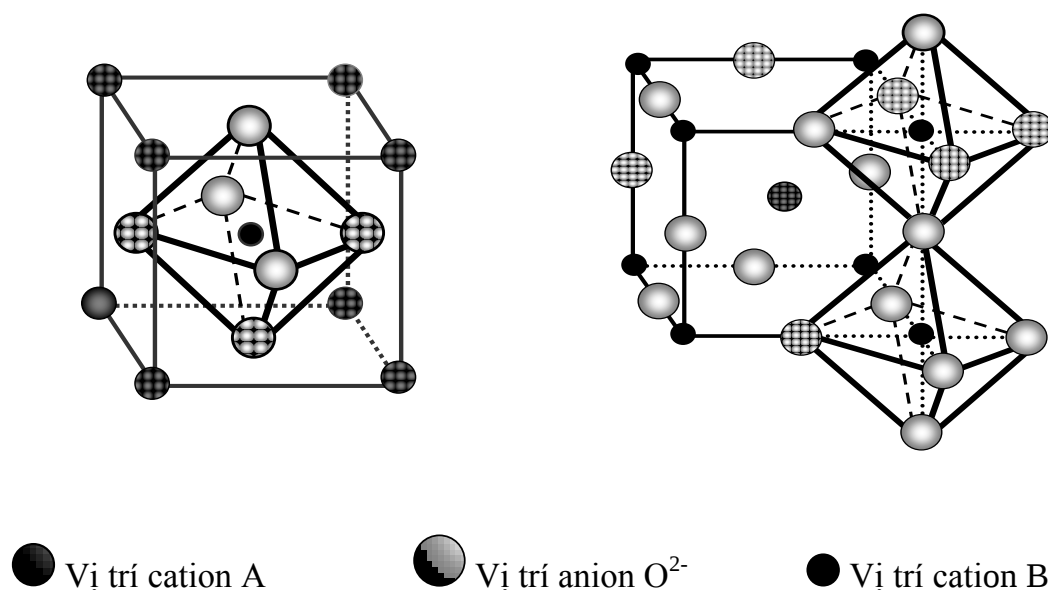
PbTe đã được tìm thấy có tính chất nhiệt điện tốt ở dải nhiệt độ từ 300-700K. Hệ số Seebeck đạt giá trị lớn nhất ($\alpha \approx 220 \mu\text{V/K}$) với $x = 0.15$ ở 300K (ở nhiệt độ phòng).

Các hợp kim SiGe là những vật liệu phù hợp nhất cho phát điện nhiệt điện. Việc thêm Ge vào Si để tăng giá trị ZT , chủ yếu là do tăng tán xạ phonon liên quan đến sự phân bố ngẫu nhiên nguyên tử Si, Ge trong hợp kim. Với $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$, giá trị chính xác của mức pha tạp tối ưu khác nhau một chút với thành phần và nhiệt độ, nhưng luôn nằm trong khoảng từ $1 \text{ đến } 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ cho SiGe loại n, và khoảng từ $2 \text{ đến } 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ cho SiGe loại p.

1.3.2. Vật liệu perovskite ABO_3

Trong phạm vi nghiên cứu vật liệu perovskite có hiệu ứng từ trở, từ nhiệt, nhiệt điện lớn, bao gồm một số lớn các hợp chất vô cơ có công thức tổng quát dạng ABO_3 , với A là các cation của các nguyên tố đất hiếm hay kim loại kiềm thổ (Y, La, Nd, Sm, Ca, Ba,...), B là cation của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp (Mn, Co, Fe...). Trường hợp chung, bán kính của cation A lớn hơn bán kính của cation B.

Cấu trúc perovskite ABO_3 lý tưởng có dạng lập phương (hình 1.4a), với các thông số của ô mạng cơ sở thỏa mãn: $a=b=c$ và $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Cation A nằm tại các đỉnh, anion O^{2-} nằm tại vị trí tâm của các mặt của hình lập phương, còn tâm hình lập phương là vị trí của cation B.



Hình 1.4: Cấu trúc của tinh thể perovskite lý tưởng

Ngoài ra, có thể mô tả cấu trúc tinh thể perovskite lý tưởng dưới dạng sắp xếp các bát diện tạo bởi các anion ôxy (hình 1.4b). Trong trường hợp này cation B nằm tại vị trí các hốc bát diện, tâm của hình lập phương tạo bởi 8 cation B lân cận là vị trí của cation A. Từ hình 1.4b có thể thấy góc liên kết giữa B - O - B là 180° và độ dài liên kết B - O bằng nhau theo mọi phương. Dưới tác dụng của các điều kiện bên ngoài như nhiệt độ, tạp chất, từ trường, áp suất... cấu trúc perovskite lý tưởng sẽ bị biến dạng. Cấu trúc perovskite không còn dạng lập phương lý tưởng dẫn tới góc liên kết B - O - B là

khác 180° , đồng thời độ dài liên kết B - O theo các phương khác nhau sẽ khác nhau. Chính sự thay đổi cấu trúc mạng tinh thể perovskite mà các tính chất đối xứng, tính chất điện và từ của vật liệu bị thay đổi. Đặc biệt khi có sự pha tạp với các nồng độ khác nhau, có thể tìm thấy nhiều hiệu ứng lý thú, hứa hẹn ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống trong một tương lai không xa.

Một số họ vật liệu ABO_3 có tính chất nhiệt điện tốt, triển vọng cho mục đích phát điện. Thông thường là họ perovskite biến thể bằng cách pha tạp các nguyên tố đất hiếm. Chúng tạo ra một họ bán dẫn oxit dẫn điện tốt, hệ số nhiệt động (hệ số Seebeck) cao. Mặc dù đã có nhiều các nghiên cứu về tính chất điện cũng như tính chất từ, nhưng những nghiên cứu về tính chất nhiệt điện và ứng dụng của loại vật liệu này còn ít.

Trong một số loại ôxit ABO_3 loại n như $SrTiO_3$, $BaPbO_3$ và $CaMnO_3$, hệ $CaMnO_3$ hứa hẹn cho hệ số phẩm chất cao ở nhiệt độ cao. Trong $CaMnO_3$ và các vật liệu liên quan, có nhiều báo cáo về tính chất điện và tính chất từ, nhưng hầu hết những kết quả này xét ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ thấp. Đối với họ $CaMnO_3$, Ohtaki và các đồng nghiệp đã báo cáo tính chất điện và hiệu suất nhiệt điện của hệ $Ca_{0.9}M_{0.1}MnO_3$ (với M là Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi). Từ những số liệu đo đạc, Ohtaki đã tính được hệ số phẩm chất, Z của các mẫu từ $0.7 - 0.75 \times 10^{-4}$ trong dải nhiệt độ rộng từ 873-1173K.

CHƯƠNG 2

PHƯƠNG PHÁP, KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp, kỹ thuật nghiên cứu tính chất nhiệt điện

Ngoài nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu, đối với vật liệu nhiệt điện để đánh giá hiệu suất sử dụng, người ta thường quan tâm tới hệ số phẩm chất của vật liệu, Z có công thức như sau:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} = \frac{S^2}{\kappa \rho} \quad (2.1)$$

Trong công thức (2.1), ta thấy Z liên quan đến hệ số Seebeck (S), độ dẫn điện (σ) và độ dẫn nhiệt (κ). Do vậy, chúng ta cần phải đo đạc ba thông số cơ bản này.

2.1.1. Phương pháp đo độ dẫn điện (σ)

2.1.1.1 Phương pháp đo

Thông thường, muốn xác định điện trở của một vật, ta thường xác định giá trị hiệu điện thế giữa hai điểm khác nhau khi có dòng điện đi qua vật đó. Khi đó, điện trở sẽ được xác định theo công thức định luật Ohm.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.2)$$

Nếu vật dẫn là đồng nhất, có chiều dài l , tiết diện ngang s và điện trở suất ρ thì điện trở của vật dẫn đó được xác định như sau:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (2.3)$$

Độ dẫn điện được tính theo công thức:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.4)$$

Tuy nhiên, nếu vật dẫn là không đồng nhất, không có dạng hình học nhất định, sự phân bố mật độ dòng khác nhau trong vật dẫn thì việc xác định giá trị điện trở suất là khó khăn. Chúng ta có nhiều phương pháp để xác định điện trở như: phương pháp

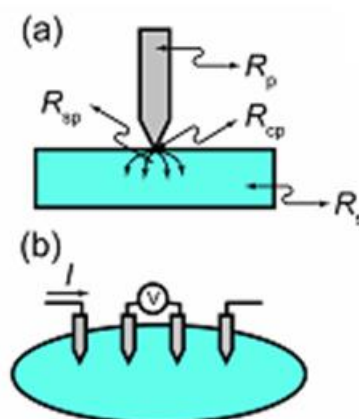
hai mũi dò, phương pháp mũi dò di động, phương pháp bốn mũi dò, phương pháp Van-der-Paul... Chúng tôi chọn phương pháp bốn mũi dò để đo điện trở suất của vật liệu nhiệt điện. Nguyên lý của phương pháp như sau:

Mỗi điện cực có điện trở điện cực R_p , ở mặt tiếp xúc giữa đầu cực tiếp xúc với mẫu đo có điện trở tiếp xúc R_{cp} . Khi có dòng điện từ mũi nhỏ xuống mẫu thử và phân bố trong mẫu thì sẽ có thêm điện trở R_{sp} . Và cuối cùng là điện trở mẫu thử R_s . Như vậy, mỗi cực tiếp xúc có đồng thời các giá trị điện trở: R_p , R_{cp} , R_{sp} . Trong phép đo bốn điện cực tiếp xúc, hai cực tiếp xúc ngoài mang dòng điện qua mẫu, hai điện cực tiếp xúc bên trong xác định giá trị hiệu điện thế đo được trên mẫu. Nhờ cách đo đồng thời như vậy, các điện trở ký sinh xuất hiện được loại bỏ bởi hiệu điện thế được xác định qua volt kế có giá trị điện trở nội rất lớn, dòng đi qua là nhỏ. Do đó, hiệu điện thế đo được coi như là giá trị hiệu điện thế giữa hai đầu mẫu thử. Bằng việc sử dụng phương pháp bốn cực tiếp xúc, điện trở suất mẫu được xác định như sau:

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (2.5)$$

Với V là điện thế được đo giữa hai mũi dò gọi là các mũi dò thế ở phía trong, I là dòng một chiều đi qua mẫu thử thông qua hai mũi dò gọi là mũi dò dòng ở phía ngoài, G là hệ số hiệu chỉnh kích thước hình học. Hệ số G phụ thuộc vào độ dày của mẫu, khoảng cách giữa các mũi dò và dạng hình học của mẫu.

Việc tách các mũi dò này cho phép hạn chế hiệu điện thế tiếp xúc nhiều. Nếu không tính đến hệ số G , mẫu chế tạo phải có chiều dài ít nhất gấp 5 lần chiều rộng, hình dạng mẫu đặc biệt.



Hình 2.1: Sơ đồ nguyên lý phương pháp bốn mũi dò

2.1.1.2. Phương án xử lý phép đo

Với những dạng hình học khác nhau của mẫu thử, cách bố trí cực tiếp xúc khác nhau, ta sẽ có giá trị G khác nhau

a) Đặc thù của việc đo, tiếp xúc điện cực

Vật liệu là gốm, khi đo ở nhiệt độ cao cần dùng đến keo dán Pt. Mẫu được làm sạch, làm nhám bề mặt tiếp xúc và khắc vị trí tiếp xúc, nung mẫu khi bôi keo để bốc bay keo tạo sự bám dính cho cực và tăng độ tiếp xúc.

b) Xử lý các số liệu đo đạc

Khi đo các điện thế, dòng tạp ảnh hưởng đến công thức:

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (2.5)$$

Với V là điện thế đo được, I là dòng cung cấp. Để đo được, I có độ chính xác cao, các điện cực phải làm tốt để không có nhiễu thêm vào các giá trị I và V .

2.1.1.3 Phương pháp xử lý số liệu

Khi đo đạc được các kết quả, chúng tôi dùng phương pháp tuyến tính hóa $V(I)$ với các dòng nuôi I khác nhau tại một điểm nhiệt độ. Để có thể thấy rõ hơn, chúng tôi đưa ra kết quả đo phụ thuộc V theo I với mẫu CaMnO_3 tại nhiệt độ 413K (hình 2.4) và giá trị điện trở suất phụ thuộc nhiệt độ (hình 2.5).

Nếu không tính đến hệ số hình học thì yêu cầu mẫu đo phải có là chiều dài ít nhất gấp 5 lần chiều rộng của mẫu.

2.1.2. Phương pháp đo hệ số Seebeck (S)

2.1.2.1 Phương pháp đo

Hệ số Seebeck của vật liệu tính theo công thức $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ (2.9) là hệ số Seebeck

vì sai.

Đặc điểm của hệ số Seebeck đối với vật liệu gốm perovskite ABO_3 biến thể là:

- + Nhiều ở điểm tiếp xúc lớn.
- + Điện trở mẫu tăng gây ra nhiễu lớn cho phép đo.
- + Độ thẳng giáng tại một điểm nhiệt độ là thất thường.

Như vậy, để có được sự tin cậy của phép đo theo công thức (2.9) phải đảm bảo độ tin cậy của ΔT , ΔV trong khi đo.

2.1.2.2. Phương pháp xử lý phép đo

a) Mẫu đo

Chiều dài của mẫu gấp 3 lần thiết diện ngang, có dạng hình trụ hoặc lập phương.

b) Nhiệt độ

Chênh lệch nhiệt độ được tạo ra bởi một lò nhỏ, có thể điều chỉnh dòng để tạo sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai đầu mẫu đo từ 0 đến 10K.

Hệ mẫu, lò con được đặt trong lò đốt to, đồng đều nhiệt độ thân lò 15cm. Độ đồng đều trong thân lò phải đạt hơn 90% trên 10cm.

c) Cặp nhiệt điện

Cặp nhiệt điện để đo nhiệt độ của mẫu đặt ở điểm giữa của mẫu đo. Các cặp nhiệt điện đo chênh lệch nhiệt độ đặt ở hai đầu mẫu, tạo tiếp xúc với mẫu bằng keo dán Pt. Điện cực đo hiệu điện thế Seebeck sử dụng hai nhánh của hai cặp nhiệt điện PtRd-Pt 10% đo nhiệt độ.

2.1.2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Để thu nhận hiệu điện thế và nhiệt độ, chúng tôi dùng thiết bị DMM 2000 Keithley. Xử lý số liệu bằng phương pháp tuyến tính hóa đối với kết quả đo thu được.

Ví dụ minh họa: hệ số Seebeck đối với mẫu CaMnO_3 tại nhiệt độ 413K (hình 2.7) và hệ số Seebeck phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 2.8).

Trên thế giới, độ dẫn nhiệt được đo bằng phương pháp laser flash. Phương pháp này đòi hỏi thiết bị đắt tiền nên chưa có điều kiện thực hiện ở Việt Nam.

2.1.3. Phương pháp đo công suất nhiệt điện (thermoelectric power)

Thông số công suất (power factor) thể hiện công suất của vật liệu trong việc chuyển hóa năng lượng nhiệt thành năng lượng điện. Biểu thức của thông số công suất như sau:

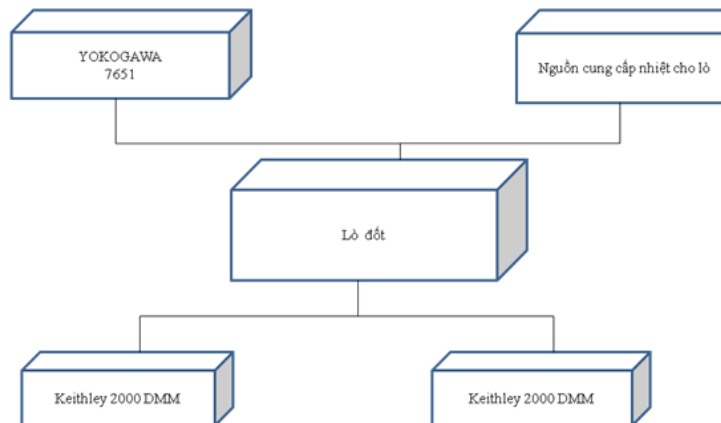
$$S^2\sigma = \frac{S^2}{\rho} \quad (2.10)$$

Với S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện, ρ là điện trở suất.

Trong công bố trước đây [9], tác giả muốn đo mẫu thì phải thực hiện trên hai mẫu khác nhau, tạo điện cực tiếp xúc bằng cách chôn vào mẫu trong khi chế tạo. Việc đo đạc này tốn nhiều thời gian, khó khăn trong khâu chế tạo. Với phương pháp đo của chúng tôi có thể đo đồng thời hai hệ số cơ bản trên cùng một mẫu tại một điểm nhiệt độ, dễ dàng tiến hành đo đạc trong dải nhiệt độ tương đối rộng. Ví dụ, thông số công suất của CaMnO_3 trong dải nhiệt độ 289-1189K thể hiện trong hình 2.9.

2.1.4. Xây dựng hệ đo nhiệt điện

Sơ đồ khối trong phương pháp đo được chúng tôi xây dựng như trong hình 2.10 dưới đây.



Hình 2.10 Sơ đồ khối của hệ đo

Trong đó:

- + Nguồn cung cấp dòng qua mẫu YOKOGAWA 7651
- + Lò đốt

- + Bộ phận nhận tín hiệu Keithley 2000 DMM (Digital Multimeter)
- + Bộ phận cung cấp nhiệt cho lò đốt.

Mô tả chi tiết các bộ phận chính:

a) Nguồn cung cấp dòng

Dòng điện một chiều được cấp vào bằng nguồn YOKOGAWA 7651 (Nhật).

b) Bộ cung cấp nhiệt cho lò đốt

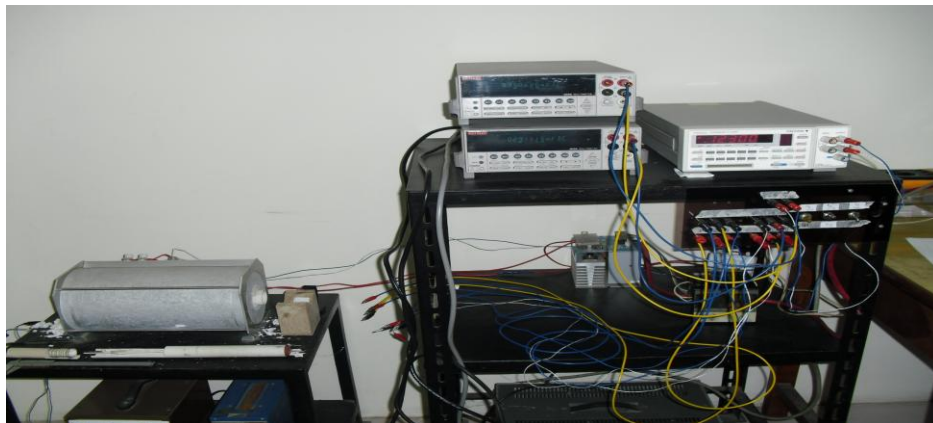
Bộ cung cấp này bao gồm: nguồn nuôi, bộ điều chỉnh nhiệt độ được thao tác bằng tay. Chức năng của bộ phận này là cung cấp nhiệt cho lò đốt to, thực hiện đo tính chất ở điểm nhiệt độ trong dải nhiệt độ khảo sát tính chất của vật liệu.

c) Lò đốt

Lò đốt có dạng hình trụ, bên trong để lò đốt con và giá đựng mẫu đo. Lò đốt được nối với bộ cung cấp nhiệt để tăng nhiệt độ trong quá trình đo. Giá đựng mẫu có các cặp nhiệt điện PtRd- Pt 10% để đo xác định các giá trị cần đo của mẫu, được ngăn cách bởi các ống sứ nhỏ. Lò đốt nhỏ, hình trụ tròn, rộng dùng để tạo ra sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai đầu của mẫu đo, từ đó xác định ΔV , ΔT tính toán ra giá trị S.

d) Bộ phận thu nhận tín hiệu

Đây là thiết bị Keithley 2000 DMM, có thể dùng để xác định giá trị điện trở, hiệu điện thế. Trong đó, một máy dùng để xác định điện trở giữa tiếp xúc hai đầu mẫu đo đồng thời xác định điện thế để đo độ dẫn điện (σ) và hệ số Seebeck (S), một máy khác dùng để xác định nhiệt độ trong lò tại thời điểm đo mẫu.



Hình 2.12 Hình ảnh hệ đo tính chất nhiệt điện

2.1.5. Sự liên hệ giữa tính chất nhiệt điện với tán xạ hạt tải

Việc xét sự ảnh hưởng của tán xạ hạt tải lên tính chất nhiệt điện của vật liệu cần thiết, tuy nhiên những công bố về vấn đề này chưa nhiều.

Sự ảnh hưởng của tán xạ hạt tải lên tính chất nhiệt điện của vật liệu là vấn đề cần nghiên cứu để có thể định hướng cho việc tìm kiếm vật liệu nhiệt điện có tính chất như mong muốn. Thông thường vật liệu nhiệt điện bị pha tạp, tính chất nhiệt điện của vật liệu bị ảnh hưởng không chỉ bởi cấu trúc vùng điện tử của vật liệu mà còn bị ảnh hưởng khá mạnh bởi sự tán xạ hạt tải trên các thành phần khác (thể hiện trong thông số A_e của (2.11)).

CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo và khảo sát tính chất vật liệu

3.1.1. Chế tạo vật liệu

Chúng tôi trình chế tạo perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) bằng phương pháp gốm, thực hiện phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Nguyên liệu dạng bột ban đầu để chế tạo hệ vật liệu $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ với $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ là Y_2O_3 , CaMnO_3 , MnCO_3 độ sạch 99%.

Việc chế tạo thực nghiệm được thực hiện tại bộ môn Vật lý chất rắn - Khoa Vật lý - trường Đại học Khoa học tự nhiên, dưới sự giúp đỡ của ThS. Nguyễn Thị Thủy, hiện đang làm nghiên cứu sinh tại trường.

Các mẫu sau khi chế tạo có dạng hình trụ với hệ số hiệu chỉnh kích thước hình học được tính toán là $G=0.7921$.

3.1.2. Khảo sát cấu trúc tinh thể

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ với $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ được thể hiện trong hình 3.2. Các hằng số mạng và thể tích ô mạng cơ sở được thể hiện trong bảng 3.1.

3.2. Tính chất nhiệt điện của vật liệu

3.2.1. Độ dẫn điện

Chúng tôi tiến hành đo tính chất nhiệt điện của vật liệu. Mẫu khảo sát được đo độ dẫn điện trong dải nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 1000°C .

Trước khi đo, mẫu được xác định hệ số hình học G , gia công để gắn các điện cực bằng keo Pt và cố định mẫu trên giá trong suốt quá trình đo. Sau khi gắn điện cực, mẫu được nung tới nhiệt độ 400°C để keo Pt bốc bay, kiểm tra điện trở tiếp xúc và tiến hành đo cụ thể.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở suất (ρ) và $\ln(\rho/T)$ đối với các mẫu hệ $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) trong dải nhiệt độ từ 300÷1200K được biểu diễn trong hình 3.3 và hình 3.4

Từ độ dốc của đường phụ thuộc $\ln(\rho/T)$ vs $(1/T)$, ta có thể tính được năng lượng kích hoạt E_a đối với từng mẫu, được đưa ra trong bảng 3.2. Từ bảng 3.2, năng lượng kích hoạt của các mẫu $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ giảm khi tăng nồng độ tạp Mn.

3.2.2 Hệ số Seebeck của vật liệu

Hệ số Seebeck của các mẫu $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ trong vùng nhiệt độ 300÷1200K được thể hiện trong hình 3.5 dưới đây. Hệ số Seebeck mang giá trị âm, chứng tỏ các mẫu thuộc bán dẫn loại n. Khi tăng nồng độ tạp Mn, giá trị Seebeck giảm. Đối với mẫu $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ của chúng tôi, giá trị Seebeck thu được không cao, đạt lớn nhất bằng $-254\mu\text{V/K}$ với $x = 0$. Đối với những mẫu pha tạp mạnh ($x \geq 0.3$), giá trị tuyệt đối của hệ số Seebeck nhỏ, gần như không thay đổi theo nhiệt độ.

Ngoài ra, để đánh giá phẩm chất của vật liệu, chúng tôi tính toán thông số công suất (σS^2) và được thể hiện trong hình 3.6. Ta có thể thấy, tuy mẫu có sự tăng độ dẫn nhưng giá trị Seebeck thu được không cao nên giá trị thông số công suất (σS^2) đạt được thấp. Giá trị này cao nhất bằng $0.08 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ở 1183°C với mẫu $\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3$. Như vậy, chúng tôi thấy hệ vật liệu này cần được chế tạo tổthon, sự pha tạp nồng độ ở nồng độ thấp để có thể hứa hẹn sử dụng hệ vật liệu này vào trong thực tiễn ứng dụng.

Đối với các mẫu pha tạp mạnh ($x > 0.1$), hệ số Seebeck thay đổi rất nhiều so với mẫu không pha tạp. Đặc điểm của hệ số Seebeck của mẫu pha tạp mạnh là xu thế bão hòa trong cả vùng nhiệt độ được nghiên cứu. Điều này trái ngược với những kết quả đã được công bố trước đây đối với mẫu CaMnO_3 pha tạp yếu, mà ở đó hệ số Seebeck phụ thuộc nhiều vào nồng độ pha tạp.

KẾT LUẬN

Trong quá trình xây dựng phương pháp đo, tiến hành đo đặc tính chất nhiệt điện với vật liệu gốm perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$), luận văn đã thu được các kết quả chính như sau:

- Thiết kế, xây dựng phương pháp đo tính chất nhiệt điện vùng nhiệt độ cao bằng kỹ thuật dán điện cực Pt. Hệ đo có thể tiến hành đo đồng thời điện độ dẫn điện và hệ số Seebeck trên cùng một mẫu, tại một điểm nhiệt độ trong vùng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng tới 1000°C . Mặt khác, hệ đo có thể dễ dàng lắp đặt, vận hành trong khi tiến hành thực nghiệm, thiết bị không quá phức tạp phù hợp với điều kiện thực nghiệm trong nước.
- Mẫu perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ 1230°C . Kết quả nhiễu xạ tia X (XDR) cho thấy cấu trúc tinh thể dạng orthorhombic (trực thoi). Hệ số Seebeck đo được mang giá trị âm, cho thấy vật liệu thuộc bán dẫn loại n. Giá trị lớn nhất về độ lớn bằng $254\mu\text{V/K}$. Độ dẫn điện tăng theo nhiệt độ tương ứng với sự giảm điện trở suất khi nhiệt độ tăng. Giá trị điện trở suất nhỏ nhất là 1.7Ω ở 1183K ứng với mẫu $\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3$. Thông số công suất (power factor) tăng theo nhiệt độ. Giá trị này cao nhất bằng $0.08 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ở 1183°C với mẫu $\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3$.
- Những tính chất nhiệt điện của hệ CaMnO_3 pha Yttrium được xem xét trên mô hình tán xạ hạt tải trong bán dẫn. Trong vùng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng tới 700K , mô hình polaron nhỏ được chúng tôi áp dụng cho lý giải kết quả thực nghiệm.

Do thời gian có hạn nên các yếu tố ảnh hưởng tới tính chất nhiệt điện của vật liệu chưa được khảo sát đầy đủ. Các quá trình tán xạ, sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên tính chất rất phức tạp, cần có sự khảo sát kỹ lưỡng, cụ thể hơn và cần được nghiên cứu thêm.

