

**STUDIUL OBȚINERII
MATERIALELOR TERMoeLECTRICE
PE BAZĂ DE Bi_2Te_3 .
CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA
PROPRIETĂȚILOR
TERMoeLECTRICE**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Fiz. Iuliana Badea

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.fiz. Ioan Grozescu
prof.univ.dr. ing. Nicolae Doca
prof.univ.dr.ing. Gheorghe Ilia
conf.univ.dr.ing. Iosif Mălăescu

Ziua susținerii tezei : 08.02.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea *Politehnica* Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității *Politehnica* Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Automatică și Informatică Aplicată al Universității Politehnica Timișoara.

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității în cadrul stagiului de doctorat cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității "Politehnica" din Timișoara. Doresc să mulțumesc tuturor celor care m-au susținut și m-au încurajat în realizarea ei.

Pentru realizarea acestei teze doresc să-i adresez mulțumiri deosebite conducătorului științific **Prof. dr. Ioan Grozescu**, pentru îndrumarea și sprijinul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiu.

Îmi exprim întreaga considerație față de membri comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei **Prof. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin** decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria mediului din Timișoara și domnilor **Prof. dr. Iosif Malaescu** de la Universitatea de Vest din Timișoara, **Prof. dr. Nicolae Doca** de la Universitatea de Vest din Timișoara și **CS I Dr. Gheorghe Ilia** de la Institutul de Chimie, filiala Timișoara a Academiei Române, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și și-au dedicat din timpul dumnealor acestui scop.

De asemenea, doresc să aduc alese mulțumiri doamnei **Dr. Paula Sfirloaga** pentru sprijinul deosebit și îndrumarea continuă pe care mi le-au acordat pe parcursul întregii activități științifice. De asemenea, doresc să-i mulțumesc domnului Ing. Cristian Seitan pentru ajutorul acordat la sinterizarea materialelor.

Mulțumesc colegilor mei de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, Departamentul de Materie Condensată, pentru tot ajutorul și sprijinul acordat de-a lungul timpului.

Mulțumesc în mod special familiei mele care, pe parcursul acestor ani, mi-au fost alături cu multă înțelegere și dragoste.

Timișoara, Februarie 2014

Fizician Iuliana Badea

Badea, Iuliana

**Studiul obținerii materialelor termoelectrice pe bază de Bi_2Te_3 .
Caracterizarea și testarea proprietăților termoelectrice**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 11, Editura Politehnica, 2014,
146 pagini, 101 figuri, 11 tabele.

ISSN:2285-1720

ISSN-L:2285-1720

ISBN:978-606-554-784-1

Cuvinte cheie: Bi_2Te_3 , hidrotermal, termoelectrice.

Rezumat, Materialele termoelectrice sunt convertitoare solide de energie a căror combinație de proprietăți termice, electrice și semiconductoare le permite să convertească căldura în electricitate sau, invers, să folosească tensiunea electrică pentru răcire sau încălzire. Aceste materiale pot fi competitive cu sistemele pe bază de fluide, cum ar fi compresoarele de aer condiționat cu două faze sau pompele de căldură, sau pot fi folosite în aplicații de mici dimensiuni ca în scaunele automobilelor, sisteme de vedere pe timp de noapte sau sisteme de răcire electrică. Principalul scop al acestui studiu îl constituie obținerea unor noi materiale pe baza de Bi_2Te_3 prin diferite metode, care să prezinte proprietăți termoelectrice cu aplicații în conversia energiei termice în energie electrică. Pentru îmbunătățirea calității materialelor sintetizate acestea au fost dopate cu diverși ioni metalici.

CUPRINS

Notații, abrevieri, acronime	7
Lista de tabele	8
Lista de figuri	9
Introducere	13
I. Considerații generale asupra materialelor termoelectrice	16
1.1. Materiale termoelectrice	16
1.2. Efecte termoelectrice	19
1.2.1. Efectul Seebeck	20
1.2.2. Efectul Peltier	23
1.2.3. Efectul Thomson	24
1.2.4. Figura de merit	25
1.3. Dispozitive termoelectrice	27
II. Metode de obtinere și caracterizare a materialelor termoelectrice	28
2.1. Metode de obtinere a materialelor termoelectrice	28
2.1.1. Metoda hidrotermală	28
2.1.1.1. Metoda hidrotermală în câmp de microunde	29
2.1.1.2. Metoda hidrotermală asistată ultrasonic	31
2.1.2. Metoda solvotermală	33
2.2. Metode de caracterizare	36
2.2.1. Difracție de raze X (XRD)	36
2.2.2. Microscopie electronică de baleiaj/spectrometru cu dispersie după energie (SEM / EDAX)	37
2.2.3. Microscopie de forță atomică (AFM)	38
2.2.4. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)	39
2.2.5. Spectroscopie UV-VIS	40
2.2.6. Spectroscopia FT-IR	41
2.3. Metode de măsurare a parametrilor termoelectrici ai materialelor	42
III. Sinterizarea nanocristalelor pentru obținerea de materiale bulk	48
3.1. Procesarea la temperaturi ridicate	48
3.2. Procedee speciale de densificare	50
3.2.1. Presarea la cald	50
3.2.2. Presarea isostatică la cald	50
3.3. Procese de sinterizare convenționale	51
3.4. Procese de sinterizare avansate	51
3.4.1. Sinterizarea prin microunde	51
3.4.2. Sinterizarea prin descarcare în plasmă	52
3.4.3. Sinterizarea la cald prin curenți de inducție de înaltă frecvență	54
3.5. Structura, proprietățile și utilizările produselor sinterizate	56
3.5.1. Porozitatea în produsele sinterizate	56
IV. Obținerea și caracterizarea materialelor pe baza de Bi₂Te₃	58
4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei	58
4.2.1. Modul de lucru	59
4.2.2. Sinteza Bi ₂ Te ₃ nedopat și dopat	61
4.3. Metoda hidrotermală asistată ultrasonic	61
4.3.1. Descrierea subsansamblelor instalației experimentale	62
4.4. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor pe baza de Bi ₂ Te ₃ nedopate și dopate	64
4.4.1. Caracterizarea morfo-structurale a materialelor	67
4.4.1.1. Telurita de bismut nedopată obținută hidrotermal/solvotermal	67

4.4.1.2. Telurura de bismut dopata, obtinuta hidrotermal/solvotermal	75
4.4.1.3. Telurura de bismut nedopata/dopata obtinuta in camp ultrasonic.....	84
4.4.2. Masuratori electrice	89
V. Sinterizarea nanocristalelor de Bi₂Te₃ pentru obtinerea materialelor bulk	96
5.1. Sinterizarea materialelor de Bi ₂ Te ₃	96
5.2. Caracteristici fizico-mecanice ale materialelor de Bi ₂ Te ₃ nedopate si dopate sinterizate.....	101
5.2.1. Analiză structurală de difracție de raze X	102
5.2.2. Analiză microstructurală a materialelor de Bi ₂ Te ₃ sinterizate	107
5.2.3. Caracteristici electrice	114
5.2.4. Conductivitatea termica.....	121
5.3. Realizarea unui dispozitive termoelectric demonstrator	123
VII. Concluzii finale.....	127
Bibliografie.....	133

Listă de abrevieri

- SPS** - Sinterizare în descărcare în plasmă
- AFM** - Microscopie de forță atomică
- BET** - Metodă denumită după numele autorilor S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller
- EDAX** - Spectrometru cu dispersie după energie
- FT-IR** - Infraroșu cu transformată Fourier
- SEM** - Microscop electronic de baleiaj
- CPMS** - Sinterizare în curent electric pulsat
- EPAC** - Consolidare asistată de curent electric pulsat
- PAS** - Sinterizare activată în plasmă
- HFIHS** - Sinterizare la cald prin curenți de inducție de înaltă frecvență
- SAP** - Pulberi de aluminiu sinterizate
- APV** - Alcool polivinilic
- ZT** - Figura de merit
- TEG** - generator termoelectric

Listă de figuri

Figura 1.1. Schemă circuit

Figura 1.2. Elemente termoelectrice a) Element de răcire cu efect Peltier; b) Generator electric cu efect Seebeck

Figura.2.1. **Microscop de forță atomică și indicatorul optic: (a) consolă atingând o probă; (b) indicator optic**

Figura 2.2. Schema instalației de măsură pentru coeficientul Seebeck și rezistivitatea electrică

Figura 2.3. Influențe posibile ale potențialului de contact ΔU în cazul obținerii coeficientului Seebeck din două măsurători la două temperaturi: a) potențial de contact pozitiv; b) potențial de contact negativ

Figura 2.4. Probleme apărute la măsurarea coeficientului Seebeck prin două puncte: a) $T=T_0, T>T_0$; b) $T_1>T_0, T_2>T_0$.

Figura 2.5. Posibilitatea de a obține valori precise ale coeficientului Seebeck la semiconductoare

Figura 3.1. – Procesul de sinterizare (reprezentare schematică)

Figura 4.1. Schema protocolului de lucru utilizată în metoda hidrotermală

Figura 4.2. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor de Bi_2Te_3 prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Figura 4.3. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor de Bi_2Te_3 prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic fără sonotrodă imersată (autoclava este ultrasonată)

Figura 4.4. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic cu generator comandat de PC (pentru 40KHz)

Figura 4.5. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic cu generator Cole-Palmer EW-04711-45, pe frecvență de 20 KHz împreună cu sistemele de achiziție și control

Figura 4.6. Imagine difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO

Figura 4.7. Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*

Figura 4.8. Imaginea microscopului de forță atomică Nanosurf® EasyScan 2

Figura 4.9. Spectrul de difracție raze X pentru Bi_2Te_3 , **H140°C**

Figura.4.10. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H140°C**

Figura 4.11. Spectrul de difracție raze X pentru Bi_2Te_3 , **H200°C**

Figura.4.12. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H200°C**

Figura 4.13. Spectrul de difracție raze X pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 2h**

Figura.4.14. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 2h**

Figura 4.15. Spectrul de difracție raze X pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, pH9**

Figura.4.16. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, pH9**

Figura 4.17. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 48h**

Figura.4.18. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 48h**

Figura 4.19. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SET200°C**

Figura.4.20. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SET200°C**

Figura 4.21. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SA200°C**

Figura.4.22. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SAA200°C**

Figura 4.23. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **AgH200°C**

Figura.4.24. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **AgH200°C**

Figura 4.25. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SbH200°C**

Figura.4.26. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SbH200°C**

Figura 4.27. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SeH200°C**

Figura.4.28. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SeH200°C**

Figura 4.29. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **AgS200°C**

Figura.4.30. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **AgS200°C**

Figura.4.31. Imagine AFM cu suprafața de scanare $1.12 \times 1.13 \mu\text{m}$ pentru Bi_2Te_3 dopat, **AgS200°C**, histograma și dimensiunea particulelor

Figura 4.32. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SbS200°C**

Figura.4.33. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SbS200°C**

Figura.4.34. Imagine AFM cu suprafața de scanare $1.12 \times 1.13 \mu\text{m}$ pentru Bi_2Te_3 dopat, **SbS200°C**, histograma și dimensiunea particulelor

Figura 4.35. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SnS200°C**

Figura.4.36. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SnS200°C**

Figura.4.37. Imagine AFM cu suprafața de scanare $1.12 \times 1.13 \mu\text{m}$ pentru Bi_2Te_3 dopat, **SnS200°C**, histograma și dimensiunea particulelor

Figura 4.38. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **US200°C**

Figura.4.39. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **US200°C**

Figura 4.40. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **US220°C**

Figura.4.41. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **US220°C**

Figura 4.42. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **US240°C**

Figura.4.43. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **US240°C**

Figura 4.44. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **US260°C**

Figura.4.45. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **US260°C**

Figura.4.46. Dependența de temperatură a rezistenței electrice a probelor de Bi_2Te_3 nedopate și dopate investigate

Figura.4.47. Dependența $\ln R(1/T)$ pentru probele de Bi_2Te_3 nedopate/dopate investigate

Figura 4.48. Dependența de $1/T^2$ a coeficientului termic al rezistivității

Figura 5.1. Epruvete paralelipipedice de telurură de bismut

Figura 5.2. Graficul ATG pentru pulberea **H200°C, 48h** cu liant.

Figura 5.3. Diagramele de tratament termic

Figura 5.4. Stand de măsurare a variației rezistenței electrice cu temperatura.

Figura 5.5. Difractograma de raze X pentru proba H1, sinterizată la temperatura de 400°C

Figura 5.6. Difractograma de raze X pentru proba H4, sinterizată la temperatura de 430°C

Figura 5.7. Difractograma de raze X pentru proba H5, sinterizată la temperatura de 460°C

Figura 5.8. Difractograma de raze X pentru proba H6, sinterizată la temperatura de 460°C

Figura 5.9. Difractograma de raze X pentru proba H7, sinterizată la temperatura de 460°C

Figura 5.10. Difractograma de raze X pentru proba H8, sinterizată la temperatura de 460°C

Figura 5.11. Difractograma de raze X pentru **US2**, sinterizată la temperatura de 400°C

Figura 5.12. Difractograma de raze X pentru **US3**, sinterizată la temperatura de 400°C

Figura 5.13. Difractograma de raze X pentru **US4**, sinterizată la temperatura de 420°C

Figura 5.14. Morfologia suprafeței pentru H1 – Bi₂Te₃; magnificația 10K, 30K și 50K

Figura 5.15. Morfologia suprafeței pentru H4 – Bi₂Te₃; magnificația 10K, 30K și 50K

Figura 5.16. Morfologia suprafeței pentru H5 – Bi₂Te₃; magnificația 10K, 30K și 50K

Figura 5.17. Morfologia suprafeței pentru H6 – Bi₂Te₃; magnificația 10K, 30K și 50K

Figura 5.18. Morfologia suprafeței pentru H7 – Bi₂Te₃; magnificația 10K, 30K și 50K

Figura 5.19. Morfologia suprafeței pentru proba US1, magnificația 5K, 20K și 50K

Figura 5.20. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US1, tratament termic la 400°C/3h

Figura 5.21. – Morfologia suprafeței pentru proba US2, magnificația 10K, 20K și 50K

Figura 5.22. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US2, tratament termic la 400°C/3h

Figura 5.23. – Morfologia suprafeței pentru proba US3, magnificația 10K, 20K și 50K

Figura 5.24. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US3, tratament termic la 400°C/3h

Figura 5.25. Morfologia suprafeței pentru proba US4, magnificația 1K, 10K și 20K

Figura 5.26. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US4, tratament termic la 400°C/3h

Figura 5.27. Stand de măsurare a variației rezistenței electrice cu temperatura

Figura 5.28. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru materialele sinterizate la 400°C/3h

Figura 5.29. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru materialele sinterizate la 430°C/2h

Figura 5.30. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru materialele sinterizate la 460°C/2h

Figura 5.31. Variația rezistivității și a conductivității electrice cu temperatura funcție de temperatura de sinterizare pentru H1

Figura 5.32. Variația rezistivității (a) și a conductivității electrice (b) cu temperatura funcție de temperatura de sinterizare pentru US2

Figura 5.33. Variația rezistivității (a) și a conductivității electrice (b) cu temperatura funcție de temperatura de sinterizare pentru US3

Figura 5.34. Variația rezistivității probelor sinterizate, cu curentul injectat la temperatura de 400 °C

Figura 5.35. Variația rezistivității și conductivității medii cu curentul injectat (400 °C)

Figura 5.36. Variația rezistivității probelor individuale, cu curentul injectat (420 °C)

Figura 5.37. Variația rezistivității medii cu curentul injectat (420 °C)

Figura 5.38. Variația rezistivității și conductivității electrice cu temperatura și curentul injectat, pentru **US2** sinterizate la temperatura de 400 °C/3h.

Figura 5.39. Variația rezistivității și a conductivității electrice cu temperatura și curentul injectat, pentru **US3** sinterizate la temperatura de 420 °C/3h.

Figura 5.40. Dependența de timp a variației de temperatură

- Figura 5.41.** Tensiunea în gol în funcție de diferența de temperatura pentru probele investigate
- Figura 5.42.** Model experimental de dispozitiv termoelectric
- Figura 5.43.** Amplasarea elementelor termoelectrice pe plăcuțele ceramice
- Figura 5.44.** Configurația traseelor conductive
- Figura 5.45.** Testarea dispozitivului termoelectric
- Figura 5.46.** Testarea ansamblului dispozitiv termoelectric – sursă de căldură

Listă de tabele

Tabelul 1.1. Valorile parametrilor termoelectrice pentru Bi_2Te_3 și Sb_2Te_3

Tabelul 2.1. *Compuși termoelectrice nanostructurați sintetizați prin metoda solvotermală*

Tabelul 2.2. Valorile coeficienților Seebeck (S) în $\mu\text{V}/\text{K}$, ale rezistivității electrice (ρ) în $\text{m}\Omega\text{cm}$, conductivității termice (λ) în mW/cmK pentru probele SnSb_4Te_7 (DM63), SnBi_4Te_7 (DM64), $\text{SnBi}_3\text{Sb}_1\text{Te}_7$ (DM76), $\text{SnBi}_{2.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_7$ (DM77), $\text{SnBi}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ (DM78), and PbBi_4Te_7 (DM65) în direcție paralelă (//) și perpendiculară (\perp) cu direcția de presare

Tabelul 3.1. Condițiile de procesare a procesului de sinterizare prin încălzire inductivă

Tabelul 4.1. Lărgimea bezii interzise pentru Bi_2Te_3 nedopat și dopat

Tabelul 5.1. Materiale de Bi_2Te_3 sinterizate

Tabelul 5.2. Proprietățile fizico-mecanice ale materialelor sinterizate

Tabelul 5.3. Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru materialele sintetizate prin metoda hidrotermală

Tabelul 5.4. Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru US2

Tabelul 5.5. Dimensiunile medii ale cristalitelor

Tabelul 5.6. Caracteristici pentru determinarea coeficientului Seebeck

INTRODUCERE

Protecția mediului și a populației au devenit obiective majore ale oamenilor de știință și un număr din ce în ce mai mare dintre aceștia caută noi sisteme de regenerare de energie.

Materialele termoelectrice, convertoare solide de energie, a căror combinație de proprietăți termice, electrice și semiconductoare le permite să convertească căldura în electricitate sau, invers, să folosească tensiunea electrică pentru răcire sau încălzire. Aceste materiale pot fi competitive cu sistemele pe bază de fluide, cum ar fi compresoarele de aer condiționat cu două faze sau pompele de căldură, sau pot fi folosite în aplicații de mici dimensiuni ca în scaunele automobilelor, sisteme de vedere pe timp de noapte sau sisteme de răcire electrică.

Obținerea de noi materiale termoelectrice a cunoscut o dezvoltare rapidă în ultimii ani. Pentru diversificarea și creșterea producției de energie electrică, în condițiile în care randamentul poate fi crescut în mod satisfăcător, materiale termoelectrice ar putea fi una dintre soluțiile de viitor cele mai eficiente, având în vedere cantitatea de căldură care se disipă în mediu. Tehnologia semiconducătorilor poate ajuta la depășirea provocărilor legate de creșterea eficienței energetice prin furnizarea de mijloace pentru a produce energie pe plan local din căldura reziduală. O modalitate de a îmbunătăți durabilitatea bazei de energie electrică constă în recuperarea căldurii reziduale cu ajutorul generatoarelor termoelectrice (materiale termoelectrice).

Un material cu o eficiență mare termoelectrică ar trebui să prezinte o combinație de proprietăți care nu există în mod natural în materialele convenționale: ar trebui să aibă coeficienții Seebeck ai semiconducătoarelor, conductivitatea electrică mare a metalelor și conductivitatea termică mică a izolatoarelor. Dintre materialele cu o figură de merit mare la temperaturi relativ scăzute se remarcă telurura de bismut (Bi_2Te_3).

Lucrarea de față urmărește următoarele obiective:

- obținerea de materiale termoelectrice pe bază de telurură de bismut nedopată și dopată cu diverși ioni metalici, care să prezinte un randament bun de conversie al energiei termice în energie electrică;
- dezvoltarea unor metode de sinteză neconvenționale pentru obținerea telururii de bismut nedopată și dopată cu diverși ioni metalici;
- caracterizarea morfo-structurală și electrică a materialelor obținute, prin microscopie electronică de baleaj/spectrometrie cu energie dispersată cu raze X, difracție de raze X și microscopie de forță atomică.

Lucrarea este structurată pe 5 capitole urmate de capitolul 6 în care sunt prezentate concluziile finale și contribuțiile originale.

Cercetările și contribuțiile originale ale tezei se referă la sinteza, sinterizarea și caracterizarea fizico-mecanică și termoelectrică a materialelor de Bi_2Te_3 nedopat și dopat cu ioni metalici, în vederea testării efectului termoelectric.

- ✓ Într-o primă etapă s-a realizat sinteza telururii de bismut nedopată și dopată prin metodele: hidrotermal/solvotermal, hidrotermal în câmp asistat ultrasonic și caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute. Pentru atingerea obiectivelor propuse în cadrul acestui studiu, în urma rezultatelor

obținute din spectrele de difracție de raze X, au fost selectate materiale pentru sinterizarea materialelor.

- ✓ Etapa următoare a constat în sinterizarea în atmosferă controlată a materialelor pe baza de Bi_2Te_3 nedopat și dopat, la trei temperaturi diferite.
- ✓ Ultima etapă a constat în testarea efectului termoelectric al materialelor obținute.

In urma rezultatelor obtinute se poate constata că:

- ❖ indiferent de metoda prin care au fost obținute materialele testate, rezistivitățile electrice ale acestor materiale au valori destul de ridicate;
- ❖ indiferent de material, valorile de rezistivitate electrică obținute pe probele sinterizate la 400 °C sunt mai reduse decât cele obținute pe probele sinterizate la 430 °C, respectiv 460 °C.
- ❖ cea mai mică rezistivitate s-a înregistrat pentru probele sinterizate la temperatura 400 °C, în timp ce pentru tratamentele termice de la 430 °C și 460 °C se înregistrează cea mai mare rezistivitate electrică (107 Ωm), cu variație descendentă de 3 – 4 ordine de mărime odată cu creșterea temperaturii.
- ❖ cea mai ridicată conductivitate electrică (10^{-2} S/m) s-a regăsit pentru probele sinterizate la 400 °C.
- ❖ pentru anumite probe, în timp ce tratamentele de la 430 °C și 460 °C conduc la epruvete cu rezistivitate foarte mare (în jur de 107 Ωm), cu o scădere de 2 – 3 ordine de mărime în intervalul de temperatură studiat, probele sinterizate la temperatura de 400 °C scad de la 1 Ωm la 20 °C până la 10^{-2} Ωm la 50 °C, ca apoi să evolueze ușor ascendent până la 10 Ωm la 250 °C. Conductivitatea acestor epruvete atinge nivelul de 10^2 S/m la 250 °C.

În **Capitolul 1** sunt prezentate considerații generale asupra materialelor termoelectrice, care se referă atât la efectele termoelectrice (Efectul Seebeck, Efectul Peltier, Efectul Thomson, Figura de merit), cât și dispozitivele termoelectrice.

Capitolul 2 prezintă metodele de obținere a materialelor studiate: metoda hidrotermală, hidrotermală cu încălzire în câmp de microunde, metoda hidrotermală asistată ultrasonic, metoda solvotermală, precum și metodele de caracterizare a materialelor termoelectrice: difracția de raze X, microscopia electronică de baleiaj/spectrometru cu dispersie după energie (SEM / EDAX), microscopia de forță atomică (AFM), Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller), spectroscopia UV-VIS, spectroscopia FT-IR, dar și metodele de măsurare a parametrilor termoelectrici ai materialelor.

În **Capitolul 3** sunt prezentate caracteristici generale ale procesului de sinterizare, prin care se urmărește consolidarea într-un bloc compact a particulelor prin încălzirea la o temperatură ridicată. De asemenea, au fost specificate câteva procese de sinterizare avansate, printre care sinterizarea prin microunde, sinterizarea prin descărcare în plasmă, sinterizarea la cald prin curenți de inducție de înaltă frecvență.

În **Capitolul 4** sunt prezentate contribuțiile originale ale tezei, și anume, obținerea și caracterizarea materialelor de telurură de bismut, sintetizate prin diferite metode. Pentru îmbunătățirea calității nanocristalelor de telurură de bismut, acestea au fost dopate cu diverși ioni metalici (Ag, Sn, Sb), utilizându-se ca elemente de dopare AgNO_3 , staniu, seleniu și stibiu.

Sinteza nanocristalelor de telurură de bismut prin metoda hidrotermală clasică s-a realizat în intervalul de temperatură 140-200°C, timp de 4-5 ore,

utilizandu-se ca reductor NaBH_4 , iar pH-ul solutiei a fost adus intre 8,5 - 11 cu solutie de NH_4OH .

Sinteza nanocristalelor de telurura de bismut prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic s-a realizat in intervalul de temperatura 200°C - 260°C , sub ultrasonare continua la 100W și 40 KHz. Materialele astfel sintetizate au fost caracterizate fizico-chimic prin metodele mai sus descrise.

Capitolul 5 se refera la sintetizarea materialelor sintetizate prin diferite metode obtinere. Pe baza analizei furnizate de ATG s-a ales ca tratamentele termice să fie conduse la trei temperaturi diferite (400°C , 430°C , 460°C). Pentru cunoașterea caracteristicilor de material, pe epruvetele de Bi_2Te_3 rezultate din cele 3 tratamente termice de sinterizare au fost efectuate următoarele determinări de caracteristici de material: caracteristici fizico-mecanice (densitate, contracție, pierdere de greutate); caracteristici mecanice (duritate), caracteristici structurale (difracție de raze RX), caracteristici microstructurale

Ultimul capitol al acestui studiu, **Capitolul 6**, prezinta concluziile finale ale tezei de doctorat.

CAPITOLUL I.

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA MATERIALELOR TERMoeLECTRICE

Generalități

Materialele termoelectrice sunt convertoare solide de energie a căror combinație de proprietăți termice, electrice și semiconductoare le permite să convertească căldura în electricitate sau, invers, să folosească tensiunea electrică pentru răcire sau încălzire. Aceste materiale pot fi competitive cu sistemele pe bază de fluide, cum ar fi compresoarele de aer condiționat cu două faze sau pompele de căldură, sau pot fi folosite în aplicații de mici dimensiuni ca în scaunele automobilelor, sisteme de vedere pe timp de noapte sau sisteme de răcire electrică. Randamentul de conversie al dispozitivelor termoelectrice este direct proporțional cu figura de merit (ZT). Cu cât valorile pentru ZT sunt mai mari, cu atât eficiența termoelectrică a termocuplului este mai mare, cu condiția ca cele două materiale să aibă valori apropiate pentru Z. Figura de merit adimensională ZT este foarte potrivită pentru compararea eficienței termocuplurilor din diferite materiale. Valori $ZT=1$ sunt considerate bune, dar pentru ca un dispozitiv termoelectric să concureze cu cele mecanice folosite pentru generare de energie electrică sau răcire, sunt necesare valori pentru ZT în intervalul (3÷4). Un material cu o eficiență termoelectrică mare ar trebui să prezinte o combinație de proprietăți care, în mod natural nu se regăsesc în materialele convenționale: să aibă coeficienții Seebeck ai semiconductoarelor, conductivitatea electrică a metalelor (mare) și conductivitatea termică a izolatoarelor (mică).

1.1. *Materiale termoelectrice*

Obținerea de noi materiale termoelectrice a cunoscut o dezvoltare rapidă în ultimii ani. Pentru diversificarea și creșterea producției de energie electrică, în condițiile în care randamentul poate fi crescut în mod satisfăcător, materiale termoelectrice ar putea fi una dintre soluțiile de viitor cele mai eficiente, având în vedere cantitatea de căldură care se disipă în mediu înconjurător. În acest sens, tehnologia semiconductorilor poate ajuta la depășirea provocărilor legate de creșterea eficienței energetice prin furnizarea de mijloace pentru a produce energie pe plan local din căldura reziduală [1]. A fost estimat faptul că cea mai mare parte a energiei la nivel mondial este generată de sisteme care operează de obicei la 40% eficiență maximă astfel încât, există o nevoie enormă de sisteme termice, care poate "salva" energia pierdută sub formă de căldură [2]. O modalitate de a îmbunătăți durabilitatea bazei de energie electrică constă în recuperarea căldurii reziduale cu ajutorul generatoarelor realizate pe bază de materiale termoelectrice. Încălzirea locuințelor, mecanismele auto în mișcare, procesele industriale și orice alte procese care generează căldura reziduală ar putea constitui surse de căldură care pot fi preluate de dispozitivele termoelectrice și transformate în energie electrică. Materiale și dispozitive termoelectrice au fost mult

prea ineficiente pentru a fi rentabile în majoritatea aplicațiilor. Cu toate acestea, în 1990 predicțiile teoretice au sugerat că eficiența termoelectrică ar putea fi mult îmbunătățită prin inginerie la scară nanometrică. Această constatare a condus la creșterea eforturilor experimentale pentru a demonstra teoriile care sugerează posibilitatea de a realiza materiale nanostructurate cu înaltă eficiență.

În același timp, materialele bulk complexe (cum ar fi skutterudite, clathrat și fazele Zintl) au fost explorate și s-a constatat că se pot obține într-adevăr randamente înalte [2]. Îmbunătățirea performanței materialelor termoelectrice presupune controlul deplasării fononilor care pot transporta căldura și electronii, aceștia transportând curentul electric și o parte din căldură. Eficiența cu care materialele termoelectrice generează energie este determinată de figura de merit ZT , unde T este temperatura absolută și Z este direct proporțional cu conductivitatea electrică și pătratul coeficientului Seebeck și, în raport invers proporțional cu rezistivitatea termică.

În efectul Seebeck, o diferență de temperatură între două metale sau semiconductori diferiți produce o tensiune de câțiva microvolți/diferență Kelvin. Efectul Seebeck este frecvent utilizat în dispozitivele numite termocuplu (deoarece sunt realizate dintr-un cuplaj sau joncțiune de materiale, de obicei metale) pentru a măsura direct diferența de temperatură sau pentru a măsura o temperatură absolută. Pentru a crește tensiunea de ieșire, mai multe termocupluri când sunt conectate în serie, deoarece tensiunea indusă peste fiecare termocuplu individual este mică. În 2007, o altă clasă de materiale termoelectrice pe bază de oxid metalic a fost introdusă de Ohta: SrTiO_3 . Alte materiale oxidice noi dezvoltate în Japonia, sunt: Na_2CoO_4 , CaMnO_3 , $(\text{ZnO}) (\text{In}_2\text{O}_3)$, ZnO și CuAlO_2 [3]. Cele mai multe dintre materialele oxidice termoelectrice prezintă mobilitatea electronilor scăzută și, prin urmare, au fost repinse [4]. Acești oxizi slab performanți sunt raportați a fi cele de Mn și Ni, precum și Cu în $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Koumoto și colaboratorii au revizuit materiale termoelectrice oxidice, inclusiv Na_xCoO_2 . De asemenea, alte dezavantaje legate de unele materiale termoelectrice au fost legate de rezistența mecanică slabă, rezistența de contact ridicată la interfețe de oxizi și electrozi [5].

Birkholz în 1958 [7] și Rosi în 1959 [8] au arătat că aliajele de Bi_2Te_3 dopate cu Sb_2Te_3 sau Bi_2Se_3 reduc foarte mult conductivitatea termică. De asemenea, aceștia au arătat că adăugarea chiar de 5% din Sb_2Se_3 a îmbunătățit foarte mult figura de merit prin creșterea benzii interzise, care a redus contribuția ambipolară. Aceste studii au condus la formarea unui sistem pseudo-ternar Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 și au arătat că cele mai bune materiale de tipul n au fost aliajele de Bi_2Te_3 , în timp ce, cea mai bună performanță pentru materialele de tipul p a fost obținută de la aliajele de Sb_2Te_3 cu o medie a figurii de merit de $3,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pentru ambele tipuri de materiale, la temperatura camerei [9]. Cu toate acestea, bismutul și aliajele de bismut telur sunt bune materiale termoelectrice numai sub temperatura camerei. La temperatura camerei și mai sus de aceasta, decalajul de bandă relativ mic provoacă conducție mixtă datorită electronilor și golurilor care conduc la reducerea coeficientului Seebeck. La temperaturi mai mari decât cele la care telurura de bismut poate fi utilizată, s-a constatat că materialele de telura de plumb au foarte bune proprietăți termoelectrice în intervalul de 300-700 K. Telura de plumb aparține sistemului de calcogenuri similar cu materiale cum

ar fi PbS și PbSe. Calcogenurile de plumb au o structură cubică (NaCl), cu o celulă unitară FCC. Aceste materiale sunt semiconductori polari, cu o legătură ionic-covalentă mixtă cu electroni care migrează în special în cation (Pb) și goluri în submatricea calcogenică - anion. Telura de plumb (0,32 eV la 300 K) are coeficienți Seebeck mai mari în comparație cu telura de bismut. Deși PbTe are o conductivitate termică mai mare decât Bi_2Te_3 , la temperatura camerei s-au obținut valori mari ale figurii de merit ZT [19].

Telura de plumb formează, de asemenea, soluții solide izomorfe cu selenura de plumb și telura de staniu, care conduc la scăderea conductivității termice și la valori ale lui ZT îmbunătățite. Rosi și colaboratorii săi [9] în 1961 au studiat banda interzisă a sistemului PbTe-SnTe și au determinat că banda interzisă merge către zero la compoziția $\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$ și, prin urmare, au fost recomandate compoziții mai mici de telura de staniu pentru a asigura o bandă interzisă suficientă și valori ale lui ZT până la valori de aproximativ 1, la 700 K [10].

Un alt tip de sistem de aliaj care oferă valori ale ZT de aproximativ 1 pentru intervalul de temperatura de 700 K sunt aliaje între AgSbTe_2 și GeTe (TAGS) [11]. Aceste aliaje au aceeași structură ca cea a PbTe. Când compoziția GeTe este mai mare de 70%, trece în structura romboedrică. La temperaturi mai mari, între 600 - 1300 K, siliciu și germaniu care nu sunt bune materiale termoelectrice datorită conductivității termice mari, pot fi aliate pentru a obține aliaje SiGe, un material mult superior pentru generația de termoelectrice [12]. Banda interzisă mare a siliciului, component al unor compuși cum ar fi $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$, face aceste materiale potrivite pentru aplicații la temperaturi ridicate deoarece nu apar problemele cu purtătorii de sarcină. Împrăștierea mare a fononilor asigură o conductivitate termică scăzută, fără a afecta mobilitatea electronilor ceea ce face posibilă obținerea unor valori ale figurii de merit ZT de peste 0,5 [13, 14].

În ultimii 30 de ani, $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Sb}_{2x}\text{Te}_{3(1-y)}\text{Se}_{3y}$ și aliaje de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ au fost studiate intens și au fost optimizate ca materiale termoelectrice pentru aplicații cum ar fi refrigerarea și generarea de energie electrică [6]. Materialele termoelectrice convenționale au fost îndelung studiate și se pare că există șanse mici pentru a îmbunătăți eficiența termoelectrică a materialelor bulk comune.

În ultimul deceniu, un progres semnificativ l-au făcut semiconductorii din grupele IV-VI (PbS, PbSe, PbTe), II-VI (HgTe, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$), [7] și III-V (INAS), nanocristale (NCs), care fost recunoscute pentru potențialul lor ridicat în diverse aplicații cum ar fi: refrigerare, producerea de energie și, de asemenea, pentru dispozitive optice, electronice și optoelectronice [8].

Unul dintre cele mai importante materiale, intens studiate în ultima perioadă, este telurura de mercur. Deși $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ este un semiconductor important și un material fotodetector, care își păstrează aproape aceeași constantă a matricei în diferite compoziții, este foarte dificil să se obțină astfel de materiale la calitate înaltă din cauza diferenței extrem de mare a presiunii de vapori a elementelor componente (Hg, Cd, Te). Deoarece, Hg, Cd și compușii lor sunt substanțe nocive atât pentru sănătatea umană cât și pentru mediu, s-au făcut numeroase studii pentru a înlocui aceste materiale cu materiale prietenoase mediului și sănătății [9,10]. Compozitele termoelectrice au stârnit

interes în ultimul deceniu când studiile teoretice au prezis că eficiența termoelectrică ar putea fi mult îmbunătățită prin confinare cuantică a purtătorilor de sarcină. Recent, noi materiale cu proprietăți termoelectrice, au făcut obiectul unor studii avansate, deoarece prezintă un randament ridicat la temperatură scăzută și un coeficient Seebeck având valori cuprinse între 0,8 și 1,2.

Bulusu și Walker au revizuit modelele pentru materiale termoelectrice apărute încă de la descoperirea efectului Seebeck. Potrivit lor, primele materiale termoelectrice au fost metalele, însă, la mijlocul secolului 20, acestea au fost înlocuite cu semiconductori care s-au remarcat datorită coeficientului lor Seebeck ridicat și pentru conductivitatea termică [19, 20,21].

În cazul metalelor, aspectul pozitiv constă în raportul relativ mare dintre conductivitatea electrică și cea termică. Cu toate acestea, materialele moderne termoelectrice sunt, în esență, semiconductori. Aceștia sunt clasificați în funcție de rezistivitatea lor electrică la temperatura camerei [22]. Valorile sunt în intervalul de 10^{-2} - 10^9 ohm^{-cm} și sunt puternic dependente de temperatură. Datorită faptului că materialele nanostructurate prezintă caracteristici diferite față de materialele bulk, compuși binari și ternari care au fost studiați și abandonați în trecut, au revenit în atenție.

1.2. Efecte termoelectrice

Efectul termoelectric constă în conversia directă a diferenței de temperatură în tensiune electrică și invers [23]. La nivel macroscopic, un dispozitiv termoelectric creează o tensiune electrică când capetele sale sunt menținute la temperaturi diferite, respectiv invers, dacă se aplică o tensiune electrică, se generează o diferență de temperatură între fețele opuse [24]. La nivel atomic, un gradient de temperatură determină o difuzie a purtătorilor mobili de sarcină, electroni sau goluri, de la zona cu temperatură mai mare spre zona cu temperatură mai mică, în mod asemănător cu expansiunea unui gaz încălzit. În urma difuziei purtătorilor mobili de sarcină, în zonele respective rămân ionii ficși din rețea, a căror sarcină necompensată generează diferența de potențial electric între cele două zone. Procesul nu continuă oricât de mult, deoarece diferența de potențial dă naștere unui câmp electric în material, iar acesta transportă prin drift o parte din purtătorii mobili de sarcină înapoi la zona caldă, sistemul ajungând la un echilibru dinamic. Creșterea tensiunii Seebeck este posibilă doar prin creșterea diferenței de temperatură dintre extremitățile materialului.

Acest efect poate fi utilizat pentru generarea tensiunii electrice, pentru măsurarea temperaturii, pentru răcirea sau încălzirea corpurilor. Datorită faptului că direcția încălzirii sau răcirii este determinată de semnul tensiunii electrice aplicate, dispozitivele termoelectrice sunt foarte potrivite pentru controlul și reglarea temperaturii.

În mod tradițional, sub titulatura de *efect termoelectric* se regăsesc trei efecte distincte: efectul Seebeck, efectul Peltier și efectul Thomson. Efectul Joule, care constă în încălzirea unui material parcurs de curent electric datorită rezistenței sale electrice, este oarecum legat de aceste efecte, dar nu face parte din titulatura de *efect termoelectric* și este de obicei privit ca un mecanism de pierderi datorită abaterii de la

cazul ideal de dispozitive termoelectrice. Mai mult, efectele Seebeck, Peltier și Thomson sunt efecte reversibile, în timp ce efectul Joule nu este.

1.2.1. Efectul Seebeck

Acest efect constă în apariția unui curent electric într-un circuit format din două metale sau semiconductoare (A și B) puse în contact în două puncte (joncțiuni) menținute la temperaturi diferite (T_1 și T_2) (Figura 1.1.). Dacă conductoarele nu formează un circuit închis, între capetele circuitului apare o diferență de potențial numită tensiune Seebeck [25,26].

Tensiunea Seebeck V_S se poate calcula folosind relația:

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

unde S_A și S_B se numesc coeficienți Seebeck ai materialelor A și B (depind în general de temperatură), iar T_1 și T_2 sunt temperaturile celor două joncțiuni. Dependența de temperatură a coeficienților Seebeck nu este liniară. Aceștia mai depind de material, de temperatura absolută a acestuia și de structura sa moleculară.

Dacă coeficienții Seebeck pot fi considerați constanți pentru domeniul de temperatură investigat, ecuația (1.1.) poate fi simplificată la forma:

$$V_S = (S_B - S_A) * (T_2 - T_1) \quad (1.2)$$

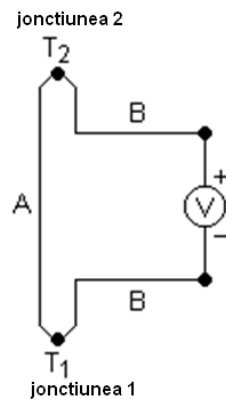


Figura 1.1. Schema circuit

Efectul Seebeck se folosește uzual în *termocupluri*, dispozitive folosite pentru măsurarea unei diferențe de temperatură, sau a temperaturii absolute dacă se menține una dintre joncțiuni la o temperatură constantă și cunoscută. Același principiu stă la

baza funcționării diodelor termice și a generatoarelor termoelectrice (ca de ex. generatoarele izotopice termoelectrice), folosite pentru generarea tensiunii electrice într-un gradient de temperatură.

Dacă ambele joncțiuni sunt menținute la aceeași temperatură, dar una dintre ele este închisă și deschisă periodic, este generată o tensiune alternativă, de asemenea dependentă de temperatură.

Coeficienții Seebeck sunt o măsură a mărimii tensiunii termoelectrice induse ca răspuns la o diferență de temperatură în material. Se măsoară în V/K (Volt per grad Kelvin) dar în practică se folosește unitatea de $\mu\text{V/K}$, dat fiind faptul că un material bun termoelectric are valori tipice ale coeficienților Seebeck de sute de $\mu\text{V/K}$, valori negative sau pozitive (totodată, coeficienții Seebeck exprimă și entropia purtătorilor de sarcină în material) [27,28]. Acești coeficienți depind de temperatura materialului și de structura cristalină. Metalele au valori mai mici ai coeficienților S deoarece majoritatea au benzi electronice pline pe jumătate. Electronii și golurile contribuie la efectul Seebeck în mod egal, dar contribuțiile sunt de semn opus, astfel încât tensiunea Seebeck rezultată este foarte mică. Semiconductoarele au avantajul că pot fi dopate, acest lucru dând naștere la un exces de electroni sau de goluri, rezultând astfel un efect Seebeck negativ sau pozitiv mare (semnul fiind dat de tipul purtătorilor mobili de sarcină în exces).

Dacă diferența de temperatură ΔT dintre cele două extremități ale materialului este mică, coeficienții S se pot defini cu relația aproximativă:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{E}{\Delta T} \quad (1.3.)$$

unde ΔV este tensiunea măsurată la terminale, E este intensitatea câmpului electric între extremități, iar ∇T este gradientul de temperatură.

În practică, rar se măsoară coeficienții S ai unui material de interes datorită faptului că între electrozii plasați pe material ai voltmetrului utilizat pentru măsurarea tensiunii, apare de asemenea o tensiune Seebeck. Deci coeficienții S măsurăți includ o contribuție a materialului precum și o contribuție a electrozilor de măsură:

$$S_{AB} = S_B \quad (1.4.)$$

$$S_{AB} = S_B - S_A = \frac{\Delta V_B}{\Delta T} - \frac{\Delta V_A}{\Delta T} \quad (1.5.)$$

Materialele superconductoare au coeficienți S nuli, deoarece purtătorii de sarcină nu produc entropie [29]. Acest lucru permite folosirea lor în măsurarea coeficienților

absoluți ai materialului de studiat, aceștia fiind de fapt coeficienții S ai întregului termocuplu.

În plus, coeficienții Seebeck absoluți ai unui material, se pot determina utilizând coeficienții Thomson, μ , care vor fi definiți în continuare, cu relația:

$$S = \int \frac{\mu}{T} dT \quad (1.6.)$$

Coeficienții Seebeck sunt parametri importanți ai materialelor, care determină de fapt eficiența unui material termoelectric; cu cât valoarea lor este mai mare, cu atât tensiunea generată la o anumită diferență de temperatură este mai mare.

Efectul Seebeck se explică pe baza a două procese: *difuzia purtătorilor mobili de sarcină și frânarea fononilor*.

Difuzia purtătorilor mobili de sarcină

Purtătorii mobili de sarcină (electronii în metale, electronii și golurile în semiconductoare, ionii în conductoarele ionice) difuzează atunci când un capăt al unui conductor se află la o altă temperatură decât celălalt capăt. Dacă conductorul ar fi lăsat să ajungă la echilibru termodinamic, procesul ar conduce la o distribuție uniformă a căldurii în conductor. Dacă cele două capete ale conductorului sunt ținute la o diferență de temperatură constantă, difuzia se menține. Purtătorii de sarcină care difuzează sunt însă împrăștiați pe impurități, defecte și fononi, împrăștiere care depinde de energia particulelor (cei care au temperatură mai mare vor difuza cu o rată diferită de cei cu temperatură mai mică) [30]. Coeficienții S ai materialului depind deci de impurități, defecte și modificările structurale.

Primele termocupluri au fost construite din metale, dar cele mai recente dispozitive termoelectrice sunt construite din elemente semiconductoare de tip p și de tip n, conectate prin conectori metalici ca în figura 1.2.

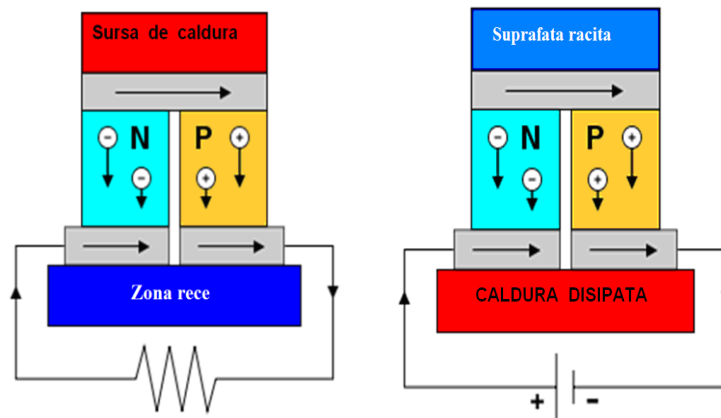


Figura 1.2. Elemente termoelectrice a) Element de răcire cu efect Peltier; b) Generator electric cu efect Seebeck

Dispozitivele realizate cu materiale semiconductoare sunt des întâlnite în generatoarele termoelectrice, în timp ce materialele metalice sunt utilizate în special pentru măsurarea temperaturii [31]. În cazul semiconductorilor, sarcina electrică trece prin jonctiunea de tip n, traversează conectorul metalic și traversează apoi jonctiunea de tip p. Dacă există o sursă de tensiune conectată, elementul termoelectric funcționează ca element de răcire pe baza efectului Peltier, care va fi explicat ulterior, așa cum se arată în figura 1.4 a). Electronii din jonctiunea de tip n se vor deplasa în sens opus curentului, golurile în sensul curentului, însă ambele tipuri de purtători mobili vor transporta căldura de la o extremitate a dispozitivului la alta. Dacă este folosită o sursă de căldură, elementul termoelectric va funcționa ca un generator electric, așa cum se observă în figura 1.4 b): sursa de căldură va determina mișcarea electronilor din jonctiunea de tip n spre zona mai rece, dând naștere unui curent electric, fenomen cunoscut sub denumirea de conversie a energiei termice în energie electrică.

Frânarea fononilor

Fononii nu se află întotdeauna în stare de echilibru termodinamic local, ei deplasându-se în sens invers gradientului de temperatură, proces în timpul căruia pierd impuls prin interacțiunea cu electronii (sau alți purtători mobili de sarcină), cu impuritățile sau defectele din rețeaua cristalină. Dacă interacțiunea fonon-electron este predominantă într-un anumit domeniu de temperatură, fononii forțează electronii să se deplaseze spre o extremitate a materialului pierzând energie, procesul având o contribuție importantă pentru efectul termoelectric [32]. Această temperatură este dată de relația:

$$T \approx \frac{1}{5} \theta_D \quad (1.7.)$$

Unde θ_D este temperatura Debye. La temperaturi mai mici există mai puțini fononi disponibili pentru împingerea electronilor, iar la temperaturi mai mari predomină mecanismul de împrăștiere fonon-fonon.

1.2.2. Efectul Peltier

Efectul Peltier, este un efect termic al unui curent electric care trece printr-un circuit alcătuit din două metale aflate în contact. Dacă curentul I trece printr-un astfel de circuit, o jonctiune va dezvolta căldură (jonctiunea 2 în figura 1.1.) , ajungând la temperatura T_2 , iar cealaltă jonctiune va primi căldură, ajungând la temperatura T_1 (jonctiunea 1 în figura 1.1.) [33,34]. Viteza de variație a căldurii Peltier absorbită de jonctiunea 1 va fi:

$$Q = \pi_{AB} I = (\pi_B - \pi_A) I \quad (1.8.)$$

unde cu π_{AB} este coeficientul Peltier al întregului termocuplu, π_A și π_B sunt coeficienții Peltier ai metalelor A respectiv B. Siliciul impurificat de tip p are în mod obișnuit coeficienți Peltier pozitivi (dar nu mai sus de 550K), iar siliciul impurificat de tip n are în mod obișnuit coeficienți Peltier negativi.

Coeficienții Peltier arată mărimea curentului de căldură transportat de unitatea de sarcină printr-un material. Deoarece curentul electric trebuie să fie continuu printr-o joncțiune, curentul de căldură asociat va avea o discontinuitate la joncțiune dacă $\pi_A \neq \pi_B$. Acest lucru determină o divergență nenulă la joncțiune care duce la acumulare sau pierdere de căldură, dependent de sensul curentului electric.

Conductoarele tind să revină la echilibrul electronic avut înainte de aplicarea curentului electric prin absorbirea energiei la un conector și eliberarea energiei la celălalt. Mai multe termocupluri pot fi conectate în serie pentru amplificarea efectului.

O consecință interesantă a acestui efect este aceea că direcția transferului de căldură este controlată prin sensul curentului electric.

Un dispozitiv de răcire/încălzire Peltier (sau pompă de căldură termoelectrică) este o pompă de căldură care transferă căldura de la un capăt al dispozitivului la celălalt. Răcirea prin efect Peltier este numită și răcire termoelectrică.

1.2.3. Efectul Thomson

Efectul Thomson constă în încălzirea sau răcirea unui conductor parcurs de curent electric aflat într-un gradient de temperatură.

Orice conductor parcurs de curent electric (exceptând superconductoarele) având o diferență de temperatură între două puncte, fie va absorbi, fie va emite căldură, dependent de natura materialului [35,36].

Dacă printr-un conductor omogen trece un curent electric de densitate J , căldura produsă pe unitatea de volum este dată de ecuația:

$$q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \quad (1.9.)$$

unde ρ este rezistivitatea electrică a materialului, μ este coeficientul Thomson, iar dT/dx este gradientul de temperatură în lungul conductorului [37,38]. În ecuația (1.8) primul termen qJ^2 reprezintă încălzirea prin efect Joule (irreversibilă), iar al doilea termen este căldura Thomson, care schimbă semnul când curentul își schimbă sensul.

În conductoare metalice din Zn sau Cu care au un capăt mai cald la un potențial electric mai mare și un capăt mai rece la un potențial electric mai scăzut, când curentul trece de la capătul cald la cel rece (de la potențial mare la unul mic) apare o încălzire, deci un efect Thomson pozitiv.

În conductoare metalice din Co, Ni și Fe care au un capăt mai rece la un potențial electric mai mare și un capăt mai cald la un potențial electric mai scăzut, când curentul trece de la capătul cald la cel rece (de la potențial mic la cel mare) apare o absorbție de căldură, deci un efect Thomson negativ.

Coeficientul Thomson al unui material este unic între cei trei coeficienți termoelectrice, deoarece este unicul coeficient termoelectric direct măsurabil pentru un anumit material. Coeficienții Seebeck și Peltier se pot determina doar pentru perechi de materiale. Astfel, nu există metode experimentale directe pentru a determina coeficientul Seebeck sau Peltier absolut al unui material. Între cei trei coeficienți termoelectrice există însă două ecuații de legătură, așa numitele ecuații Thomson (sau Kelvin), deci doar unul poate fi considerat independent.

Prima ecuație Thomson leagă temperatura absolută T , coeficientul Peltier π și coeficientul Seebeck S :

$$\pi = S \cdot T \quad (1.10.)$$

A doua ecuație Thomson leagă coeficientul Thomson de coeficientul Seebeck:

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad (1.11.)$$

Dacă se măsoară coeficientul Thomson al unui material pe un domeniu larg de temperatură, prin integrarea acestuia pe acel domeniu de temperatură folosind ecuațiile (1.10.) și (1.11.), se determină coeficientul *absolut* Seebeck și apoi coeficientul *absolut* Peltier al materialului. În principiu acest lucru ar trebui făcut doar pentru un material, cel de referință, deoarece se pot apoi determina experimental valorile coeficienților Seebeck pentru termocupluri construite din materialul de referință și un alt material de studiat. Ținând seama de relația (1.5.) se determină valoarea absolută a coeficientului Seebeck al materialului investigat.

În mod obișnuit se consideră că plumbul are coeficienți termoelectrice nuli. În realitate, coeficienții termodinamici ai plumbului sunt foarte mici, dar nenuli (până la 0.3μV/K) [39]. Jincan și colaboratorii au prezentat rezultatele experimentale pentru coeficientul Thomson ai plumbului pe un interval mare de temperaturi, precum și valorile obținute pe baza ecuației (1.10) pentru coeficientul Seebeck absolut în funcție de temperatură [39].

Spre deosebire de plumb, toți supraconductorii cunoscuți au coeficienți Seebeck egali cu zero [40].

1.2.4. Figura de merit

Figura de merit pentru dispozitivele termoelectrice este definită prin relația:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{k} \quad (1.12.)$$

unde σ este conductivitatea electrică, S este coeficientul Seebeck (convențional se exprimă în μV/K), iar k este conductivitatea termică a materialului [41-43].

Deseori se folosește figura de merit adimensională ZT , obținută prin înmulțirea relației (1.12.) cu temperatura medie $(T_2+T_1)/2$:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} \left(\frac{T_2 + T_1}{2} \right) \quad (1.13)$$

Cu cât valorile pentru ZT sunt mai mari, cu atât eficiența termoelectrică a termocuplului este mai mare, cu condiția ca cele două materiale să aibă valori apropiate pentru Z . Figura de merit adimensională ZT este foarte potrivită pentru compararea eficienței termocuplurilor din diferite materiale.

Valori $ZT=1$ sunt considerate bune dar, pentru ca un dispozitiv termoelectric să concureze cu cele mecanice folosite pentru generare de energie electrică sau răcire, sunt necesare valori pentru ZT în intervalul (3 - 4). Un material cu o eficiență termoelectrică mare ar trebui să prezinte o combinație de proprietăți care nu există în mod natural în materialele convenționale: ar trebui să aibă coeficienții Seebeck ai semiconductoarelor, conductivitatea electrică mare a metalelor și conductivitatea termică mică a izolatoarelor.

Cercetările se concentrează asupra creșterii coeficientului Seebeck și reducerii conductivității termice, mai ales prin manipularea nanostructurii materialelor. Până în prezent, cele mai mari valori raportate pentru ZT sunt pentru super-rețele de nano-fire în intervalul (2.5 - 3) [44].

Din studiile realizate în ultimii 50 de ani, reiese faptul că s-au obținut materiale termoelectrice cu figura de merit $ZT \sim 1$. Totuși, în ultimii ani s-au adus îmbunătățiri semnificative materialelor cu proprietăți termoelectrice [45-48]. Venkatasubramanian și colaboratorii [46] au raportat o figura de merit de aprox. 2,4 în straturi ultra-subțiri a doi semiconductori alternativi. Mai multe grupuri de cercetători au căutat noi materiale cu o figura de merit mai bună, compatibile cu electronica stării solide. Aliajele de telur sunt materiale termoelectrice care prezintă stabilitate ridicată la temperaturi joase care sunt folosite la generatoare termoelectrice și la dispozitive de răcire [49]. Procesele convenționale de producere a acestor materiale nu au aplicabilitate în cazul dispozitivelor microelectronice, în special datorită dimensiunilor reduse ale dispozitivelor [50]. Valorile calculate pentru figura de merit sunt mai mari decât cele prezentate pentru filme depuse prin tehnologii în vid și prin depunere electrochimică, fiind similare celor prezentate pentru filme obținute prin depunere chimică metal-organic cu vapori sau prin evaporare directă (Tabelul 1.1).

Tabelul 1.1. Valorile parametrilor termoelectrice pentru Bi_2Te_3 și Sb_2Te_3

Film	Metoda	Coeficient Seebeck	Rezistivitate	Figura de merit
Bi_2Te_3	Co-Sput	-160	16.3	0.31
Bi_2Te_3	MOCVD	-210	9.0	0.98
Bi_2Te_3	Co-Evap	-228	13	0.80
Bi_2Te_3	EDC	-60	10	0.07
Bi_2Te_3	Rapida	-200	15	0.53
Sb_2Te_3	MOCVD	110	3.5	0.690.56
Sb_2Te_3	Co-Evap	171	10.4	

Între ansamblul de soluții tehnice cunoscute până în prezent, materialele termoelectrice de tip p- Bi_2Te_3 (a) pe bază de aliaje și (b) aliajele de tip p - Te / Ag / Ge / Sb ("TAGS") prezintă cea mai mare valoare pentru figura de merit la temperaturi relativ mici și aliajele de tip p pe bază de PbTe care prezintă cea mai mare cifră de merit la temperaturi mai mari [50]. Proprietățile termoelectrice din probele de material monocristalin și policristalin au fost măsurate și s-au dovedit că sunt similare. Acestea au prezentat cea mai mică conductivitate termică dintre materialele termoelectrice cunoscute până în prezent.

1.3. Dispozitive termoelectrice

Nevoia global de producere de energie, conservarea și managementul acesteia a intensificat interesul de a eficientizarea generării energiei electrice. Sursele existente de energie trebuie îmbunătățite prin surse regenerabile, inclusiv cea solară, eoliană, biomasă, și altele. O altă sursă potențială de energie electrică este cea de la sursele de căldură prin utilizarea materialelor termoelectrice (TE).

1. Exploatarea de resurse alternative de energie prezintă o preocupare majoră pentru cercetarea științifică, deoarece producerea de energie joacă un rol important în întreaga lume. Ca urmare, obținerea unei rate mari de conversie a energiei, cu eficiență mare a devenit crucială în actualele condiții în care resursele energetice sunt limitate. Materialele nanocompozite termoelectrice ar putea fi o soluție alternativă pentru producerea durabilă de energie la nivel mondial prin conversia căldurii în energie electrică, asta în cazul în care soluția este aplicată pe scară largă, la un nivel avansat [51]. Aceste tipuri de materiale au diverse aplicații în: surse de energii regenerabile, generare de energie electrică, sisteme de răcire (răcitoarele Peltier bazate pe efectul termoelectric pentru optoelectronică, automobile, sau micro-răcitoare termoelectrice), dispozitive microelectronice compacte, senzori cu auto-alimentare (pentru biomedicină, monitorizarea mediului, senzori de gaz, detectoare de radiație IR, etc.) [52-57]. Recuperarea eficientă a căldurii reziduale din mediul înconjurător depinde în foarte mare măsură de proprietățile termoelectrice ale materialelor utilizate și de tehnologiile de realizare a dispozitivelor termoelectrice pe baza acestora. O cantitate considerabilă de energie este generată prin conversia energiei termice cu o eficiență de aproximativ 30-40%. Astfel, se estimează că 15 terawați de energie electrică ce ar putea fi recuperată din energia termică se pierde în mediul înconjurător. Un generator termoelectric (TEG) este format de obicei din mai multe perechi alternante de joncțiuni semiconductoare de tipul p și n, care sunt aranjate termic în paralel și conectate electric într-un circuit serie. Încălzirea unei părți a dispozitivului păstrând partea opusă la o temperatură mai mică, induce fluxul de căldură care este parțial transformat în energie electrică [58]. Materiale termoelectrice actuale sunt foarte promițătoare, datorită eficienței conversiei, pentru realizarea de dispozitive termoelectrice, cum ar fi generatoarele de energie, pompe de căldură, răcitoare, senzorii termici care pot converti energia termică în energie electric. Ele sunt fiabile, ușoare, robuste și ecologice [59-61]. Principala problemă care este încă în atenția cercetătorilor, este aceea a dezvoltării de materiale termoelectrice cu proprietăți îmbunătățite, cu o valoare mare a figurii de merit.

Capitolul II.

Metode de obținere și caracterizare a materialelor termoelectrice

2.1. Metode de obținere

Compusul pe bază pe telurura de bismut este cunoscut ca cel mai bun material termoelectric la temperatura camerei [62]. Pentru optimizarea proprietăților termoelectrice, multe investigații s-au focusat pe optimizarea compoziției, alegerea cantității de dopant, optimizarea dispozitivelor termoelectrice realizate pe baza acestor materiale [63-67].

Recent, au fost raportate multe tehnici de sinteză chimică pentru obținerea de Bi_2Te_3 cu diferite morfologii, cum ar fi: sinteza hidrotermală [68,69], solvotermală [70], electrodepunerea [71,72] și alte metode [73,74].

2.1.1. Metoda hidrotermală

Una din metodele esențiale de sinteză a nanomaterialelor pe bază de Bi_2Te_3 este reprezentată de **metoda hidrotermală**. Această metodă a fost studiată detaliat în condiții de temperatură și presiune redusă, sub influența diferiților parametri ca de exemplu temperatura, timpul de sinteză, presiunea (procentajul de umplere al autoclavei), tipul solventului, pH-ul, și cantitatea inițială a produsului rezultat.

În ultimii ani, un deosebit avânt l-a luat studiul materialelor cristaline de dimensiuni submicronice, așa numite nanocristale (1-100 nm). Dimensiunile reduse, care adaugă proprietăți noi substanței cristaline nanodimensionate în raport cu cea macroscopică, fac din aceste materiale elemente de neînlocuit în fizica și chimia catalizatorilor, a celulelor fotovoltaice, a pilelor de combustie, etc. [75]

În general, sinteza hidrotermală a materialelor nanocristaline constă în introducerea într-un recipient închis rezistent la temperatură și presiune (numit autoclavă) a precursorilor și încălzirea acestora, până când temperatura și presiunea generată de încălzire duc la cristalizarea substanțelor aflate în soluție. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, al gradului de umplere al autoclavei, al concentrației precursorilor, permit obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipurile de cristalizare dorite [76].

Există un interes din ce în ce mai mare în ceea ce privește realizarea de catalizatori suport, fotocatalizatori, catalizatori ai oxidării și electrocatalizatori, având la bază oxizi semiconductori.

Caracteristica cea mai importantă a metodei constă în faptul că favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, distribuție dimensională redusă, omogenitatea fazei și controlul asupra morfologiei particulelor. Prin această metodă se pot obține soluții apoase de diferite categorii de materiale anorganice nanostructurate. Astfel, condițiile de presiune și temperatura facilitează utilizarea unor autoclave de tip Morey, cu o construcție simplă cu căptușeală de teflon care favorizează obținerea nanoparticulelor de telurura de bismut. Procedeeul experimental constă în obținerea unor soluții de precursori de concentrație dorită și amestecarea acestora sub agitare continuă pentru a se obține o soluție omogenă care se introduce în autoclavă.

Presiunea, temperatura și rezistența la coroziune sunt cei mai importanți parametri de care trebuie ținut cont în alegerea unei autoclave. Dacă reacția are loc direct în vas, rezistența la coroziune reprezintă primul factor ce determină alegerea materialului autoclavei. Materialele cele mai adecvate sunt aliajele fiabile din punct de vedere mecanic, care prezintă rezistență mare la coroziune, cum ar fi oțelurile inoxidabile austenitice, superaliaje bazate pe fier, nichel, cobalt precum și titanul și aliajele sale. Proprietatea critică pentru materialul folosit în autoclava hidrotermală este rezistența la rupere de fluaj, care măsoară timpul după care are loc ruperea materialului tensionat la o temperatură dată. De asemenea, trebuie luate în considerare rezistența la rupere și întinderea.

Metoda hidrotermală prezintă multiple avantaje față de alte metode de obținere a nanocristalelor, ca de exemplu obținerea unui produs omogen ce poate fi obținut în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută (mai mică de 200°C), favorizează diminuarea gradului de aglomerare dintre particule, distribuția dimensiunilor într-un domeniu îngust, precum și controlul morfologiei și dimensiunii particulelor. De asemenea, această metodă oferă o compoziție uniformă, puritatea înaltă a produsului, particulele monodisperse, un control riguros al formei și mărimii particulelor, un grad ridicat de cristalinitate și nu în ultimul rând, caracterul nepoluant al metodei [77]. Trebuie menționat faptul că dimensiunea particulelor constituie unul dintre factorii critici pentru obținerea performanțelor materialului în cadrul diverselor aplicații.

2.1.1.1. Metoda hidrotermală în câmp de microunde

O metodă nouă pentru sinteza nanomaterialelor este metoda hidrotermală cu încălzire în câmp de microunde, care are la bază o serie de mecanisme fizice noi ce contribuie la reducerea consumului de energie prin înlăturarea pierderilor, o durată mult mai mică a sintezei, un control mult mai riguros al câmpului termic din mediul de sinteză prin diminuarea inerției termice, precum și posibilitatea de a comanda și controla temperatura prin variația puterii generatorului de microunde [78-80].

În cazul metodei hidrotermale clasice, încălzirea autoclavei se realizează în cuptoare încălzite rezistiv. Creșterea temperaturii se realizează după un program prestabilit pentru fiecare proces de sinteză. Este posibil ca, până la atingerea temperaturii de lucru să apară faze staționare care pot determina tranziții de fază, ceea ce determină obținerea unor faze nedorite în cristal, ceea ce conduce la obținerea unor materiale a căror structură, morfologie și proprietăți să fie diferite de cele proiectate [81,82].

Utilizarea microundelor presupune un proces complex și multidisciplinar din punct de vedere al echipamentului și însușirilor materialelor, multe dintre ele depinzând semnificativ de temperatura de lucru. Sunt necesare cunoștințe tehnice și economice, pentru a ști cum, când și unde este eficientă utilizarea microundelor în sinteza de materiale. În principiu, trebuie avute în vedere două criterii majore de apreciere:

a. Caracteristicile de performanță ale utilizării microundelor:

- putere mare de penetrare a radiației;
- controlul riguros al distribuției câmpului electric;
- încălzirea rapidă;
- auto-limitarea reacțiilor;

b. Caracteristicile economice ale utilizării microundelor:

- controlul dimensiunii materialului;
- valoarea de piață crescută a materialului obținut;
- îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale materialului;
- micșorarea dimensiunii spațiului fizic ocupat;
- consum redus de energie electrică consumată;
- costuri scăzute de operare și ale echipamentului (specializarea personalului).

Unul dintre cei mai dificili parametri de măsurat în procesarea cu microunde este temperatura. Măsurarea temperaturii probei este cea mai comună operație în controlul procesului de încălzire. Inacuratețea măsurării temperaturii sau perturbarea câmpului cu microunde datorită senzorilor de temperatură poate duce la indicații eronate asupra câmpului termic. Măsurarea temperaturii într-un mediu de reacție încălzit în câmp de microunde prezintă numeroase dificultăți. Aceasta trebuie făcută direct în mediul de reacție și nu pe pereții exteriori ai autoclavei; microundele încălzesc proba însăși (din interior). Gradientii termici ce apar în timpul încălzirii cu microunde fac dificil controlul temperaturii probei folosind un singur punct de măsurare. Este dificilă menținerea unui contact bun cu proba datorită modificării dimensiunii sau mișcării acesteia. Procedurile convenționale de măsurare a temperaturii folosind termocuple nu sunt potrivite deoarece prezența unor metale în mediul cu microunde poate cauza interferențe electromagnetice, ducând la distorsionarea câmpului electric, cu concentrații locale mărite ale liniilor de câmp, având drept consecință încălzirea locală suplimentară mergând până la ambalarea termică. Măsurările optice presupun cunoașterea curbei emisie - temperatură pentru probă. În funcție de proprietățile optice și dimensiunea probei, emitanța sa poate face sensibilă radiația optică la mediul înconjurător mai rece din jurul probei [83].

Pierderile prin conducție

Conducția electronică intervine în mecanismele de încălzire în câmp de microunde a materialelor metalice și semiconductoare. Din datele experimentale reiese că materialele cu o conductivitate moderată se încălzesc mai eficient decât cele izolatoare sau conductoare. Izolatoarele sunt dificil de încălzit de la temperatura camerei chiar dacă penetrarea lor de către câmpul de microunde este semnificativ de bună. Totuși, mulți oxizi ceramici au rezistivități care descresc rapid cu creșterea temperaturii, permițând un cuplaj mai eficient. Așa cum am mai menționat, modificările rapide în "pierderi" poate duce la o încălzire neuniformă și radiație termică. Conductivitatea electronică nu se modifică semnificativ cu frecvența în domeniul microundelor. Dependența de temperatura a conductivității releva o variație largă cu natura materialului, în funcție de mecanismul de transport dominant.

Atunci când conductivitatea materialului este foarte mare, câmpul se atenuează rapid spre interiorul probei datorită efectului pelicular care implică proprietățile magnetice ale materialului. Atunci când un curent de valoare mare străbate interiorul

probei datorita conductivitatii ridicate, campul magnetic ce ia nastere impinge electronii de conductie intr-un domeniu restrans aflat la suprafata probei. Marimea acestui domeniu pelicular in care avem fluxul de sarcini este numit adancimea peliculara, d_s , definit ca distanta la care campul electric atinge $1/e$ din valoarea sa la suprafata.

$$d_s = \frac{1}{(1/2\omega\mu_0\mu'\sigma)^{1/2}} (m) \quad (2.1)$$

Adancimea peliculara este cuprinsa in domeniu micrometric pana la cativa metri. Atunci cand dimensiunea probei este mai mica decat adancimea peliculara, efectul acesteia poate fi neglijat. In caz contrar, patrunderea energiei microundelor va fi limitata, facand imposibila incalzirea uniforma.

Desi ionii sunt de sute de ori mai grei decat electronii si sunt legati chimic in retea, pierderile datorate conductiei ionice sunt importante in materiale ca sticlele silicate. La frecvente joase, ionii se deplaseaza prin salturi intre locurile vacante sau intre pozitiile interstitiale ale retelei, dand o crestere a efectelor de sarcina spatiala. La frecvente mai inalte devin importante pierderile prin vibratie, asa cum sunt acelea ale ionilor alcalini in matricile silicate. Conductivitatea ionica nu variaza mult cu frecventa in domeniul microundelor. Deoarece este activata mobilitatea ionica, conductivitatea creste rapid cu temperatura.

2.1.1.2. Metoda hidrotermala asistata ultrasonic

Prin utilizarea unui camp ultrasonic in mediul de crestere hidrotermal, se are in vedere controlul nivelului de cavitatie specific actiunii undelor ultrasonice intr-un lichid. Trecerea vibratiilor ultrasonice duce la formarea unor bule de dimensiune micrometrica in care presiunile si temperaturile ajung la valori locale foarte mari 100 Mpa respectiv 5000 K , potrivit datelor bibliografice [84].

Acest lucru permite scaderea temperaturii de autoclavare prin incalzirea clasica. De asemenea, bulele de microcavitatie pot favoriza (daca nivelul de cavitatie este adecvat) formarea de centre de nucleatie. Potrivit datelor publicate in bibliografia studiata - pentru alti compusi decat cei pe baza de Bi_2Te_3 - si faza de cristalizare este dependenta de acelasi fenomen [85]. Prin controlul microjeturilor de lichid care iau nastere se poate impiedica posibila formare de conglomerate.

Proiectarea instalatiei de ultrasonare a tinut cont de necesitatea controlului nivelului de cavitatie, de aceea se vor construi concentratoare de ultrasunete in doua variante, din aliaj de Ti respectiv din sticla, cu controlul puterii generatorului de ultrasunete, astfel incat in zona de lucru sa avem o concentrare de 2 - 3 W / cm^2 .

Parametri care influenteaza cavitatia ultraacustica

Dinamica nucleatiei, evolutiei si colapsului bulei cavitationale depinde de factorii caracteristici procesului de activare ultrasonica, pe de-o parte, si de conditiile locale de mediu, pe de alta parte.

Frecvența câmpului ultraacustic

Frecvența aplicată mediului lichid afectează, în principal, mărimea rezonanței r_R a bulei. S-a constatat experimental că, pe măsură ce frecvența crește, nivelul cavității scade. Explicația se referă la faptul că odată cu creșterea frecvenței, duratele fazelor de rarefiere și de compresie devin tot mai scurte. Astfel, timpul finit necesar bulei să crească la o mărime suficientă pentru a îndeplini condițiile de implozie devine prea mic; pe de altă parte, chiar dacă bula a fost generată în timpul rarefierii, timpul disponibil pentru colaps în semiperioada de compresie devine insuficient.

Un alt parametru dependent de frecvență este pragul declanșării cavității (rel. 2.7) P_k : la frecvențe ultraacustice mai înalte dezvoltarea unei activități cavitatale echivalente necesită injectarea unor puteri ultraacustice mai mari în mediul lichid.

Intensitatea acustică

Intensitatea acustică are o influență puternică asupra pragului declanșării cavității: sub o anumită valoare de prag, amplitudinea câmpului ultrasonor este prea mică pentru a induce nucleația sau creșterea bulei.

Peste pragul de cavitație, intensitatea mărită a activării ultraacustice va conduce la o creștere a temperaturilor și presiunilor maxime estimate într-un colaps tranzitoriu deoarece intensitatea acustică (I_a) este proporțională cu pătratul presiunii acustice (P_a) și deci presiunea în lichid la momentul colapsului (P_m) crește corespunzător.

De asemenea, cu creșterea amplitudinii presiunii (P_a) bula poate crește așa de mare (r_m) încât semiperioada de rarefiere încât timpul de colaps, t_c devine insuficient pentru involuția implozivă.

Pentru cavitățile stabile, efectele cantitative ale creșterii intensității acustice (I_a) se regăsesc, de asemenea în creșterea temperaturii și a presiunii în bula stabilă care oscilează în rezonanță cu câmpul ultraacustic aplicat.

Temperatura mediului lichid

Temperatura mediului lichid influențează în primul rând conținutul bulei înainte de colaps; proporțional cu creșterea temperaturii ambiante crește și presiunea de vapori. Cu cât presiunea de vapori a lichidului din bula este mai mare, cu atât colapsul este mai puțin intens: temperatura T_{max} (2.8) și p_{max} (2.9) evaluate în momentul colapsului vor fi mai mici.

Totuși, pe cale experimentală s-a constatat că, în o serie de lichide intensitatea cavității variază neliniar cu temperatura: odată cu creșterea temperaturii mediului lichid, intensitatea cavității inițial crește până la o valoare maximă, apoi scade cu creșterea temperaturii. Pentru a explica acest comportament, se presupune că, inițial, cu cât crește temperatura lichidului crește și numărul de nuclei - amorse pentru cavitație; în continuare, odată cu creșterea temperaturii devine preponderentă o atenuare a cavității prin scăderea tensiunii superficiale și creșterea presiunii de vapori a lichidului.

Un factor suplimentar care trebuie luat în considerare, în cazurile în care sunt generate un mare număr de bule cavitatale este acela că disiparea energiei ultrasonice în fluid este amplificată prin efectul de amortizare al acestor bule.

Presiunea externa

Presiunea statica externa aplicata crescator mediului lichid va conduce la o crestere a pragului de cavitate si la o crestere a intensitatii colapsului cavitatii. Calitativ, se poate presupune ca nu poate aparea cavitate atat timp cat nu se atinge o faza de presiune negativa ($p_a - P_h > 0$); prin urmare, la o presiune hidrostatica (P_h) mai mare se poate produce cavitate numai daca se atinge o intensitate acustica (I_a) suficient de mare pentru campul ultraacustic aplicat astfel incat sa se dezvolte in lichid presiuni p_a care sa asigure presiune rezultanta negativa ($p_a - P_h < 0$) in semiperioadele corespunzatoare.

In conditiile de presiune hidrostatica marita, presiunea totala in lichid la momentul colapsului ($p_m = p_a + P_h$) va conduce la un colaps mai rapid si mai violent, relatiile 2.8 - 2.10. Cresterea presiunii statice externe aplicate lichidului poate chiar sa permita aparitia cavitatiei la frecvente ultraacustice mai inalte, deoarece timpul de colaps t_c este mai redus in aceste conditii.

Natura lichidului

Natura lichidului are influenta asupra procesului cavitational prin intermediul presiunii de vapori, tensiunii superficiale si a vascozitatii.

Formarea de goluri pline cu vapori intr-un lichid necesita ca presiunea negativa, in secventa de rarefiere, sa depaseasca fortele naturale de coeziune ce actioneaza in interiorul lichidului; de aceea cavitatea se produce mult mai greu in lichidele vascoase.

In ceea ce priveste influenta tensiunii superficiale, lichidele caracterizate prin tensiuni superficiale de valori ridicate au pragul de cavitatiei ridicat.

Din punct de vedere al presiunii de vapori, lichidele cu presiune de vapori mai mare sufera efecte cavitationale mai putin intense: temperatura maxima de implozie (2.8) si presiunea maxima (2.9) scad la valori mai mari ale presiunii de vapori, ceea ce inseamna ca vor colapsa mai putin violent.

Zhou si colaboratorii sai au obtinut nanoparticule de telurura de bismut prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic si s-a constatat că sonicarea a jucat un rol important în formarea nanofire de Bi_2Te_3 uniforme [86].

2.1.2. Metoda solvotermala

Metoda solvotermala se aseamana foarte mult cu metoda hidrotermala, diferenta constand in aceea ca in cazul metodei hidrotermale ca solubilizant se foloseste doar solutie apoasa, iar in cazul metodei solvotermale se folosesc alti solubilizanti (de obicei compusi organici).

In general, sinteza solvotermala a materialelor nanocristaline consta in introducerea intr-un recipient (autoclava) inchis rezistent la temperatura si presiune a precursorilor si incalzirea acestora, pana cand temperatura si presiunea generata de incalzire duc la cristalizarea substantelor aflate in solutie. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, al gradului de umplere al autoclavei, al concentratiei precursorilor permit obtinerea de nanocristale cu dimensiunile si tipurile de cristalizare dorite.

Sinteza solvotermala este o metoda chimica, des utilizata la prepararea pulberilor nanostructurate cu dimensiuni si morfologie controlabila. In sinteza solvotermala, precursorii se amesteca intr-un solvent organic, la care se adauga o

soluție de reductant. Acest amestec se introduce apoi într-o autoclavă care se încălzește la temperaturi și presiuni mai înalte decât temperatura critică a solventului pentru a se obține astfel pulberile cu dimensiuni nanometrice.

Primii semiconductori nanostructurați au fost obținuți prin metoda solvotermală de către Heath și LeGous [87]. Ei au obținut nanofire de germaniu dintr-un solvent alcalin utilizând ca precursori GeCl_4 sau GeCl_3 și ca reductant sodiu.

Investigații intense asupra metodei solvotermale au fost întreprinse și de către Qian și colaboratorii [88,89]. O importanță foarte mare o reprezintă metoda de obținere a InAs, metoda utilizată de către Qian și alții [90], aceasta deschizând o nouă cale în obținerea diferitelor nanoparticule de calcogenite utilizând ca metodă de sinteză, sinteza solvotermală.

Oricum, există foarte puține date privind metoda de sinteză solvotermală a calcogenitelor termoelectrice. Yu și alții [88] au folosit o metodă de obținere la temperaturi joase a nanocristalelor de PbE și Bi_2E_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) reacția solvotermală dintre oxaliti metalici și E în solvenți organici, precum etilendiamina și piridina, care are loc într-o autoclavă de teflon menținută la temperatura de 140°C timp de 6 – 12 ore.

Deng și alții [91] au obținut nanocristale de Bi_2Te_3 cu morfologii diferite prin metoda solvotermală bazată pe reacția dintre BiCl_3 , Te , KOH și KBH_4 în N,N -dimetilformamidă la temperaturi cuprinse între 100 și 180°C și timpi cuprinși între 10 și 50 de ore. KBH_4 este utilizat ca agent reductor în sinteza solvotermală a nanopulberilor de Bi_2Te_3 , în conformitate cu potențialul redox standard, de exemplu, $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 0,168 \text{ V}$, $E_{\text{Te}^{4+}/\text{Te}}^0 = 0,568 \text{ V}$ și $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{BH}_4}^0 = -1,12 \text{ V}$.

Liganzii cu grupări polifuncționale, cum este EDTA sau polivinil pirolidon (PVP) pot fi utilizați ca agenți de direcționare pentru a controla morfologia nanopulberilor deoarece aceste nanoparticule tind să se coordoneze cu mai mulți ioni anorganici pentru a forma complecși multinucleari. Barele plate de Bi_2Te_3 au fost obținute prin metoda solvotermală unde s-a utilizat EDTA, sinteza fiind realizată la temperatura de 180°C . Într-un astfel de proces solvotermal, mecanismul de formare a nanoparticulelor de Bi_2Te_3 poate fi considerat ca o combinație dintre două cai independente, procesul de reacție ionică și procesul de reacție atomică [92].

S-a sugerat că în procesul de reacție ionică, Bi^{3+} cu liganzii organici formează complecși chelați, care pot fi reduși cu Te^{2-} pentru a duce la formarea Bi_2Te_3 . Pe de altă parte, între metalul Bi obținut prin reducerea lui Bi^{3+} prin intermediu KBH_4 și metalul Te în paralel poate avea loc un proces de reacție atomică. Dacă nu se folosește reductorul, are loc reacția ionică și se formează nanobare sau bare plate unidimensionale în prezența ligandului multidentat. În cazul în care se folosește KBH_4 ca reductor predomină reacția atomică și se obțin nanofoite bidimensionale.

De asemenea, au fost obținute nanoparticule de Bi_2Te_3 prin metoda solvotermală folosindu-se ca mediu de reacție diferiți solvenți [93,94]. S-au obținut nanoparticule de Bi_2Te_3 cu dimensiunea medie între 15 și 20 nm și nanofire cu diametrul sub 100 nm și lungimea de aproximativ $10\mu\text{m}$. S-a observat că în morfologia nanoparticulelor de Bi_2Te_3 un rol important îl are tipul solventului.

În tabelul 2.1 sunt prezentați câțiva compusi termoelectrice nanostructurați cu diferite morfologii sintetizați prin metoda solvotermală.

Tabelul 2.1. *Compusi termoelectrice nanostructurati sintetizati prin metoda solvotermala*

Material	Precursor	Solvent	T(°C)	Morfologie	Referinte
PbTe	PbC ₂ O ₄ +Fe	etilendiamina	140	Particule patratic	[95]
Bi ₂ Se ₃	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ +Se	etilendiamina	140	fulgi	[95]
Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ +Te	etilendiamina	140	fulgi	[95]
Bi ₂ Te ₃	BiCl ₃ +Te	DMF	100~180	Ace, sfere, bare tubulare	[86,87]
Bi ₂ Te ₃	BiCl ₃ +Te	N ₂ H ₄	100,200	Fulgi, bare	[92]
Bi ₂ Te ₃	BiCl ₃ +Te	apa	150	Fulgi, foite, fire, tuburi	[93]
CoSb ₃	CoCl ₂ +SbCl ₃	etanol	190~240	poligonale	[94]
NaFe ₄ P ₁₂	FeCl ₃ +P	apa	160~180	Nanofire si nanobare	[95]

In cadrul procesului de sintetizare solvotermal trebuie sa se tina cont de: caracteristicile fizico-mecanice ale autoclavei utilizate, temperatura de reactiei (mai mare decat punctul de fierbere al solventului), reactiile fizice si chimice.

Popolitov si colabortaorii au contruit un aparat ce contine un reactor optic din quart pentru a facilita controlul si observarea vizuala a sintezei hihrotermale, cristalizarea si cresterea monocristalelor de halogenuri de plumb [965].

Wong si colaboratorii au prezentat o noua metoda de obtinere a nanocristalelor de seleniuri cu Se, KBH₄ si MCl_n (unde M este Zn, Cd, Cu, Sn, Bi) ca precursori care reactioneaza in etilendiamina, utilizata ca solvent, intr-o sticla plata izolata in conditiile mediului ambiant [97].

S-au obtinut nanobare de Bi₂Se₃ cu diametru de 60 nm si lungime de 1µm. Recent s-a dezvoltat o metoda chimica la joasa temperature pentru sinteza nanoparticulelor de Bi₂Te₃, in special pentru nanocapsulele unidimensionale [98].

De asemenea, aliajele semiconductoare termoelectrice pe baza de telurura de staniu au fost sintetizate prin diferite metode. In mod conventional, aceste materiale au fost obtinute prin prelucrarea topitului metalurgice, prin amestecarea unor cantitati adecvate de elemente pure la temperatura ridicata de 500-600°C [99,100]. Recent, au fost dezvoltate noi metode de sinteza a telururii de bismut, cum ar fi metoda chimica [101], prin aliaj mecanic [102], metode complexe organo-metalice [103], tehnica sintetica de reducere solvotermala [104-106], metoda micelara [107] si electrodepunere [108-110].

Metodele sonochimice au fost extinse pentru sinteza diferitelor materiale nanostructurate, cum ar fi: coloizi metalici, pulberi semiconductoare [111-117].

În timpul sonication, se formeaza si cresc bule microscopice in faza de presiune scazuta, si se restrang ulterior in faza de inalta presiune [115,116], cauzand puncte fierbinți localizate in regiuni la temperaturi extrem de ridicate de până la 5000 K, si presiuni de până la 1800 atm, iar ratele de răcire poate depăși adesea 10¹⁰K s⁻¹ [111]. Aceste conditii extreme au fost exploatate pentru a pregăti materiale la scara nanometrica.

Efectele mecanochemice de iradiere cu ultrasunete joacă, de asemenea, roluri importante, în special în sisteme eterogene [118,119].

2.2. Metode de caracterizare

Analiza morfologică și compozițională a materialelor termoelectrice poate fi realizată prin metodele: difracției de raze X (XRD), analiza suprafeței specifice prin metoda BET, și microscopiei electronice de baleiaj (SEM/ EDAX).

2.2.1. Difracție de raze X (XRD)

Difracția de raze X este o tehnica analitică nedistructivă folosită pentru identificarea și determinarea cantitativă a diferitelor compuși cristalini, cunoscuți sub denumirea de "faze", compuși care sunt prezenți în materialele solide și în pulberi. Această metodă oferă informații despre structura, faza, orientarea cristalelor (textura) și alți parametri structurali, precum dimensiunea medie a grăunțurilor, cristalinitatea și defectele din cristal. Peak-urile de difracție se obțin datorită interferenței constructive a unei monocromatice de raze X împrăștiată sub unghiuri specifice fiecărui set de plane din rețeaua probei. Intensitatea peak-urilor este determinată de aranjamentul atomic în cadrul planelor de rețea. Spectrul etalon de difracție de radiații X reprezintă amprenta unui aranjament atomic periodic a unui material dat. O căutare rapidă în baza de date standard pentru spectrele de difracție etalon permite identificarea rapidă a unei game largi de probe cristaline.

Principiul de bază a acestei metode este studiul legăturii dintre împrăștierea radiației X și așezarea în spațiu a atomilor. Dacă trimitem un fascicul de radiații X pe un ansamblu de atomi, norii lor electronici vor interacționa cu unda incidentă, împrăștiind-o. La împrăștierea radiației pe un corp dat se produce atât împrăștierea elastică, care are loc fără pierdere de energie și fără modificarea lungimii de undă λ , cât și împrăștierea neelastică. Rolul principal este jucat de împrăștierea elastică și aceasta din cauză că, anume ea determină figura de difracție, a cărei analiză permite stabilirea plasării atomilor în material. Difracția pe cristale poate fi interpretată ca o "reflexie" a radiațiilor X pe planele rețelei cristaline. "Reflexia" se produce numai atunci când undele, împrăștiate de planele paralele, se află în fază și se amplifică una de alta, adică dacă diferența de drum rezultată prin împrăștiere de pe planele vecine este egală cu un număr întreg n de lungimi de undă:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.2)$$

Ecuția 2 reprezintă formula lui Wulf-Bragg, care face legătura între direcția de propagare a fasciculelor împrăștiate (unghiurile θ) și distanțele dintre planele d_{hkl} din rețea, n fiind ordinul reflexiei. Dacă această condiție nu se realizează, atunci datorită existenței în cristal a unui număr foarte mare de plane, diferențele de fază, care fac să apară reflexia pe ele, duc la stingerea totală a fasciculelor împrăștiate sub orice alte unghiuri, diferite de cel dat de condiția lui Wulf-Bragg.

Aceasta metoda de analiza prezinta urmatoarele avantaje: este nedistructivă; permite determinarea cantitativă a conținutului fazelor și a orientării preferențiale; probele necesită o pregătire minimă sau chiar deloc; analizele se fac în condiții ambientale.

Tehnicile de difracție a radiațiilor X oferă cea mai bogată informație despre structura substanțelor. Proba însă trebuie să fie uniformă din punct de vedere chimic și obținută în stare cristalină [120].

2.2.2. Microscopie electronică de baleiaj/spectrometru cu dispersie după energie (SEM / EDAX)

Microscopiele electronice de baleiaj sunt folosite la studiul ultramorfologiei suprafețelor cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați. Acest tip de microscopie dă posibilitatea examinării unor preparate cu o grosime ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime, cu suprafețe neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate.

Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care apar în urma bombardării preparatului cu fasciculul primar de electroni. Fasciculul de electroni, produs de tunul electronic, este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust, cu diametrul sub 100Å, care este proiectat pe preparat. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent produs de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste preparat, realizându-se o baleiere a suprafeței acestuia [121].

Baleierea se poate realiza prin două metode:

- prin deviația fasciculului de electroni cu ajutorul unor câmpuri electrostatice sau electromagnetice variabile pe două direcții reciproc perpendiculare;
- prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix [122].

Un detector utilizat pe scară largă este detectorul cu semiconductori, în care electronii incidenți care lovesc detectorul produc perechi electron-gol, care determină apariția unui curent electric în circuitul exterior.

Analiza elementală EDAX permite investigarea cantitativă a materialelor studiate, furnizând informații despre elementele componente ale materialului, cât și cuantificarea acestor elemente în procente atomice și procente de masă.

2.2.3. Microscopie de forță atomică (AFM)

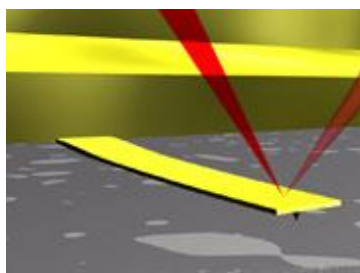
Microscopul de forță atomică sau microscopul de forță de scanare (SFM) a fost descoperit în anul 1986 de către Binnig, Quate și Gerber. La fel ca și alte microscopie de scanare a probelor, microscopul de forță atomică (AFM) utilizează o sondă ascuțită plimbată deasupra suprafeței unei probe aflate pe suprafața de scanare. În cazul microscopelor de forță atomică, sonda se află în extremitatea unei console care se înclină ca răspuns la forța dintre extremitate și probă [123].

AFM poate funcționa în două moduri principale:

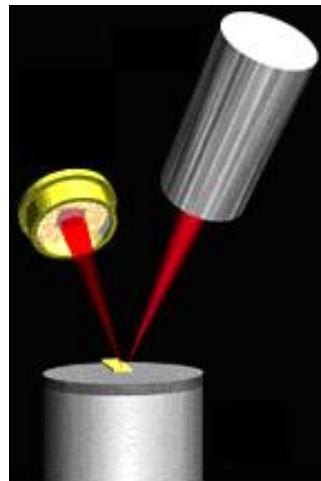
- cu răspuns de control
- fără răspuns de control.

AFM acționează prin măsurarea forțelor de atracție sau respingere dintre extremitate și probă. În cazul respingerii, raza instrumentului atinge o extremitate la capătul arcului sau cantileverului probei.

Microscopul de forță atomică pot atinge o rezoluție de 10 pm și față de celelalte microscopie electronice microscopul de tip AFM permite analizarea probei atât în aer cât și în medii lichide. AFM înglobează un număr de tehnici capabile să producă rezoluția scalei atomice: detecție sensibilă, console flexibile, extremități sensibile, rezoluție înaltă



a)



b)

Figura.2.1. Microscop de forță atomică și indicatorul optic: (a) consolă atingând o probă; (b) indicator optic.

Microscopul de Forță Atomică (AFM) de tip NanoSurf EasyScan 2.0 este unul dintre microscopul utilizate în studiu pentru a determina prezența oligoelementelor în rețeaua zeolitică. Prezența unui element se determină prin comparație cu o probă martor care conține elementul urmărit așezat foarte aproape de proba de analizat. Față de celelalte microscopul, în cazul microscopul de forță atomică nu sunt folosite lentilele. Aplicațiile generale ale acestor microscopul includ: rugozitatea suprafeței, coroziunea, tensiunea suprafeței, etc. Imaginile unui microscop de forță atomică și a unei probe văzută la microscop sunt prezentate în figura 2.1.(a și b).

2.2.4. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Suprafața specifică și porozitatea sunt caracteristici foarte importante ale materialelor, ele oferind referințe asupra calitatii și utilității a numeroase materiale [124].

Metoda cea mai utilizată pentru estimarea suprafeței specifice este așa-numita metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) [125].

Conceptul acestei teorii este o extensie a teoriei Langmuir, care introduce ideea că adsorbția fizică a gazelor la suprafața unui solid se realizează în straturi monomoleculare suprapuse, introducând următoarele simplificări:

a) nu există interacțiuni între straturile mononucleare suprapuse; b) numărul de straturi suprapuse este nelimitat; c) pentru fiecare strat monomolecular adsorbită se aplică teoria Langmuir; d) se neglijează interacțiunile laterale între moleculele adsorbite ale aceluiași strat; e) numai moleculele din ultimul strat adsorbit sunt în echilibru cu vaporii de gaz, f) căldura de adsorbție a straturilor superioare este egală cu căldura de lichefiere.

Pentru caracterizarea proprietăților texturale ale unui material solid sub formă de pulbere prin metoda BET, acesta se tratează cu un volum cunoscut de N_2 lichid, într-un vas ermetic, la presiuni crescânde. La temperatura de lichefiere atracția dintre moleculele de N_2 este foarte slabă, astfel că acestea se vor adsorbi fizic la suprafață și în porii materialului solid. Înregistrând presiunea aplicată azotului, respectiv presiunea parțială a acestuia, se poate determina, pe baza legii gazelor ideale, volumul de N_2 adsorbit. Dependența volumului de gaz adsorbit funcție de presiunea parțială a azotului, reprezintă izoterma de adsorbție. La scăderea presiunii aplicată gazului, are loc fenomenul de desorbție a acestuia de la suprafața materialului, când se înregistrează izoterma de desorbție.

Procesul de adsorbție este considerat complet reversibil, dar în anumite condiții concrete izoterma evoluează diferit în timpul desorbției, generând un ciclu de histeresis. Forma ciclului de histeresis oferă informații asupra structurii și dimensiunii porilor adsorbantului.

Conform acestei metode, suprafața specifică a materialelor solide în formă de pulbere poate fi calculată din izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 , la temperatura azotului lichid.

Din izotermele BET se pot evalua cu o precizie satisfăcătoare datele experimentale în cazul multor sisteme și într-un domeniu larg de presiune, dar cu toate acestea modelul BET a fost adesea criticat ca fiind nerealist din următoarele motive:

- suprafața unui material solid nu este uniformă datorită dislocațiilor, fisurilor și altor defecte, respectiv atomi impuritate la suprafață, astfel încât o energie de adsorbție uniformă nu este probabilă;

- moleculele de azot adsorbite interacționează cel mai probabil și formează clustere înainte de adsorbția unui al doilea strat;
- căldura de adsorbție se schimbă, probabil gradual odată cu creșterea numărului de straturi adsorbite;
- suprafețele adsorbantului nu sunt în realitate plane, ci conțin pori de dimensiuni diferite, unii dintre ei fiind suficient de mici încât să limiteze numărul de straturi adsorbite posibile.

Dezavantajul major este că în timpul determinărilor, proba vine în contact cu azotul lichid aflat la temperatura de -196°C , ceea ce poate duce la distrugerea acesteia.

Deși metoda prezintă o serie de dezavantaje și că se bazează pe o serie de aproximații și neconcordanțe în special cu forma porilor, analiza porozimetrică prin metoda BET rămâne o metodă foarte utilă în determinarea suprafeței specifice, a volumului și distribuției porilor pentru o serie de materiale solide poroase sub formă de pulberi, granule, pastile sau bulk. Ea permite analiza oricărui tip de material solid: sticle poroase, adezivi, aliaje, abrazivi, aditivi alimentari, rășini, materiale minerale, ceramice de construcții pe bază de cimenturi, farmaceutice, cosmetice, polimerice, pe bază de cărbune activ, catalizatori, membrane poroase, pulberi de orice tip, etc.

2.2.5. Spectroscopie UV-VIS

Spectroscopia este o tehnică analitică axată pe măsurarea interacțiunilor energiei radiante cu materia (uzual adsorbția, transmisia sau emisia), utilizând aparatură adecvată. Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legatura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative. Spectrul unei radiații electromagnetice se obține prin descompunerea ei într-un aparat spectral (spectroscop, spectrograf cu prismă/rețea, etc.) și constă dintr-o succesiune de imagini ale fantei de intrare, formată de diferitele radiații monocromatice ale luminii incidente [126].

Prin spectroscopie se măsoară adsorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule. Adsorbția reprezintă transferul energiei electromagnetice de la sursă, la atom sau moleculă, prin împrăștiere lumina este redirectionată ca rezultat al interacțiunii acesteia cu material, iar emisia constă în schimbarea energiei electromagnetice de la un nivel energetic la altul.

Spectrele pot fi:

- *de emisie* - se obțin în urma trecerii particulelor probei în stări cu energie mai mare, stări excitate (de exemplu prin excitare termică), stări de pe care revin la cea cu energie mai mică, starea fundamentală, prin emisie de radiații. Aceste radiații sunt analizate.

- *de adsorbție* - se obțin la iradierea probei cu radiații a căror frecvență (sau lungime de undă) variază continuu, din care, în urma trecerii particulelor respective în stări excitate, vor fi adsorbite anumite porțiuni caracteristice [127].

Probele analizate cu ajutorul spectrofotometriei UV-VIS pot fi: materiale solide, probe lichide, cristale, plăcuțe metalizate sau depuse. Analiza probelor solide se face cu modulul de reflectanță difuză, iar cele lichide cu modulul de absorbție/transmisie.

Spectroscopia UV-VIS este folosită ca metodă analitică din două motive. Primul motiv este acela că poate fi folosită la identificarea unor grupuri funcționale din molecule, iar al doilea motiv este acela că poate fi folosită pentru verificarea acestor grupuri funcționale [128].

Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legatura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative.

2.2.6. Spectroscopia FT-IR

Este o tehnică analitică bazată pe principiul absorbției electromagnetice a radiațiilor de către materie. Spectroscopia FT-IR acționează asupra energiei de vibrație a legăturilor moleculare. Când lungimea de undă (energia) adusă de lumină este apropiată de energia vibrației moleculare, va absorbi radiația și se va înregistra o reducere a intensității reflectate sau transmise.

Radiația IR măsoară o secțiune a spectrului electromagnetic cu numere de undă cuprinse între 13,000 și 10 cm^{-1} sau lungimi de undă între 0,78 și 1000 μm . Spectrele fac legătura între roșu al regiunii vizibile la frecvență ridicată și regiunea de microundă la frecvență scăzută.

Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de undă (ν) sau lungimi de undă (λ). Numărul de undă definește numărul unei unde per lungime. Astfel, numerele de undă sunt direct proporționale cu frecvența și cu energia de absorbție IR. Unitatea de măsură (cm^{-1}) este cel mai des utilizată în ultimul timp. Lungimile de undă sunt invers proporționale cu frecvențele și energia asociată lor. În prezent unitatea de măsură recomandată este micrometrul (μm). Domeniul IR este divizat în trei arii: IR apropiat, de mijloc și îndepărtat [129].

2.3. Metode de măsurare a parametrilor termoelectrice ai materialelor

Transferul de energie termică în energie electrică sau invers, utilizând energia electrică în diverse aplicații, prezintă o temă de interes major pentru cercetare [130-134]. Materialele care prezintă proprietatea de a converti energia termică în energie electrică, sunt numite materiale termoelectrice. Materialele semiconductoare pe baza de Bi_2Te_3 sunt cunoscute ca fiind cele mai bune materiale termoelectrice și sunt utilizate pe scară largă pentru transferul de energie [135,136].

Pentru măsurarea coeficientului Seebeck al acestor materiale există două metode principale de măsurare: metoda integrală și metoda diferențială [137].

În **metoda integrală**, folosită de obicei pentru măsurarea probelor sub formă de fire metalice lungi, un capăt al probei este menținut la o temperatură fixă (de obicei 0°C) iar temperatura celuilalt capăt este variată. Coeficientul Seebeck la o temperatură de interes este determinat ca panta curbei $V(T)$ (mai precis $S=dV(T)/dT$). În această metodă este necesar un gradient de temperatură mare.

În **metoda diferențială**, folosită uzual în măsurarea coeficienților Seebeck ai semiconductoarelor, se aplică un gradient mic de temperatură ΔT care generează o tensiune Seebeck ΔV în probă. Probele sunt sub formă de bare scurte. Coeficientul Seebeck se determină ca $S=\Delta V(T)/\Delta T$. Pentru o bună precizie a măsurătorilor, ΔT este menținut mic, în jurul temperaturii de interes.

În general apar două probleme practice: apariția unor tensiuni parazite în circuitul de măsură și dificultatea măsurării temperaturii și a tensiunii Seebeck în exact același punct în probă.

C. Wood și colaboratorii [137,138] au prezentat metoda integrală de măsurare a tensiunii Seebeck, V , în care un capăt al probei este menținut la o temperatură fixă T_C și temperatura celuilalt capăt este variată în intervalul studiat (până la 1000°C), adaptată la probe de tip bară scurtă. Coeficienții Seebeck, S , se obțin din panta curbei $V(T)$ (mai precis $S=dV(T)/dT$).

Pornind de la expresia tensiunii Seebeck pentru două materiale a și b, și temperatura T_C pentru joncțiunea rece, T pentru joncțiunea caldă:

$$V_{ab}(T, T_C) = \int_{T_C}^T S_{ab}(T) dT \quad (2.3)$$

care se poate dezvolta în serie:

$$V_{ab} = \beta_1(T - T_C) + \frac{\beta_2}{2}(T - T_C)^2 + \dots \quad (2.4)$$

Se obține expresia pentru coeficientul Seebeck al termocuplului S_{ab} :

$$S_{ab}(T) = \frac{\partial V_{ab}}{\partial T} = \beta_1 + \beta_2(T - T_C) + \dots \quad (2.5)$$

unde β_1 este legat de coeficientul Peltier al jonctiunii reci (T_C) prin relația $\pi_{ab}(T_C) = \beta_1 T_C$, iar β_2 este legat de coeficienții Thomson la T_C prin relația $\tau_a - \tau_b = \beta_2 T_C$. In relația (2.5) pot fi incluși și termeni de ordin superior, care pot apărea în cazul probelor neomogene sau anizotrope. Această metodă este preferată în analiza materialelor folosite conversia termoelectrică a energiei la temperaturi înalte.

De asemenea, Wood și colaboratorii (1985) [138] au prezentat un aparat pentru măsurarea coeficienților Seebeck la temperaturi înalte (1900 K) în care se generează gradienti mici de temperatură în probă cu ajutorul unor pulsuri de lumină. Această metodă este utilă pentru măsurarea dependenței de temperatură a coeficienților Seebeck în probe semiconductoare puternic dopate. Caillat și colaboratorii săi [78] au prezentat rezultatele unor măsurători ale proprietăților termoelectrice ale unor probe de tip $PbBi_4Te_7$ obținute folosind această metodă cu puls de lumină.

S-au studiat probe policristaline de $(Sn,Pb)(Bi, Sb)_4Te_7$ cu structură cristalină asemanatoare cu cea a $PbBi_4Te_7$. S-au măsurat coeficienții Seebeck, rezistivitatea electrică, conductivitatea termică, în intervalul 300 – 650 K. Proprietățile termoelectrice variază între limite largi, de la semiconductoare la semimetalice, cu conducție de tip n sau p. Toate probele au valori ale conductivității termice comparabile sau mi mici decât cele obținute pentru aliaje bazate pe Bi_2Te_3 . Conductivitatea termică estimată a rețelei cristaline este între 4 – 6 mW/cmK la $T=350K$. Cele mai bune valori ale figurii de merit ZT au fost de 0.55 la 400K, obținute pentru compoziția $SnBi_{2.5}Sb_{1.5}Te_7$. Probele analizate au fost pregătite sub formă de discuri de 1mm grosime și diametru de 12 mm, tăiate pe direcție paralelă și perpendiculară cu direcția de presare.

Se observă diferențe între valorile coeficienților termoelectrice măsurați pe direcție paralelă (//) și perpendiculară (\perp) (vezi tabelul 1) la temperatura camerei [139].

Tabelul 2.2. Valorile coeficienților Seebeck (S) în $\mu V/K$, ale rezistivității electrice (ρ) în $m\Omega cm$, conductivității termice (λ) în mW/cmK pentru probele $SnSb_4Te_7$ (DM63), $SnBi_4Te_7$ (DM64), $SnBi_3Sb_1Te_7$ (DM76), $SnBi_{2.5}Sb_{1.5}Te_7$ (DM77), $SnBi_2Sb_2Te_7$ (DM78), and $PbBi_4Te_7$ (DM65) în direcție paralelă (//) și perpendiculară (\perp) cu direcția de presare.

Parametru	Directie	DM63	DM64	DM76	DM77	DM78	DM65
S	//	+25.6	+120	+152	+110	+90	-53
	\perp	+23.5	+102	+141	+98	+80	-51
ρ	//	0.45	3.71	3.52	1.36	1.12	0.61
	\perp	0.39	2.48	2.16	1.08	0.81	0.51
$\lambda_{@350K}$	//	14	11	9	6	8	10

De asemenea, au fost facute măsurători ale proprietăților termoelectrice ale probei semiconductoare de Zn_4Sb_3 obținute folosind metoda cu puls de lumină [140].

Probele au fost preparate prin presare la cald, iar proprietățile termoelectrice au fost măsurate într-un interval de temperaturi cuprins între temperatura camerei și 650K. S-au obținut valori foarte mici ale conductivității termice, iar conductivitatea termică a rețelei la temperatura camerei a fost estimată la 6,5 W/cmK, iar pentru figura

de merit ZT s-au obținut valori mari în intervalul 450 și 670 K, cu un maxim de 1,3 la temperatura de 670K.

În lucrarea lui Gerovac, au fost prezentate proprietățile termoelectrice (coeficienți Seebeck, conductivitate termică, rezistivitate electrică, figură de merit adimensională) ale unor probe policristaline de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.5 < x < 0.7$) obținute printr-o combinație de metode de metalurgie a pulberilor și topitură [141]. Coeficientul Seebeck s-a măsurat prin măsurarea tensiunii generate într-un gradient de temperatură. Gradientul de temperatură s-a obținut prin așezarea unei plăci aflate la temperatura camerei pe o față a probei și a unei plăci răcite cu apă pe cealaltă față. Temperatura și tensiunea su fost măsurate în același punct cu un termocuplu. Coeficientul Seebeck S s-a calculat cu relația $S = \Delta V / \Delta T$, unde ΔV este tensiunea electrică, iar ΔT este diferența de temperatură. Conductivitatea termică s-a măsurat după ce proba s-a așezat pe o plăcuță de cuarț de aceleași dimensiuni, cu un termocuplu prins între ele. Ansamblul a fost învelit într-un izolator și așezat într-un gradient de temperatură ΔT creat de o sursă de căldură și o placă răcită cu apă. Conductivitatea termică s-a calculat cu relația

$$\lambda_{proba} = \lambda_{referinta} \cdot \frac{L_{proba}}{L_{referinta}} \cdot \frac{\Delta T_{referinta}}{\Delta T_{proba}} \quad (2.6)$$

unde λ reprezintă conductivitatea termică, iar L este lungimea materialului (conductivitatea termică a cuarțului este 13.8 mW/cmK).

Ulterior s-au tăiat plăcuțe de grosime de 1mm atât perpendicular, cât și paralel cu direcția de presare, pentru investigarea anizotropiei. Proprietățile de transport ale sarcinilor electrice au fost investigate folosind efectul Hall, obținându-se rezistivitatea electrică și constanta Hall a probelor. Probele au fost apoi supuse unor tratamente termice la 550 – 580°C. S-a calculat figura de merit a probelor. Rezultatele obținute au aratat că cea mai bună figură de merit ($ZT=0.5$) se obține în cazul $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_3$ tratat termic și că tratamentele termice au un impact asupra proprietăților termoelectrice datorită modificării naturii și concentrației defectelor cristaline.

Recent, Zhu în lucrarea sa a studiat nanostructuri pe bază de compuși telurici $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ și compoziți amorf și nanocristalini de GeTe. Pentru pulberile nanocristaline de compuși telurici $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ obținute prin metoda hidrotermală și presate la cald, s-au determinat parametrii termoelectrice. Dimensiunea nanocristalelor în compozitele masive de GeTe au fost sub 10 nm, îmbunătățind remarcabil conductivitatea electrică și coeficienții Seebeck față de precursorii amorf [142].

În 2005, Zhenhua și colaboratorii sai au prezentat o instalație pentru măsurarea coeficienților Seebeck și a rezistivității electrice a materialelor termoelectrice avansate, la temperaturi înalte (300 – 1300)K [143].

Schema instalației de măsură este prezentată în figura 2.2.

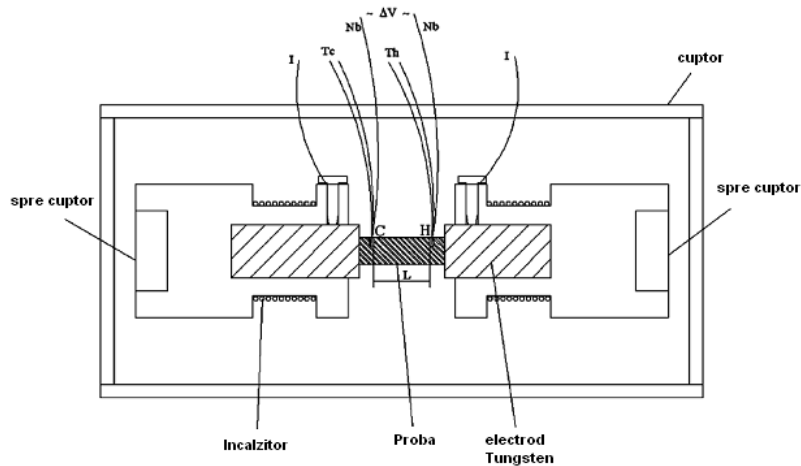


Figura 2.2. Schema instalației de măsură pentru coeficientul Seebeck și rezistivitatea electrică

Această instalație constă dintr-un cuptor de 2kW izolat, răcit la suprafață cu apă, plasat sub un sistem de vid de până la $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. În cuptor se pot monta probele, având formă cilindrică sau rectangulară, care se prind între două bare de tungsten. Gradientul de temperatură poate fi aplicat fie de la dreapta la stânga fie invers, sau se poate asigura un regim de lucru izotermal. Controlul și măsurarea precisă a temperaturii, cât și a gradientului de temperatură, sunt critice în determinarea rezistivității electrice și a coeficientului Seebeck. Pentru atașarea termocuplurilor de probă, se practică două orificii în aceasta și se umplu cu pastă de grafit. Termocuplurile împreună cu firele subțiri de Nb care servesc pentru culegerea tensiunii Seebeck sunt inserate în orificii. Firele de Nb au avantajul că au coeficient Seebeck absolut foarte mic și independent de temperatură ($-2.28 \mu\text{V/K}$ la 300K până la $-1.24 \mu\text{V/K}$ la 1200K). Rezistivitatea electrică se măsoară cu metoda de c.a. cu patru probe, care elimină influența rezistenței de contact și minimizează contribuția efectului Peltier. Pentru măsurarea coeficientului Seebeck cu metoda diferențială, se stabilește un gradient de temperatură de-a lungul probei și se măsoară atât tensiunea electrică, cât și diferența de temperatură între două puncte. Valoarea S se determină cu relația:

$$S = -\frac{dV}{dT} = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.7)$$

Gradientul termic poate fi realizat prin încălzirea unui capăt al probei. Temperaturile la cele două capete ale probei (T_C și T_H) se măsoară cu termocupluri, iar tensiunea termoelectrică rezultată va fi $\Delta V_{\text{true}} = V_H - V_C$. Tensiunea măsurată de nanovoltmetru este dată de $\Delta V = \Delta V_{\text{true}} + \Delta V_H + \Delta V_C$, unde ΔV_C este tensiunea generată în firul de Nb rece, iar ΔV_H în firul de Nb cald, datorită temperaturii diferite de la capetele lor. Coeficientul Seebeck va fi:

$$S = -\frac{\Delta V_{\text{true}}}{\Delta T} = -\frac{\Delta V}{T_C - T_H} - S_{Nb} \quad (2.8)$$

unde S_{Nb} este coeficientul Seebeck absolut al Nb.

Îmbunătățiri ale metodelor de măsurare ale coeficientului Seebeck

În 2007, Werheit și colaboratorii au prezentat unele erori sistematice care pot apărea în măsurarea coeficientului Seebeck al materialelor, și au propus îmbunătățiri ale metodelor clasice de măsură [144].

Pentru măsurători corecte ale coeficientului Seebeck trebuie respectate câteva cerințe:

- Temperatura și tensiunea electrică trebuie măsurate în exact aceleași puncte în interiorul probei. Sondele atașate mecanic pot produce salturi ale temperaturii între sonde și probă.
- La materialele semiconductoare trebuie folosite doar contacte ohmice, pentru a evita formarea barierelor Schottky.
- Trebuie evitate eliminarea potențialelor de contact în joncțiunile dintre solidele conductoare.
- În general coeficientul Seebeck variază neliniar cu temperatura, deci și diferența de potențial δV de obicei variază neliniar cu δT . Astfel, $S(T_0)$ trebuie determinat pentru $S(T)T \rightarrow T_0$.

În cele mai multe cazuri coeficientul Seebeck $S = \Delta V / \Delta T$ este determinat prin măsurarea tensiunii $V(T)$ la două temperaturi diferite. În acest caz, potențialul de contact poate influența puternic rezultatele, ducând la valori false ale coeficientului Seebeck, după cum se ilustrează în figura 2.3. pentru cazul dependenței liniare $S(T)$.

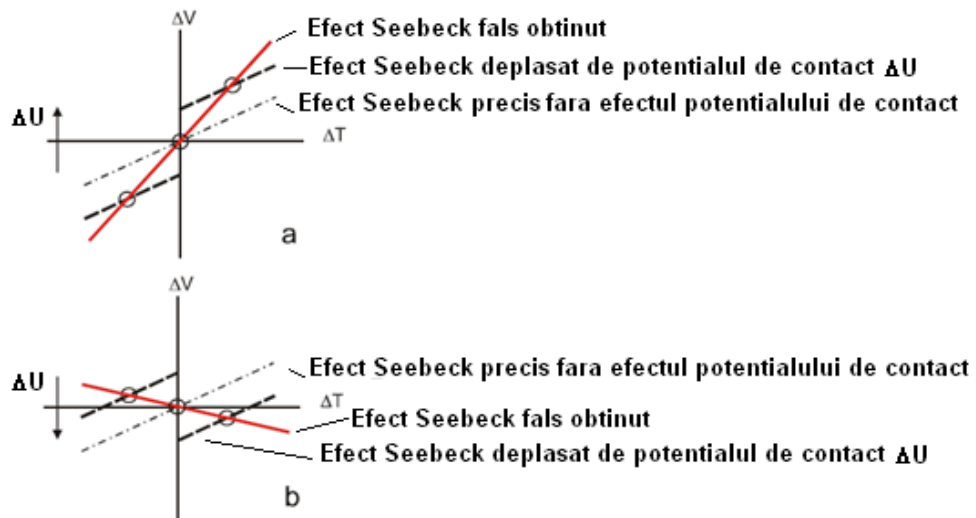


Figura 2.3. Influențe posibile ale potențialului de contact ΔU în cazul obținerii coeficientului Seebeck din două măsurători la două temperaturi: a) potențial de contact pozitiv; b) potențial de contact negativ

În cele mai multe cazuri efectul Seebeck depinde de temperatură, ridicând o altă problemă, dacă măsurătorile se fac doar în două puncte (figura 3.6). Problema ar putea fi rezolvată alegând variații mici ΔT , dar acest lucru îngreunează măsurarea tensiunilor ΔV , care și ele devin mici.

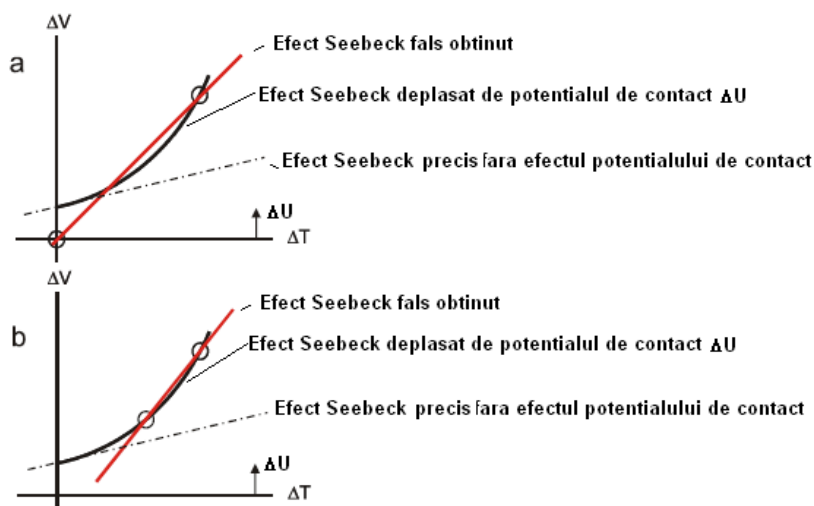


Figura 2.4. Probleme apărute la măsurarea coeficientului Seebeck prin două puncte: a) $T=T_0, T>T_0$; b) $T_1>T_0, T_2>T_0$.

După cum se observa în figura 2.4., nu se poate obține un coeficient Seebeck corect prin doar două măsurători la temperaturi diferite. Din figura 3.7 se poate observa ca, pentru a obține o asimptotă precisă reprezentând $S(T_0)=\lim(\Delta V/\Delta T)$ pentru $T \rightarrow T_0$ datele necesare trebuie obtinute în pași mici.

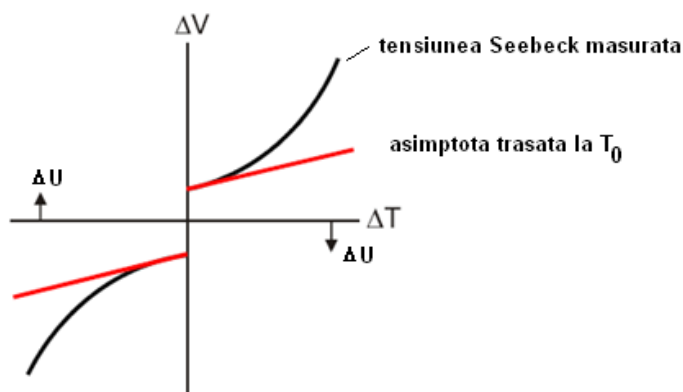


Figura 3.7. Posibilitatea de a obține valori precise ale coeficientului Seebeck la semiconductoare

În vederea obținerii unor valori precise ale coeficientului Seebeck, autorii propun o instalație de măsură care să măsoare cvasi-continuu tensiunea și temperatura în aceleași puncte din probă. Temperaturile se măsoară cu termocupluri din metale alesepotrivit domeniilor de temperatură, iar legăturile electrice pentru măsurarea temperaturilor și cele pentru măsurarea tensiunilor electrice trebuie separate din punct de vedere electric. Valorile obținute cu această instalație au fost comparate cu cele date în literatură și s-au dovededit precise și corecte.

Capitolul III.

Sinterizarea nanocristalelor pentru obținerea de materiale bulk

Generalități

Prin sinterizare în faza lichidă sau faza solidă a materialelor se urmărește consolidarea într-un bloc compact a particulelor prin încălzirea piesei de compactat "cruda" la o temperatură ridicată, sub punctul de topire. La această temperatură particulele de material învecinate difuzează la suprafața unindu-se într-o formă compactă. Pentru sinterizarea materialului, în mod obișnuit, se folosesc cuptoare tunel (continue) sau cuptoare cu camera (periodice). Procesul de sinterizare poate fi efectuat în diferite atmosfere: aer, atmosfera inertă (vid, azot, argon), oxidanta (oxigen) sau reductoare (hidrogen).

În procesul de presare la cald (presare în matrice încălzită, presare izostatică la cald) sinterizarea apare în același timp cu exercitarea presiunii. Aplicarea unei tensiuni descrește timpul de sinterizare și porozitatea rezultată.

3.1 Procesarea la temperaturi ridicate

Densificarea

Forța motrice a densificării o constituie reducerea energiei superficiale pe măsură ce dispare energia liberă a suprafeței granulelor, iar acest fenomen este cunoscut sub denumirile de "ardere", sinterizare în fază solidă și sinterizare în fază lichidă.

Densificarea ceramicii obișnuite depinde de dezvoltarea unei fazei lichide, de sticlă, datorită constituenților cu temperaturi de topire mai mici. Procesul este cunoscut în mod obișnuit ca "ardere". Sticla se formează la temperatura de ardere și umectează suprafața fazei solide. Forțele tensiunilor superficiale împing masa de particule spre unificare, astfel că o mare parte din pori sunt umpluți cu sticlă. De asemenea, există întotdeauna o porozitate captivă (gaze captate), care nu se poate elimina suficient de repede prin faza vitroasă. Datorită faptului că sticla formează o rețea continuă, ea are o influență importantă asupra proprietăților electrice ale ceramicii, în deosebi asupra pierderilor dielectrice [145,146].

În absența unei faze vitroase substanțiale, densificarea este atinsă fie prin sinterizarea în fază solidă fie prin sinterizarea în fază lichidă. În ambele procese, inițial, particulele cu dimensiuni de 1-10 μm sunt compactate cu o cantitate minimă de liant. În prima fază a sinterizării, liantul este volatilizat sau este descompus și ars, după care există un contact suficient de bun între particule pentru a menține forma compactată. La temperaturi de 0.8 - 0.9 T_m (T_m este temperatura de topire în K) ionii constituenți au suficientă mobilitate pentru ca procesul de sinterizare în fază solidă să poată avea loc. Schematic, procesul de sinterizare este prezentat în figura 3.1 [147,148].

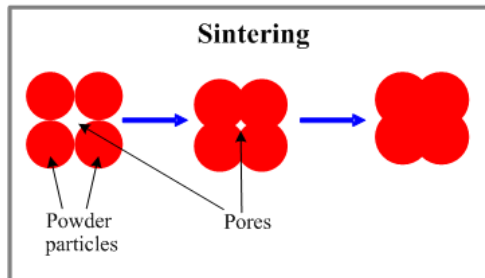


Figura 3.1. – Procesul de sinterizare (reprezentare schematică)

În prima fază a sinterizării în fază solidă, microstructura începe să se modifice, în principal ca urmare a difuziei de suprafață a ionilor, din suprafețele convexe (unde energia lor este ridicată) spre suprafețele concave de la punctele de contact dintre granule (unde energia lor este mai mică). Densificarea necesită transport de masă din granule în pori, un proces care, în mod obișnuit apare prin difuzia vacanțelor din regiunile apropiate de suprafața porilor (unde concentrație de vacanțe este ridicată în comparație cu echilibrul concentrațiilor din volum) spre limitele granulelor care, în virtutea dezordinii lor intrinseci, acționează ca absorbanți de vacanțe [148].

La sinterizarea în fază lichidă migrația ionilor este asistată de prezența unei mici cantități de fază lichidă în care faza cristalină are o solubilitate limitată. Transportul de masă apare printr-un proces de "precipitare" din soluție ce implică dizolvarea ionilor din pozițiile cu energie ridicată și trecerea lor în pozițiile cu energie joasă [149].

Atât în sinterizarea în fază solidă cât și în sinterizarea în fază lichidă, densificarea, condusă de reducerea globală a energiei limitei intergranulare, este însoțită de creșterea granulelor. Mărimea granulelor poate fi un factor determinant important al proprietăților mecanice și electrice, și de aceea se fac eforturi pentru controlarea ei. Mărimea granulelor este influențată de mărimea particulelor de start, de diagrama de încălzire și compoziția chimică și trebuie stabilite valorile optime ale acestor factori de influență. Mărimea granulelor poate fi controlată prin exploatarea diferențelor dintre creșterea granulelor și cineticile de densificare. De exemplu, o "ardere foarte rapidă" la temperaturi mai înalte decât temperatura normală de sinterizare poate avea ca efect densificarea completă, cu o creștere minimă a granulelor. Presarea la cald atinge densificarea completă cu o creștere minimă a granulelor. Tratamentele termice de călire corespunzătoare, pot fi folosite pentru creșterea dimensiunii granulelor, dacă aceasta este necesară [150].

Pentru anumite sisteme, sunt cunoscuți dopanții specifici care controlează dimensiunea granulelor, dar mecanismele sunt conjuncturale. De exemplu, la sinterizarea în fază solidă a Al_2O_3 adaosul de MgO conduce la obținerea unei ceramici complet densificate, larg folosită la construcția lămpilor de înaltă presiune cu vapori de sodiu. Totuși, în ciuda eforturilor, nu s-a reușit explicarea definitivă a rolului MgO în controlarea cineticii de creștere a granulelor [151,152].

3.2. Procedee speciale de densificare

3.2.1. Presarea la cald

Nu este întotdeauna posibil să se obțină un corp cu o porozitate scăzută prin sinterizare fără presiune, adică prin sinterizare la presiunea atmosferică. De exemplu, sunt dificultati la sinterizarea carburii și nitrurii de siliciu. Cel mai adesea, este dificil să se combine eliminarea completă a porozității cu menținerea unei dimensiuni scăzute a cristalului. Aceste probleme pot fi de obicei depășite prin presarea la cald. Presiunea aplicată elimină porozitatea, iar temperatura poate fi păstrată la un nivel la care creșterea cristalului este minimalizată. De asemenea, trebuie selectat cu atenție matrita și poansonul. Metalele sunt de mică utilitate peste 1000°C deoarece devin forjabile, iar matrita se deformează sub presiune, astfel că materialul compact poate fi extras doar prin distrugerea matritei. Cu toate acestea, sulfidul de zinc (ca material transparent în infraroșu) poate fi presat la 700°C în matrite din oțel inoxidabil. Aliajele speciale, în principal bazate pe molibden, pot fi folosite până la 1000°C la presiuni de aproximativ 80 Mpa. Alumina, nitrura și carbura de siliciu pot fi folosite până la aproximativ 1400°C la presiuni similare și sunt folosite la producerea de ceramici electro-optice transparente bazate pe lantanat de plumb [148].

De asemenea, grafitul este folosit la temperaturi de până la 2200°C și presiuni între 10 și 30Mpa. La temperatura de 1200°C are doar o fracțiune din duritatea aluminei, a nitrurii de siliciu sau a carburii de siliciu, dar își menține duritatea la temperaturi mai înalte, astfel că, la temperaturi peste 1800°C, este cel mai dur material disponibil. El are dezavantajul, în procesarea multor electroceramici, de a genera o atmosferă puternic reducătoare, fiind necesare măsuri de protecție împotriva oxidării. Asemenea metalelor și a carburii de siliciu, poate fi folosit ca și element susceptibil la încălzirea inductivă.

Deși presarea la cald este considerată un proces costisitor, permițând doar obținerea de forme relativ simple și cu o mare toleranță, este singura cale pentru obținerea unor materiale importante. Metode de presare la cald în flux continuu au fost dezvoltate pentru unele ferite magnetice și niobate piezoelectrice. Aceste metode oferă o rată de producție mai bună, însă uzura instrumentelor este severă [153].

3.2.2. Presarea isostatică la cald

La presarea isostatică la cald, sinterizarea, sau o operație post sinterizare, este efectuată sub o presiune de gaz mare (în mod obișnuit MPa). Această metodă, la fel ca multe alte metode de sinterizare, a fost dezvoltată mai întâi pentru metale și este folosită în mod obișnuit pentru palete de turbine de mare performanță și proteze de articulații de șold. Într-un vas de presiune înaltă se amplasează un cuptor, iar în acesta se introduce obiectul care trebuie sinterizat. Pulberile, sau piesele crude ce conțin pori interconectați, sunt încapsulate într-o anvelopă impenetrabilă de metal foarte ductil (platină, aur). Piesele sinterizate, în care porii reziduali nu sunt interconectați, nu necesită încapsulare. În timp ce temperatura crește spre nivelul dorit, în vas se introduce un gaz neutru (azot, argon) la o presiune corespunzătoare.

Metoda are avantajul că evită interacțiunea dintre material pe de o parte și matrita și poanson pe de altă parte și permite sinterizarea pieselor cu geometrii complexe în atmosferă controlată. Dacă piesele respective sunt mici, se pot procesa multe piese

Într-o singură sarja și, astfel, costurile implicate sunt moderate. O formă intermediară de sinterizare sub presiune izostatică numita pseudo presare izostatică la cald, folosește o instalație de presare uniaxială la cald, dar introduce obiectul care urmează să fie sinterizat într-o pulbere refractară nereactivă, în matrița cu poansoane. Această metodă evită costurile considerabile pentru construirea unui cuptor într-un vas de presiune cu pereți groși, dar rezultatele sunt inferioare celor atinse prin presarea izostatică propriu-zisă la cald [154-156].

3.3. Procese de sinterizare convenționale

Materiale nanostructurate dense sunt, de obicei, obținute prin presarea și sinterizarea convențională a nanopulberilor prin metode asistate de presiune, cum ar fi presare la cald (HP), presare izostatică la cald, sinterizarea prin forjare [157-161]. Presarea la cald a unor materiale permite apariția densificării la temperaturi mult mai scăzute decât în timpul procesului convențional de sinterizare [163-163].

Avantajele tehnicii prin presare la cald constau în ameliorarea cineticii de densificare și limitarea creșterii particulelor, în timp ce dezavantajele se referă la geometria limitată a produsului final și echipamentul necesar, deosebit de costisitor. Prin urmare, eșantionul se încălzește ca urmare a transferului de căldură prin conducție de la suprafața exterioară a recipientului cu pulberi spre interiorul acestuia. Viteza de încălzire rezultată este de obicei mică, iar procesul poate dura câteva ore, o mare cantitate de căldură fiind disipată.

3.4. Procese de sinterizare avansate

Consolidarea pulberi nanocristaline este o problemă foarte dificilă. În scopul de a consolida un material cu o densitate aproape teoretică și o granulometrie cât mai mică posibilă, au fost dezvoltate diverse tehnici de sinterizare. Dintre acestea, cele mai cunoscute sunt metodele care implică încălzirea rapidă, la presiune înaltă, sau prin adăugarea de diverși agenți care accelerează sau să inhibe creșterea graunților. Pentru a depăși problema creșterii particulelor, au fost propuse metode de sinterizare neconvenționale și tehnici de densificare [164]. Acestea includ utilizarea unor inhibitorilor de creștere a graunților în soluție solidă, densificarea la presiune înaltă, sinterizare în descarcare de plasmă și tehnici conexe, densificarea șoc, încălzirea inductivă la înalte frecvențe și compactarea pulsului magnetic [165-169].

3.4.1. Sinterizarea prin microunde

Sinterizarea în cuptorul cu microunde a fost cunoscută în ultimele trei decenii. Acest tip de sinterizare are mai multe avantaje, printre care posibilitatea de încălzire selectiv, prelucrarea rapidă și, conferă proprietăți îmbunătățite materialelor prelucrate prin inhibarea creșterii granulelor, reducerea timpului de procesare [170-172].

Utilizarea tehnologiei cu microunde în știința materialelor și de prelucrare nu este foarte nouă. Aceasta a fost aplicată în diverse domenii, cum ar fi: controlul procesului, de uscare, calcinare, iar, sinteza de materiale și sinterizare [173].

Procesarea în microunde a materialelor a fost în mare parte limitată până în anul 2000 la ceramică, semiconductori, materiale anorganice și polimerice [173]. Astfel, unii cercetători au afirmat că sinterizarea în microunde poate fi aplicată mai eficient și eficace pentru pulberile metalice.

Această tehnică oferă o serie de avantaje, cum ar fi controlul microstructurii, nici o limită de geometrie a produsului, proprietăți mecanice îmbunătățite ale materialelor și reducerea costurilor de fabricație datorate consumului redus de energie, temperaturi și timpii de sinterizare scăzute.

În metodele convenționale de încălzire, suprafața materialului este mai întâi încălzită urmată de deplasarea spre interior a căldurii, ceea ce înseamnă că există un gradient de temperatură de la suprafață spre interior. Cu toate acestea, încălzirea cu microunde generează căldură în interiorul materialului mai întâi și apoi se încălzește întregul volum [174]. Acest mecanism de încălzire este foarte avantajos datorită următoarelor: procese de difuzie îmbunătățite, consum redus de energie, ratele de încălzire foarte rapidă și timpii de procesare considerabili reduși, scăderea temperaturii de sinterizare, îmbunătățit proprietățile fizice și mecanice, simplitate, proprietăți unice. Aceste caracteristici nu au fost observate în procesele convenționale [174-179].

Sinterizarea în cuptorul cu microunde a unor materiale cum ar fi WC-Co a fost investigată din 1991, așa cum reiese din lucrarea lui Cheng [180-182] și ulterior de Porada [39-41]. Brevet și colaboratorii săi au investigat sinterizarea în microunde a unor particule de WC cu cobalt, și au comparat rezultatele cu cele obținute prin metoda convențională de sinterizare [182]. Ei au raportat că proba sinterizată în microunde nu prezintă aproape nici o creștere dimensională, iar faza cobaltului nu arată o dizolvare a wolframului întrucât în eșantion convențional sinterizată, aproape 20% din W a fost dizolvat în faza de liant a cobaltului. De asemenea, ei au descoperit că proba sinterizată în microunde reda întotdeauna proprietăți mecanice îmbunătățite, în comparație cu materialele sinterizate convențional. Porada și grupul său au arătat că prin sinterizarea în microunde a pulberilor de W, C și Co se obțin microstructuri fine și uniforme [183-185]. Recent, tratamentul în microunde al structurilor de WC-Co au fost investigate de Ramkumar și colaboratorii săi [186,187].

3.4.2. Sinterizarea prin descarcare în plasmă

Sinterizarea prin descarcare în plasma este o metoda de sinterizare investigată și brevetată în anii 1960 și utilizată pentru a compacta pulberi metalice, dar datorită costului ridicat al echipamentelor și a eficienței scăzute, aceasta nu a fost utilizată pe scară largă [188]. Conceptul a fost dezvoltat în continuare în mijlocul anilor 1980 și la începutul anilor 1990, când a apărut o nouă generație de aparate de sinterizare, numite Sinterizare Activată în Plasma (PAS) și Sinterizare în Descarcare în Plasma (SPS). Comuna acestor sisteme este utilizarea de impulsuri de curent continuu pentru a încălzi esanțioanele. Chiar dacă generarea plasmei nu a fost confirmată încă, în special pulberi ceramice non-conductive au fost compactate. Cu toate acestea, a fost verificat experimental că densificarea este îmbunătățită prin utilizarea unui curent continuu sau câmp pulsatoriu [189]. Aceste tehnici sunt numite în mediul academic, de asemenea, sinterizare în curent electric pulsat

(CPMS) [167,190] sau consolidare asistată de curent electric pulsat (EPAC) [168]. SPS permite compactarea de pulberi ceramice și metalice la temperatură scăzută și în scurt timp (de ordinul minutelor). Aceasta constă dintr-un dispozitiv de presiune monoaxial, unde pistoanele răcite cu apă, de asemenea, servesc ca electrozi, o cameră de reacție răcită cu apă, care pot fi golită, un generator de impulsuri DC, regulatoare de presiune, sisteme de reglare a poziției și temperaturii. Sinterizarea prin descarcare în plasmă se aseamănă cu procesul de presare la cald în mai multe privințe, adică precursorul pulbere (corpul verde) este încărcat într-o moară, și o presiune uniaxială este aplicată în timpul procesului de sinterizare. Cu toate acestea, în loc să fie utilizată o sursă de încălzire externă, un curent electric pulsat este direcționat prin materialul conductor și, în cazul de față, prin probă. Aceasta implică faptul că matrita acționează ca o sursă de încălzire și că proba este încălzită atât din afară, cât și din interior. Utilizarea de un curent continuu pulsat implică faptul că esanțioanele sunt expuse la un câmp electric în impulsuri în timpul procesului de sinterizare. În metoda SPS, proba de pulbere dintr-un creuzet de grafit este presată treptat în vid, și încălzit de un curent pulsat (încălzire Joule). Sinterizarea este considerată a se face foarte rapid din cauza scanteii în plasmă induse de pulsul mare de curent. Acest lucru poate fi atribuit activării și purificării "in situ" a suprafeței particulelor de către scanteia în plasma generată în timpul procesului. Prin urmare, poate fi realizat rapid un transfer de căldură și masă între particule, indusă de curentul electric.[191-194]. Durata foarte scurtă și temperaturile relativ scăzute implicate în această tehnică, o fac foarte atractivă pentru densificarea și păstrarea caracterului nanocristalin în materialele ceramice.

Numeroase investigații experimentale au arătat posibilitatea de a utiliza SPS pentru a consolida părțile până la densitate maximă, păstrând dimensiunea granulației fine și omogenitatea fazei compozite [161,195,196]. Această proprietate a SPS este fără îndoială de o importanță semnificativă pentru fabricarea pieselor nanostructurate în corpuri compacte, pentru care controlul creșterii granulelor este una din problemele majore [192,193]. Formarea plasmei la contactul dintre particule face posibilă obținerea unei structuri cu granulație fină comensurabilă cu dimensiunea particulelor de pulbere inițiale. Cu toate acestea, în același timp, cadrul delimitării particulelor nanoceramice derivate din SPS este adesea insuficient dezvoltat [194]. Cinetica îmbunătățită a diferitelor procese activate termic în cazul în care a fost folosit SPS, precum densificare [197], sinterizare reactivă [196], aderarea [198,199], creștere cristalină în stare lichidă și solidă [200] au ridicat întrebări dacă mecanismele atomistice active prin încălzire convențională se schimbă datorită naturii acestui proces SPS. În acest sens, cinetica îmbunătățită de densificare observată în YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), a fost analizată în termenii imbibării suprafeței particulei datorită plasmei [201]. Un astfel de comportament provine probabil de la o extrem de mare rezistență la alungire a YAG, care interzice deformarea plastică și datorită rezistenței sale electrice ridicate care mărește încărcarea și descarcarea la suprafața particulelor. Deci, metoda SPS este o metodă promițătoare, care și-a dovedit deja succesul în consolidarea diverselor materiale nanoceramice și compozite [195]. Astfel, SPS este utilizat pe scară largă în zilele noastre pentru că oferă

posibilitatea de a efectua o consolidare rapidă a compozitelor ceramice dificil de sinterizat la temperaturi reduse.

3.4.3 Sinterizarea la cald prin curenți de inducție de înaltă frecvență

Noua tehnică de sinterizare la cald prin curenți de inducție de înaltă frecvență (HFHS) s-a dovedit a fi o metodă eficientă de sinterizare, care poate consolida cu succes ceramica și pulberi metalice până aproape de densitatea teoretică. Procesul de HFHS este o metodă de sinterizare pentru sinterizarea rapidă a unui metal greu nanostructurat printr-o expunere la temperatură înaltă împreună cu aplicarea de presiune. Acest procedeu este similar procesului de presare la cald, care se realizează într-un creuzet de grafit, dar încălzirea este însoțită de o sursă de curent electric de înaltă frecvență pentru a produce un curent alternativ de mare intensitate printr-o bobina (bobina de lucru). Trecerea curentului prin această bobina generează o schimbare intensă și rapidă a câmpului magnetic în spațiul din interiorul bobinei de lucru. Piesa care urmează a fi încălzită e plasată în acest câmp magnetic alternativ intens, iar câmpul magnetic alternativ induce un curent electric în piesa conductoare. HFHS seamănă cu procesul de presare la cald în anumite privințe, adică, precursorul pulbere este încărcat într-un creuzet și presiunea uniaxială este aplicată în timpul procesului de sinterizare. Cu toate acestea, în loc să se utilizeze o sursă de încălzire externă, este aplicat un câmp magnetic intens prin creuzetul conductor electric odată cu presiunea și, în unele cazuri, de asemenea, prin probă. Astfel, creuzetul, acționează ca o sursă de încălzire, iar eșantionul se încălzește atât din exterior cât și din interior. Temperaturile pot fi măsurate utilizând un pirometru focalizat pe suprafața creuzetului de grafit. Sistemul este vidat la un nivel de vid de 1×10^{-3} Torr, și este aplicată o presiune uniaxială. Un curent indus apoi este activat și păstrat până la densificare, care indică apariția sinterizării și se observă o contracție concomitentă a probei. Contractia eșantionului este măsurată cu o sonda liniară, care măsoară deplasarea verticală. Parametrii tipici pentru proces sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 3.1. Condițiile de procesare a procesului de sinterizare prin încălzire inductivă

Parametri	Valoare aplicată	Parametri	Valoare aplicată
Nivelul de vid	$1 * 10^{-3} \text{ Torr}$	Presiunea aplicată	10 - 300 MPa
Rata de încălzire	100 - 1200°C/min	Rata de încălzire	500°C/min
Puterea	15 kW	Energia de ieșire	0 - 100%
Frecvența	50 kHz	Durata	≈ 10 min

Încălzirea prin inducție are multe avantaje față de alte tehnici competitive, cum ar fi tehnologiile prin radiație, convecție termică sau cu laser. Acest proces este o tehnică fără contact, care oferă încălzire localizată prin bobine proiectate personalizat. Deoarece este non-contact, și căldura este transferată la produs prin intermediul undelor electromagnetice, procesul de încălzire nu contaminează materialul în timp ce este încălzit. Procesul este eficient, convertește până la 80% din energia consumată în energie termică utilă pentru a scădea costurile. Acesta permite să se aplice exact cantitatea de căldură necesară exact unde este necesară, pentru o

perioadă exactă de timp, asigurând o performanță controlată, precisă, o producție crescută și distorsiune redusă. Cercetări considerabile au fost efectuate pe folosind tehnica inovatoare de HFIHS [202-209]. Procesul de HFIHS implică sinterizarea rapidă a unui metal greu nanostructurat într-un timp foarte scurt, cu expunerea la temperaturi ridicate și aplicarea de presiune.

Acest proces este avantajos deoarece permite densificarea rapidă la aproape densitatea teoretică a materialelor asociate și inhibă creșterea granulelor în materialele nanostructurate. Un alt aspect important raportat la procesul HFIHS este rolul transferului rapid de căldură la produs prin intermediul undelor electromagnetice. În articolele publicate anterior referitor la HFIHS [208,209], autorii au raportat investigarea consolidării și a proprietăților mecanice ale diferitelor materiale ceramice nanostructurate prin HFIHS. Mărimea granulelor de material sinterizat a fost mai mare decât 100 nanometri. În plus, efectele microscopice specifice ale HFIHS nu au fost determinate. Khalil și S. W. Kim [208] au studiat sinterizarea de Al_2O_3 -8YSZ de HFIHS. Ei au descoperit că, HFIHS a fost eficace în prepararea de ceramici cu granulație fină, cu densitate aproape completă de Al_2O_3 -8YSZ din pulbere cu particule de dimensiuni mai mici prin optimizarea globală a parametrilor de prelucrare.

Probele au fost densificate prin încălzire la o temperatură de sinterizare în gama de la 1300 la 1500°C, și apoi rapid răcite la 500°C. Densitatea eşantioanelor s-a marit odată cu creșterea temperaturii de sinterizare; pe de altă parte presiunea de sinterizare are o influență relativ mică asupra densității. Pentru aceste compozite, o densitate relativă mai mare de 99% decât densitatea teoretică a fost realizată după sinterizarea la 1400°C. O densitate scăzută a fost descoperită atunci când o rată de încălzire mai mare, de 700°C/min, a fost aplicată în timpul procesului de HFIHS.

S. W. Kim și Khalil [204] au ajuns la concluzia că amestecurile de micropulberi de alumina și 3YSZ nano-pulberi cu caracteristici distincte nanocristaline au fost sintetizate și optimizate folosind tehnica de macinare umedă. Această tehnică este remarcabilă datorită ușurinței de aplicare.

Probele au fost densificate prin încălzire la o temperatură de sinterizare în intervalul de la 1100-1400°C și apoi răcite rapid la 500°C. Densitatea eşantioanelor a fost în creștere, cu creșterea temperaturii de sinterizare. O densitate relativă mai mare de 99% din densitatea teoretică a compozitelor a fost realizată după sinterizarea la 1370°C. Compozitele de Al_2O_3 -3YSZ cu dimensiuni mici ale granulelor, microstructura omogenă, densitate mai mare, duritate și tenacitate s-au obținut cu succes la temperaturi relativ scăzute. Nanocompozite de Mg/HAp au fost cu succes sintetizate folosind încălzirea prin inducție în curenți de înaltă frecvență prin metoda lui Khalil și A. Almajid [209]. Aceștia au ajuns la concluzia că HFIHS a fost eficace în prepararea de nanocompozite Mg/HAp, cu structura fin cristalină, aproape complet dense, din pulberi cu dimensiuni mai mici ale cristalelor prin optimizarea globală a parametrilor de prelucrare. Densitatea relativă și valorile microdurității eşantioanelor a crescut cu creșterea temperaturii de sinterizare, atingând valori de până la 99.7% și 60 HV, respectiv, la 550°C. În același timp, la o temperatură de sinterizare de 580°C, microduritatea și densitatea relativă au scăzut ușor. Dimensiunea cristalelor eşantionului sinterizat la 500°C a fost de aproximativ 37 nm. Cu toate acestea,

temperatura mai mare de sinterizare a dus la o creștere în mărimea cristalelor. Marimea compresiunii la proba sinterizată la 500°C a fost scăzută, aproximativ 192.7 Mpa.

M. Dewidar [153] au folosit metoda de sinterizare prin încălzire în curenți de înaltă frecvență pentru sinterizarea materialelor compacte de înaltă densitate, care conțin granule de pulberi pe cât de mici posibil. Tehnica sinterizare prin încălzirea în curenți de înaltă frecvență permite sinterizarea la densitate aproape maximă la temperaturi relativ scăzute și timpi scurți de expunere și, prin urmare, suprimarea creșterii graunților.

3.5. Structura, proprietățile și utilizările produselor sinterizate

Produsele sinterizate se deosebesc de produsele obținute prin tehnologiile clasice (turnare, deformare plastică) prin porozitatea reziduală și prin finețea granulației. Aceste deosebiri structurale provoacă și deosebirile de proprietăți între un material produs prin presare și sinterizare din pulberi și același material obținut prin tehnologii clasice.

3.5.1. Porozitatea produselor sinterizate

O caracteristică importantă în determinarea proprietăților unui produs sinterizat este porozitatea remanentă și densitatea acestuia. În timp ce un metal sau aliaj obținut prin topire și turnare are o densitate prescrisă care îi este specifică, prin metalurgia pulberilor se pot obține pentru unul și același material densități foarte diferite în produsul sinterizat, funcție de porozitatea remanentă a acestuia. Întrucât gradul de consolidare al pulberilor după operația finală de sinterizare este direct determinat de densitatea realizată, rezultă ca toate proprietățile dependente de gradul de consolidare (rezistența mecanică, duritate, conductibilitate electrică s.a.) variază funcție de densitatea produsului sinterizat [210].

Astfel, prin metalurgia pulberilor se pot obține piese cu porozitate mare (între 10 și 40 %), cu pori interconectați care permit impregnarea cu uleiuri lubrifiante. Astfel de piese (cuzinetai, filtre, diafragme), confecționate din Cu, bronz, Fe - Cu, Fe - grafit, bronz - grafit sunt autolubrifiante și sunt utilizate în construcția micromotoarelor, a automobilelor și diferitelor utilaje din industria textilă, chimică, constructoare de mașini etc. Piesele poroase autolubrifiante reprezintă un domeniu specific de produse ale metalurgiei pulberilor, întrucât o porozitate ridicată și controlabilă este imposibil de obținut prin tehnologii clasice [211].

În numeroase alte utilizări ale **produselor** obținute prin metalurgia pulberilor se urmărește dimpotrivă realizarea unei **densități ridicate** și deci a unei porozități minime, corelate cu un grad de consolidare avansat. Din această categorie fac parte următoarele produse:

-pseudoaliaje pentru contacte electrice cărora li se impune o conductibilitate electrică și termică ridicată, rezistență mecanică și duritate (pentru asigurarea rezistenței la uzură). Aceste materiale aparțin sistemelor W -Ag, W - Cu, Mo - Cu, și constituie, de asemenea un domeniu specific metalurgiei pulberilor deoarece metalele componente fiind insolubile în stare lichidă nu se pot alia prin tehnologii clasice. Tot pseudoaliaje sunt și materialele realizate din amestecuri de Cu - grafit, bronz - grafit etc [212].

- cermeturile sunt materiale obținute prin sinterizarea unor amestecuri de pulberi metalice și ceramice (oxizi, carburi etc. O structură similară o au cermeturile cu oxizi cum sunt materialele pentru contacte electrice de tip CdO - Ag și aliajele de

aluminii durificate. Acestea din urmă sunt cunoscute sub denumirea de SAP (Sintered Aluminium Powders) și sunt cermeturi ce conțin 8 - 15 % Al_2O_3 ; particulele de oxid de aluminiu formează o dispersie în masa metalică rezultată prin consolidarea pulberii de aluminiu. Și această categorie de produse constituie un domeniu specific al metalurgiei pulberilor, structurile respective fiind imposibil de obținut prin tehnologiile clasice [212].

Materialele oxidice sinterizate, se împart în [213]:

a. - materiale mineralo - ceramice dure obținute prin sinterizarea unor oxizi metalici refractari și rezistenți la uzură și coroziune (Al_2O_3 , ZrO_2). Aceste materiale sunt utilizate pentru duze și ajutaje în industria petrolieră;

b. - materiale sinterizate pentru combustibili nucleari, constituite din oxizi ai metalelor radioactive (UO_2 , PuO_2), carburi (UC , ThC_2 , PuC) sau nitruri (UN , PuN);

c. - materiale magnetice de tip ferit ($\text{Me Fe}_2\text{O}_3$) obținute prin sinterizarea unui amestec de pulbere de oxid de fier (Fe_2O_3) și de pulbere de oxid al unui metal bivalent (NiO , CaO , CuO , ZnO , BaO).

Specific acestor materiale este faptul că la sinterizare oxizii interacționează chimic între ei formând o substanță nouă, feritul, cu o rețea cristalină proprie și proprietăți magnetice speciale, fiind de același tipuri cunoscute: feritele moi (permeabilitate magnetică mare și pierderi dielectrice mici) de Ni, Zn și Cu; acestea sunt utilizate pentru miezuri magnetice, antene, memorii și feritele dure (inducție remanentă mare și câmp coercitiv mare) de Ba, utilizate ca magneti permanenți.

- metale și aliaje refractare în stare ductilă

Obținerea semifabricatelor pentru prelucrări ulterioare sau obținerea directă a pieselor finite din o serie de metale greu fuzibile (W, Nb, Mo, Ir) se realizează în mod economic prin sinterizare. Prin metalurgia pulberilor se asigură acestor produse un grad de puritate chimică imposibil de realizat prin procedeele clasice, fapt esențial întrucât puritatea condiționează în majoritatea cazurilor de mai sus, ductilitatea materialului.

CAPITOLUL IV.

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE TIPUL Bi_2Te_3

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective

Materialele termoelectrice sunt convertoare solide de energie a căror combinație de proprietăți termice, electrice și semiconductoare le permite să convertească căldura în electricitate sau, invers, să convertească tensiunea electrică în energie termică, pentru răcire sau încălzire.

Acest tip de materiale pot fi competitive cu sistemele pe bază de fluide cum ar fi compresoarele de aer condiționat cu două faze, sau pompele de căldură, sau pot fi folosite în aplicații de mici dimensiuni ca de exemplu în scaunele automobilelor pentru încălzirea acestora, în sistemele de vedere pe timp de noapte sau în sistemele de răcire electrică. Randamentul de conversie al dispozitivelor termoelectrice este direct proporțional cu figura de merit (ZT). Cu cât valorile figurii de merit sunt mai mari, cu atât eficiența termoelectrică a termocuplului este mai mare, cu condiția ca cele două materiale să aibă valori apropiate pentru Z. Figura de merit adimensională ZT, este o mărime foarte potrivită pentru compararea eficienței termocuplurilor realizate din materiale diferite. Valori ale lui $ZT=1$ sunt considerate bune dar, pentru ca un dispozitiv termoelectric să concureze cu cele mecanice folosite pentru generarea de energie electrică sau răcire, este necesar să se atingă valori ale lui ZT în intervalul (3 - 4). Un material cu o eficiență termoelectrică mare ar trebui să prezinte o combinație de proprietăți care nu există în mod natural în materialele convenționale și anume să aibă coeficienții Seebeck ai semiconductoarelor, conductivitatea electrică mare ca și a metalelor și conductivitatea termică mică, precum cea a izolatoarelor.

Dintre materialele cu figura de merit mare, la temperaturi relativ scăzute, se remarcă telurul de bismut (Bi_2Te_3).

Scopul acestui studiu îl constituie obținerea unor noi materiale pe baza de Bi_2Te_3 cu proprietăți termoelectrice avansate, nedopate și dopate, sintetizate prin diferite metode și sinterizate în atmosfera controlată pentru obținerea de joncțiuni semiconductoare de tip *p* și *n*. Acesta va fi atins prin elaborarea și realizarea următoarelor obiective științifice:

- ✓ Dezvoltarea unor metode de sinteză neconvenționale pentru obținerea telurului de bismut nedopată și dopate cu diverși ioni metalici;
 - ✓ Sinteza hidrotermală, solvotermală, hidrotermală asistată ultrasonic și caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj, spectrometrie cu energie dispersată cu raze X și structurală prin difracție de raze X a materialelor de tip Bi_2Te_3 nedopate și dopate cu ioni metalici sau nemetalici, precum și studiul topografiei suprafeței prin microscopie de forță atomică.
 - ✓ Testarea materialelor obținute într-un dispozitiv termoelectric demonstrator.
- Datorită complexității problematicei propuse pentru acest studiu, acesta a fost conceput și abordat ca o etapă necesară și obligatorie care să preceadă aplicarea efectivă și implementarea la nivel industrial.

4.2. Metoda hidrotermală / solvotermală

4.2.1. Generalități

Sinteza hidrotermală a materialelor nanocristaline constă în introducerea într-un recipient (autoclavă) închis ermetic, rezistent la temperatură și presiune, a precursorilor și încălzirea acestora până când temperatura optimă și presiunea generată de aceasta conduc la cristalizarea materialului nutritiv aflat în soluție. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, al gradului de umplere al autoclavei și al concentrației precursorilor, permit obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipurile de cristalizare dorite. Caracteristica cea mai importantă a metodei constă în faptul că favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, concomitent cu o distribuție dimensională mică, omogenitate a fazei, un control riguros al morfologiei particulelor la o temperatură de reacție relativ scăzută. De asemenea, această metodă favorizează obținerea unei compoziții uniforme, o bună puritate a produsului sintetizat, monodispersie a particulelor, controlul formei și mărimii particulelor, un grad ridicat de cristalinitate și, nu în ultimul rând, o bună protecție a mediului datorită caracterului nepoluant al metodei. Trebuie menționat că dimensiunea particulelor constituie factorul critic pentru obținerea proprietăților proiectate ale materialului, în special a activității magnetice a nanoparticulelor monodisperse în perspectiva unor aplicații diverse.

Autoclava experimentală de laborator utilizată în sinteza hidrotermală, trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie inertă din punct de vedere chimic la acizi, baze și agenți oxidanți, robustă din punct de vedere mecanic și să asigure facilitatea asamblării și dezamblării, să fie suficient de lungă pentru a obține gradientul de temperatură dorit, să fie ermetizată la temperaturile și presiunile proiectate în prezența soluției mineralizatoare, rezistența la presiuni și temperaturi înalte și fiabilă la experimente de lungă durată pentru a preveni prelucrările mecanice sau alte tratamente după fiecare experiment.

Prin această metodă se obțin din soluții apoase diferite categorii de materiale anorganice nanostructurate. Condițiile proiectate pentru sinteza nanoparticulelor sunt următoarele: $T < 200^{\circ}\text{C}$, $P < 100$ bari. Aceste valori ale presiunii și temperaturii impun utilizarea unor autoclave de tip Morey, cu o construcție simplă, captuseală de teflon, favorabile obținerii de nanoparticule de telurură de bismut. Procedul experimental presupune obținerea unor soluții de precursori de compoziție și concentrație dorită și amestecarea acestora sub agitare continuă pentru a se obține o soluție omogenă, ce va fi introdusă ulterior în incinta de reacție a autoclavei.

4.2.2. Modul de lucru

Pentru sinteza telururii de bismut, nedopată și dopată, prin metoda hidrotermală, am folosit următorii precursori: BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pulbere de telur, NaBH_4 (reducător), iar pentru dopare am folosit AgNO_3 (pentru doparea cu Ag), pulberi

de Se și Sb (pentru doparea cu Se și Sb), iar pentru ajustarea pH-ului am folosit NH_4OH .

Sinteza telururii de bismut presupune următoarele etape de lucru:

i) Obținerea soluțiilor de precursori - în procesul de sinteză hidrotermală, toate reacțiile de obținere a soluțiilor precursore se efectuează sub agitare continuă,

ii) Măsurarea și ajustarea pH-ului - după adăugarea precursorilor, se măsoară pH-ul soluției și se procedează la ajustarea sa cu acizi sau baze, în funcție de pH-ul stabilit prin protocolul de lucru,

iii) Tratare termică - procesul de tratare termică s-a realizat prin două moduri:

a) prin încălzire într-o etuvă Heraeus UT 6060 cu distribuție omogenă a câmpului termic.

b) prin imersarea sonotrodei în mediul de reacție,

iv) Gradul de umplere - presiunea din incinta autoclavei este autogenerată și depinde de gradul de umplere al acesteia și de temperatura de lucru, dar poate depinde și de natura reacțiilor chimice care au loc în procesul de sinteză a materialului. Gradul de umplere al autoclavelor în cazul ambelor metode de sinteză a fost de 70-80%.

v) Filtrare, spălare și uscare

Filtrarea și spălarea precipitatului este o etapă foarte importantă. Prin filtrare și spălare se îndepărtează compușii secundari de reacție, cum sunt resturile de compuși organici și/sau anumiți ioni proveniți din precursorii de dopare sau ajustare a pH-ului. Având în vedere că produșii de reacție sunt de dimensiuni nanometrice, se impune folosirea unor filtre cu porozitate foarte mică. Spălarea s-a realizat cu apă bidistilată, iar uscarea se realizează în etuvă, această etapă fiind necesară pentru îndepărtarea urmelor de apă.

vi) Caracterizarea materialelor - ultimă etapă a procesului de sinteză constă în caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute, aceasta realizându-se prin metodele de caracterizare specifice (XRD, SEM/EDAX, AFM, măriri electrice și termice).

Schema protocolului de lucru în sinteza hidrotermală este prezentată în fig. 4.1.

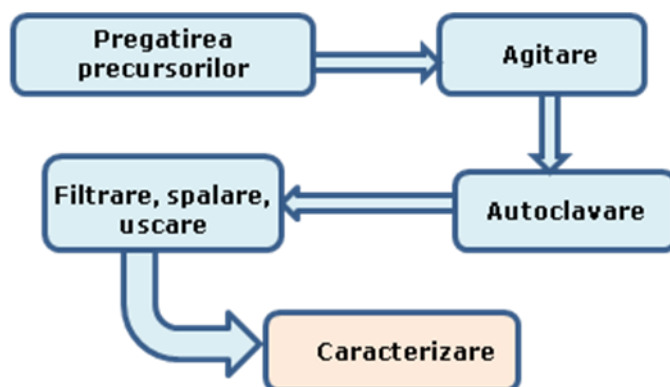


Figura 4.1. Schema protocolului de lucru în cazul sintezei hidrotermale

4.2.3. Sinteza nanocristalelor de Bi_2Te_3 nedopate și dopate

În metoda hidrotermală clasică, incinta de sinteză este o autoclavă metalică, fabricată din materiale rezistente din punct de vedere mecanic atât la presiuni cât și la temperaturi mari, iar din punct de vedere chimic, să fie inerte la acțiunea corozivă a mediului de reacție care poate fi acid sau bazic. Prin metodele hidrotermale propuse se obțin, din soluții apoase, diferite tipuri de materiale nanostructurate. Condițiile impuse pentru sinteza nanoparticulelor de telurura de bismut sunt următoarele: temperatura de sinteză $T < 200^\circ\text{C}$ și presiune $P < 100$ bari. Astfel de condiții de presiune și temperatura facilitează utilizarea unor autoclave de tip Morey, cu o construcție simplă, cu captuseala de teflon care favorizează obținerea nanoparticulelor de telurura de bismut nedopată și dopată. Procedul experimental constă în obținerea unor soluții de precursori de concentrație dorită și amestecarea acestora sub agitare continuă pentru a se obține o soluție omogenă care se introduce în incinta autoclavei. Procesul de autoclavare s-a realizat în intervalul de temperatură $140 - 200^\circ\text{C}$ timp de 4-5 ore în prezența reductorului NaBH_4 , la un pH al soluției de NH_4OH cuprins între 8,5 - 11. După autoclavare, precipitatul a fost separat prin filtrare și uscat în etuvă la o temperatură cuprinsă între 60 și 80°C . Materialul rezultat a fost caracterizat prin diverse metode: structurale, topografia suprafeței, parametri electrici și termici, pentru a pune în evidență caracteristicile proiectate.

Pentru materialele sintetizate prin metoda solvotermală, au fost folosiți aceiași precursori ca în cazul metodei hidrotermale. În cazul metodei solvotermale mediul de reacție a fost etilenglicol și apă/alcool, ceilalți parametri de lucru rămânând neschimbați.

Pentru îmbunătățirea calității telururii de bismut, aceasta a fost dopată cu diverși ioni metalici (Ag, Sn, Sb), utilizându-se ca precursori AgNO_3 , staniu și stibiu.

4.3. Metoda hidrotermală asistată ultrasonor

Instalațiile utilizate pentru obținerea nanoparticulelor de Bi_2Te_3 prin metoda hidrotermală asistată ultrasonor, au în componența un generator de frecvență în gama 15-25 kHz și o putere maximă de 750W (respectiv 38-45 kHz și putere maximă 200W), un transductor piezoelectric tip PZT (diametru 50 mm și, respectiv 38 mm), un concentrator de ultrasunete (sonotrodă pentru 20kHz respectiv 40kHz) și o autoclavă din oțel, captusită cu teflon. Autoclava se află amplasată într-un cuptor electric clasic, cu încălzire electrică, cu panta de creștere/scădere a temperaturii controlate electronic și înregistrate de calculator.

Motivul utilizării ultrasunetelor în mediul de creștere a nanocristalelor, este dat de faptul că inițierea procesului de cristalizare a nanostructurilor de telurura de bismut este favorizată de prezența unui câmp ultrasonic, iar acesta apare la temperaturi și presiuni mult mai mici decât în cazul metodei hidrotermale clasice. Viteza de cristalizare crește prin creșterea numărului centrilor de nucleație, iar alimentarea acestora cu molecule noi din soluția conținând nutrientul, este îmbunătățită prin agitația produsă de ultrasunete. Pe de altă parte, fenomenul de cavitație controlată din mediul de creștere împiedică obținerea cristalelor de dimensiuni mari, respectiv formarea de conglomerate din nanocristale. Astfel, au fost obținute materiale cu o bună uniformitate dimensională.

Pentru aceasta au fost utilizate atât autoclave ultrasonate, cât și autoclave în care a fost imersată sonotroda și etansată în punct nodal. În cazul particular în care sonotroda patrunde în interiorul autoclavei, ultrasunetele sunt aplicate direct mediului de lucru, iar fenomenul de cavitație controlată în soluția lichidă din autoclavă apare la puteri mult mai mici, de ordinul a câțiva Wati în loc de sute de Wati, iar eficacitatea procesului este simțitor crescută.

4.3.1. Descrierea subsansamblelor instalației experimentale:

Generatorul de frecvență – au fost utilizate trei generatoare de ultrasunete:

c) generator de putere în semipunte cu transformator de curent pilotat de un oscilator cu frecvență reglabilă cu impuls modulat în durată. Puterea și frecvența sunt reglabile, frecvența de lucru fiind aleasă în jurul valorii de 20 kHz, datorită traductorului piezoelectric; Amplificatorul de AF asigură puterea necesară traductorului piezoelectric,

d) generator intern PC pe slot ISA cu softul de generare și măsură aferent, cuplat la un amplificator de putere AF; Fiind versatil, sa lucrat la două frecvențe, și anume 20 kHz și, respectiv 40 Hz, utilizându-se traductoare de tip PZT adecvate, amplificatoare și sonotrode de ultrasunete proiectate de noi (vezi fazele anterioare),

e) generator Cole-Palmer EW-04711-45, pe frecvență de 20 kHz, putere reglabilă (max 750W), timp reglabil și control de temperatură;

Traductoarele de ultrasunete – sunt dispozitive de tip piezoelectric, PZT, duble, cu diametrul de 50 mm și respectiv 38 mm și grosimi de 4-6 mm. Pe fața de sus a traductorului este fixată o piesă din oțel de lungime $\lambda/4$ cu rol de reflector, care dictează frecvența de rezonanță a generatorului ultrasonic. În partea de jos se află un tronson de aluminiu sau alt metal cu rol de transformator acustic, care transmite mai departe oscilațiile ultraacustice;

Concentratorul de ultrasunete (sonotroda) este un concentrator de tip cilindric în trepte. Prin trecerea de la un diametru de 50 mm (38 mm) la un diametru de 20 mm (15 mm) se obține o amplificare a vitezei de oscilație a particulelor de $(50/20)^2 = 6,25$ ori (6,41 ori), suficientă pentru atingerea scopului propus. Sonotroda este confecționată din duraluminiu sau alt oțel cu bune proprietăți acustice. La jumătatea lungimii, unde are loc și saltul de diametru, se află un nod de oscilație. În dreptul acestui nod s-a prevăzut un guler de fixare a ansamblului traductor-sonotroda pe sașiul instalației. Capatul inferior al sonotrodei metalice se prelungeste cu un tronson de lungime $\lambda/2$ din material inert din punct de vedere chimic și izolator termic care să ajungă în interiorul autoclavei. Acest lucru împiedică pierderile de căldură prin conducție termică prin sonotroda, evită gradientii de temperatură nedoriti din autoclavă și protejează traductorul piezoelectric de supraîncălzire. Cilindrul este prelucrat la un diametru de cca. 20 mm. La jumătatea lungimii, s-a prevăzut o zonă puțin îngrosată, cu diametru de 20,9 mm și de o rugozitate sub 1,6 μm . Aceasta este zona în care sonotroda patrunde în autoclavă și se etansează cu o garnitură specială de tip Kalrez® 4079 care rezistă la presiunile și temperaturile din încălta.

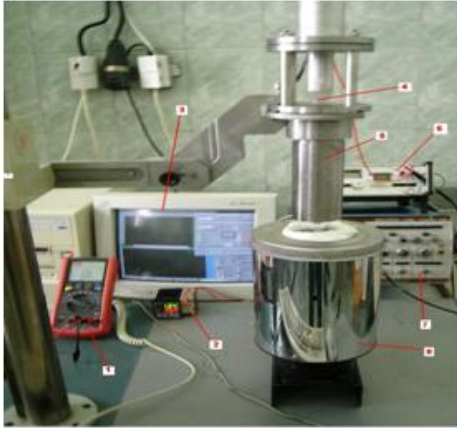


Figura 4.2. Instalatie experimentală de obținere a nanoparticulelor de BiTe₃ prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

LEGENDA	
1.	Multimetru digital cu interfata PC
2.	Controller temperatura
3.	Sistem achizitie date
4.	Sonotroda de sticla
5.	Autoclava otel
6.	Generator AF
7.	Osciloscop
8.	Cuptor



Figura 4.3. Instalatie experimentală de obținere a nanoparticulelor de Bi₂Te₃ prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic fără sonotroda imersată (autoclava este ultrasonată)

LEGENDA	
1.	Autoclava otel
2.	Osciloscop
3.	Tructoare electroacustice (PZT)
4.	Multimetru digital cu interfata PC
5.	Reflector ultraacustic
6.	Sistem achizitie date
7.	Generator AF
8.	Dispersor

Autoclavele sunt confecționate din oțel austenitic. Acestea au forma cilindrică, cu dimensiuni exterioare de \varnothing 70 mm, cu o incintă interioară tot cilindrică, de dimensiuni \varnothing 45mm, L = 200 mm (pentru 20 KHz), respectiv \varnothing = 45 mm și L = 100 mm (pentru 40 KHz). Autoclava se închide cu un capac din oțel înfiletat pe corpul acesteia. În interiorul autoclavei din oțel se amplasează o cameră interioară din teflon, inertă din punct de vedere chimic. În capac este prezată o gaură cu un locas care

contine garnitura de etansare, si pe unde trece sonotroda cilindrica. Zona care contine solutia de lucru este in contact termic cu o termocupla tip K, UT70B interfatat PC, utilizata pentru masurarea/controlul temperaturii.

Cuptorul este de forma cilindrica, cu putere de 600W, alimentat de la rețeaua de curent alternativ de 220V, 50Hz prin intermediul unui controller de masurare si control al temperaturii autoclavei. Intreg procesul de incalzire, mentinere la temperatura data si racire este controlat si inregistrat pe computer. Computerul va inregistra de asemenea si regimul ultrasonic la care este supusa solutia (frecventa, putere, durata, etc), permitand, intr-o etapa ulterioara, automatizarea procesului. In figurile 1.4 – 1.7 sunt prezentate instalatiile de sinteza a nanomaterialelor prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic.



Figura 4.4. Instalatie experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonică cu generator comandat de PC (pentru 40KHz)



Figura 4.5. Instalatie experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonică cu generator Cole-Palmer EW-04711-45, pe frecvență de 20 KHz împreună cu sistemele de achiziție și control

4.4. Caracterizarea fizico-chimică a nanocristalelor de tip Bi_2Te_3 nedopate și dopate

Nanocristalele de telurura de bismut nedopate și dopate cu ioni metalici sintetizate prin diferite metode (hidrotermală/solvotermală și prin metoda hidrotermală asistată ultrasonică), au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și structural prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj/Edax, microscopie de forță atomică, și, de asemenea, din punct de vedere al parametrilor electrici.

Studiul structurii cristaline al acestor materiale s-a realizat cu difractometrul PANalytical X'Pert Pro MPD, cu tub anodic de cupru și detector PixCEL. Parametri de lucru utilizați au fost: tensiune de 45 KV, curent 30 mA, dimensiune pas- $0,016^\circ 2\theta$, timp de 50/pas, iar viteza de rotație a suportului cu proba de 16sec/rot. Prelucrarea datelor în vederea determinării structurii materialului și identificării fazelor cristaline a fost efectuată cu programele X'pert HighScore Plus, FullProf Suite (WinPLOTR) și OriginPro 7.5.

Pregătirea probelor pentru analiza prin difracție de raze X a constat în mojararea unei cantități mici de probă și dispersarea pe suport în alcool etilic. Suporturile de probă utilizate sunt suporturi standard din siliciu monocristalin cu fond zero.

Dimensiunile medii ale particulelor au fost calculate utilizând ecuația Scherrer (ecuația 4.1.) [214].

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (4.1.)$$

unde:

λ - lungimea de undă a radiației X ($\lambda = 0.15406$ nm),

K - constanta lui Scherrer ($K = 0,89$),

θ - unghiul de difracție,

β - lățimea (bandă) la jumătatea înălțimii pentru diferitele vârfuri din difractogramă.



Figura 4.6. Imagine difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO

Pentru analiza morfologică și elementală a materialelor obținute a fost utilizată microscopia electronică de baleiaj. Această metodă a fost utilizată pentru a pune în evidență dimensiunea și forma particulelor de telurura de bismut nedopată și dopată. Analiza semicantitativă a materialelor sintetizate s-a realizat cu modulul de spectrometrie cu energie dispersată cu raze X (EDAX), o componentă a SEM pentru identificarea elementelor chimice existente în probele analizate. Această metodă oferă informații despre puritatea materialului și prezența dopantului în probele studiate. Imaginile SEM și spectrele EDAX au fost realizate cu ajutorul unui Microscop Electronic Inspect S FEI Company, Olanda.

Parametri de lucru utilizați în studiul materialelor prin SEM au fost următorii: vid înaintat (utilizat în cazul probelor semiconductoare și/sau metalizate), valoarea spotului 1,5 – 3, distanța de lucru pentru imagistică: 10 – 18 mm, iar pentru colectarea de spectru EDAX, distanța de lucru a fost de 10 mm. În figura 4.7. este prezentată

imaginea unui microscop electronic de baleiaj *Inspect S* prevăzut cu modul pentru analiza elementală EDAX a materialelor.



Figura 4.7. Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*

Pentru topografia suprafeței materialelor sintetizate s-a folosit un microscop de forță atomică *Nanosurf® EasyScan 2*. Microscopul de forță atomică (AFM) permite vizualizarea directă a suprafețelor până la nivel atomic, obținându-se astfel informații utile în ceea ce privește dependența structurii suprafeței funcție de metoda de obținere a materialelor studiate. Pentru analiza topografică a suprafețelor, nanocristalele de telurură de bismut sub forma de pulbere au fost pastilate.



Figura 4.8. Imaginea microscopului de forta atomica *Nanosurf® EasyScan 2*

4.4.1. Caracterizarea morfo-structurală a nanocristalelor

4.4.1.1. Telurura de bismut nedopată obținută hidrotermal, respectiv solvotermal

Pentru telurura de bismut nedopată, sintetizată prin metoda hidrotermală la temperatura de 140°C , timp de autoclavare $t=5\text{h}$, cantitatea de reducător $\text{NaBH}_4 = 0,5\text{g}$, grad de umplere al autoclavei = 80%, pH-ul soluției = 11, prezintă spectrul de difracție de raze X corespunzător în figura 4.9. Astfel, din analiza spectrului de difracție, reiese că peak-urile sunt indexate Bi_2Te_3 hexagonal [215].

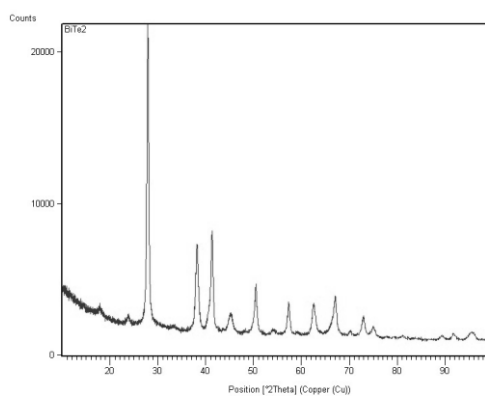


Figura 4.9. Spectrul de difracție de raze X pentru Bi_2Te_3 , ***H140°C***

În figura 4.10. este prezentată morfologia suprafeței (a) și spectrul Edax (b) pentru telurura de bismut sintetizată la 140°C , prin metoda hidrotermală. Spectrul Edax evidențiază atât puritatea materialelor obținute, cât și faptul că s-au obținut oxizi (peak-ul corespunzător oxigenului), iar din analiza imaginilor SEM reiese că particulele sunt sub forma de lamele, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice.

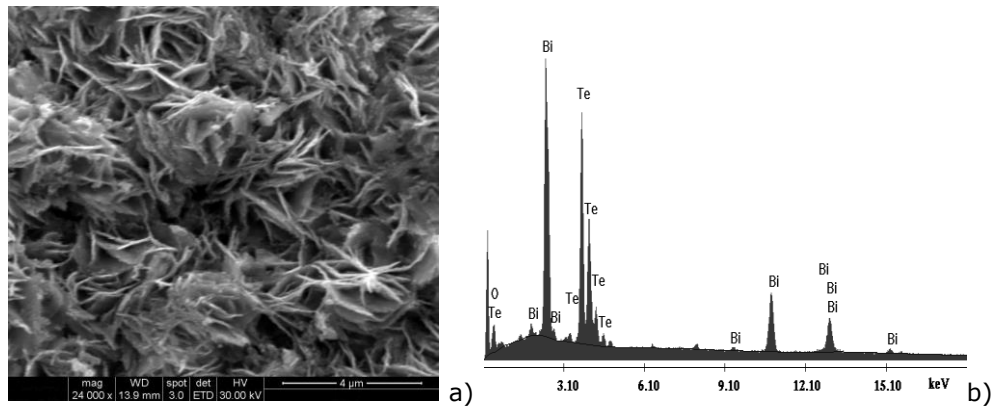


Figura 4.10. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H140°C**

Având în vedere rezultatele obținute pentru materialele sintetizate la 140°C, am sintetizat telurura de bismut prin metoda hidrotermală la temperatura de 200°C, restul parametrilor de sinteză rămânând neschimbați. Astfel, în figura 4.11 este prezentat spectrul de difracție de rază X pentru Bi_2Te_3 , sintetizat la temperatura de 200°C. Din analiza spectrului reiese că s-au obținut o serie de oxizi ai bismutului și telurului.

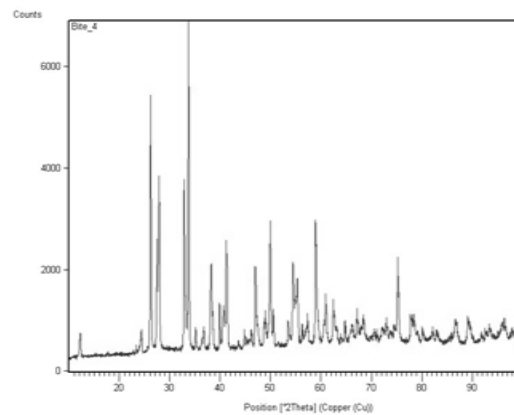


Figura 4.11. Spectrul de difracție rază X pentru Bi_2Te_3 , **H200°C**

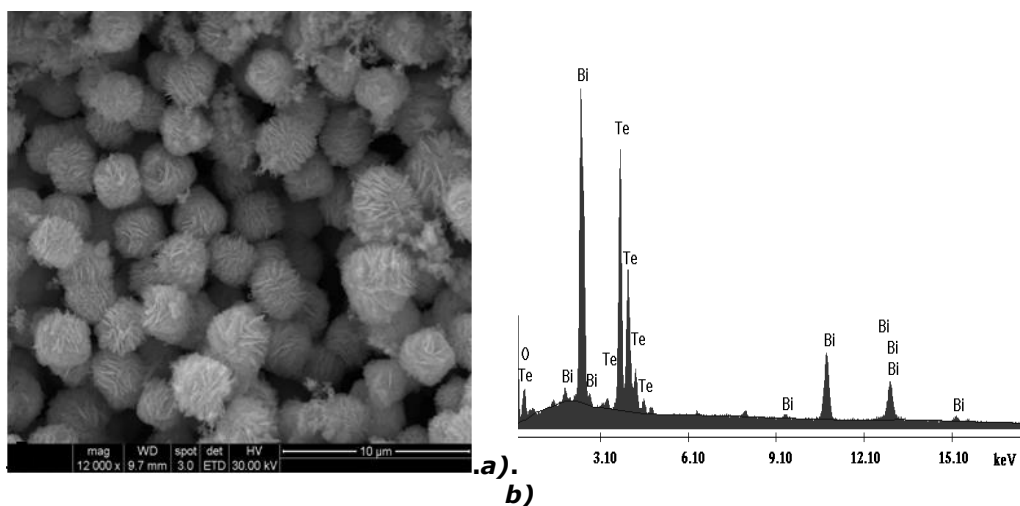


Figura.4.12. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **$H200^\circ\text{C}$**

Microscopia electronică de baleiaj, rezultate prezentate în figura 4.12 (a), a arătat că materialele obținute sunt puternic aglomerate în formațiuni sferice, iar puritatea acestora este evidențiată prin analiza elementală (figura 4.12. b).

Datorită faptului că, pentru materialele sintetizate la temperatura de 200°C s-au obținut o serie de oxizi, acestea au fost supuse unui tratament termic suplimentar timp de 2h, la temperatura de 200°C . Spectrul de difracție de raze X pentru telurura de bismut **$H200^\circ\text{C}$, 2h** este prezentat în figura 4.13. Astfel, din studiul analizei structurii cristaline reiese că materialele obținute au un grad de cristalinitate ridicat.

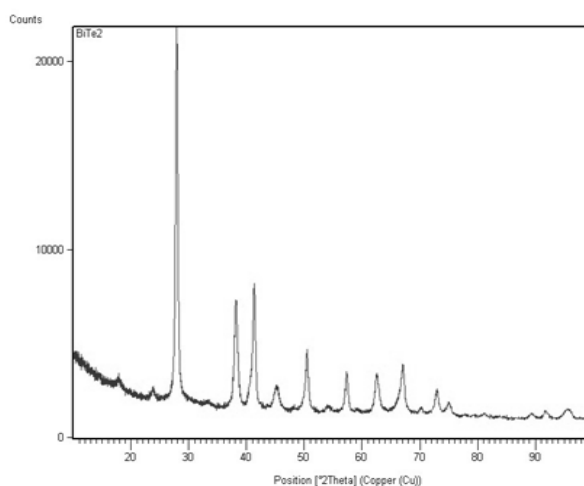


Figura 4.13. Spectrul de difracție raze X pentru Bi_2Te_3 , **$H200^\circ\text{C}$, 2h**

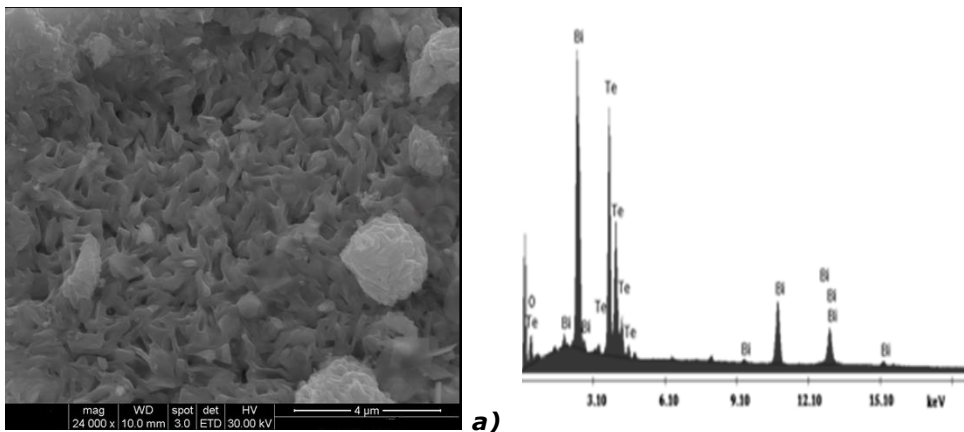


Figura.4.14. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **$H200^\circ\text{C}$, 2h**

În figura 4.14. este prezentată analiza calitativă realizată prin SEM, care a arătat faptul că, datorită tratamentului termic suplimentar aplicat materialelor de tip Bi_2Te_3 , **$H200^\circ\text{C}$, 2h**, s-au obținut morfologii diferite.

Astfel, pentru telurura de bismut nedopată, sintetizată prin metoda hidrotermală, se poate observa că:

- gradul de cristalinitate al telurii de bismut este ridicat, lucru observabil atât din imaginile de microscopie electronică de baleiaj, cât și din înălțimea picurilor date de spectrul de difracție de raze X;

- aplicarea ecuației Scherrer picurilor spectrului de difracție de raze X confirmă faptul că am obținut particule de ordinul zecilor de nanometri (60-70 nm), aglomerate.

De asemenea, în mediul bazic ($\text{pH}=11$), s-a obținut telurură de bismut nanocristalină de puritate ridicată.

Datorită faptului că în experimente au rezultat și o serie de oxizi ai bismutului și telurului, a fost suplimentată cantitatea de reductor NaBH_4 treptat de la 0,5g la 2,25g.

Pentru telurura de bismut sintetizată prin metoda hidrotermală, la temperatura de 200°C , timp de autoclavare de 5h, grad de umplere = 80%, $\text{pH} = 9$ și reductor $\text{NaBH}_4=9\text{g}$, spectrul de difracție de raze X este prezentat în figura 4.15. Toate peak-urile de difracție au putut fi indexate (în conformitate cu JCPDS 82-0358) fazei romboedrice, grup spațial $R\bar{3}m$, fiind identificate peak-uri corespunzătoare telurului nereacționat.

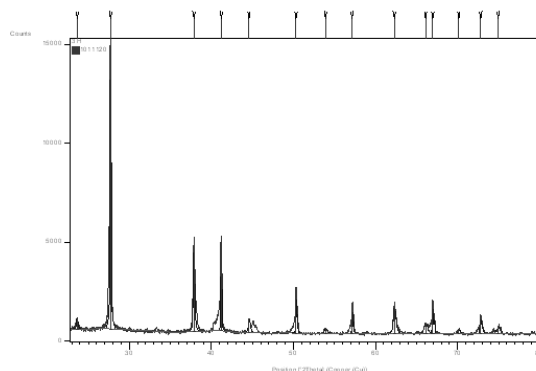


Figura 4.15. Spectrul de difracție raze X pentru Bi_2Te_3 , ***H200°C, pH9***

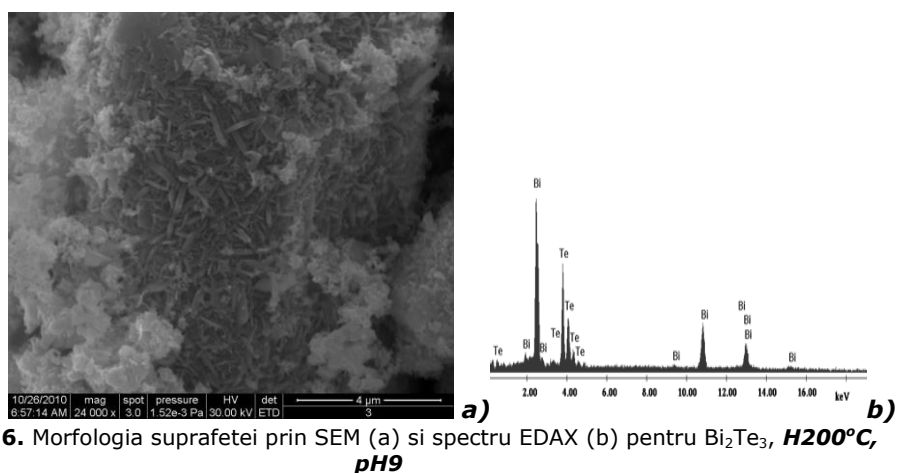


Figura.4.16. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , ***H200°C, pH9***

În figura 4.16 este prezentată morfologia suprafeței (a) și analiza cantitativă prin Edax (b), de unde reiese faptul că s-au obținut materiale pure. De asemenea, spectrul Edax a confirmat absența oxigenului, probabil datorită cantității mari de reductor. Din morfologia suprafeței, se poate observa că nanoparticulele au forma aciculară, fiind puternic aglomerate în formațiuni asimetrice.

Din rezultatele morfo-structurale obținute pentru telurura de bismut, ***H200°C, pH9***, s-a observat că produsul rezultat nu a conținut oxizi (ai telurului sau bismutului), rămânând însă telur metalic nereacționat. Astfel, materialele au fost sintetizate la temperatura de 200°C, timp de 48h, restul parametrilor de sinteză rămânând neschimbați. Spectrul de difracție de raze X pentru Bi_2Te_3 , ***H200°C, 48h*** este prezentat în figura de mai jos (Figura 4.17.).

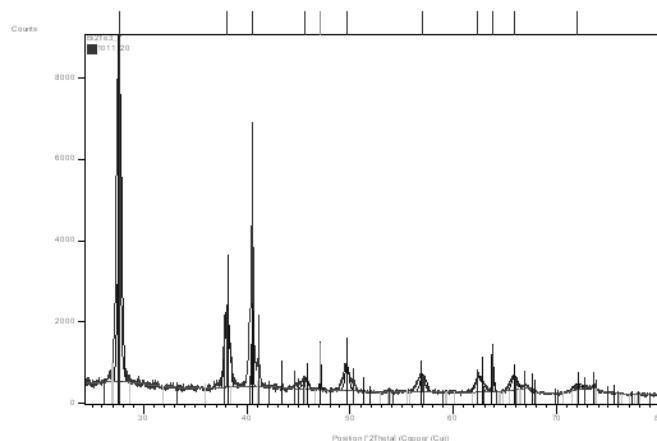


Figura 4.17. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 48h**

Din analiza spectrului de difracție pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 48h** se observa ca peak-urile pot fi indexate pentru Bi_2Te_3 hexagonal, iar prin aplicarea ecuației Scherrer picurilor de difracție de raze X s-a confirmat prezența particulelor de dimensiuni nanometrice.

În figura 4.18. este prezentată analiza morfologică a suprafeței (a) și analiza elementală (b) pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 48h**. Reiese că materialele obținute au forma sferică (cu dimensiuni de zeci de nm), aglomerate în formațiuni neregulate, iar din spectrul Edax se remarcă puritatea materialelor de telurură de bismut.

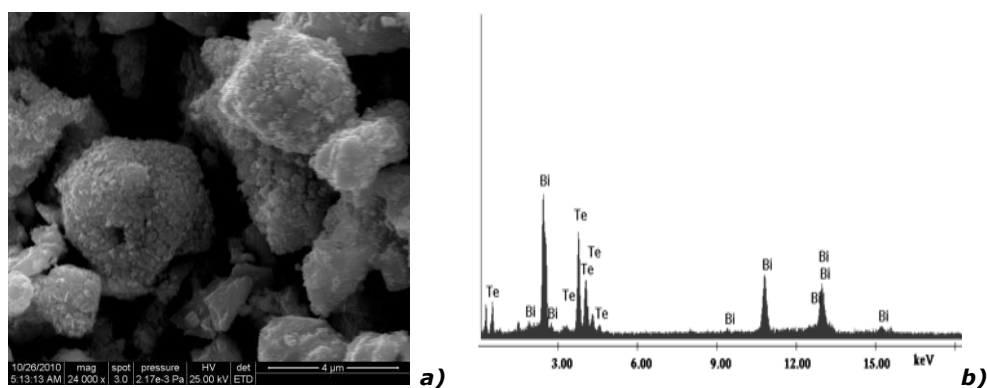


Figura.4.18. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **H200°C, 48h**

De asemenea, telurura de bismut nedopată și dopată a fost sintetizată prin metoda **solvotermală**. Pentru realizarea unui studiu comparativ, materialele au fost sintetizate la aceeași temperatură ca în cazul metodei hidrotermale, parametrii de

lucru fiind: temperatura 200°C , timp de autoclavare 5h, grad de umplere al autoclavei = 80%, pH = 9, iar reducătorul utilizat a fost NaBH_4 , pH bazic și etilenglicol. După tratamentul termic, produsele rezultate au fost filtrate, spalate cu apa bidistilată / alcool și uscate în etuva la temperatura de 80°C , timp de 2h. Materialele astfel obținute au fost caracterizate morfologic și structural prin difracție de raze X, microscopie electronica de baleiaj / Edax și microscopie de forță atomică.

Spectru de difracție de raze X pentru Bi_2Te_3 sintetizat prin metoda solvotermală în etilenglicol este prezentat în figura 4.19. Din analiza spectrului de difracție se observă că în produsul final a rămas telur nereacționat, iar dimensiunea medie a particulelor a fost de cațiva zeci de nm.

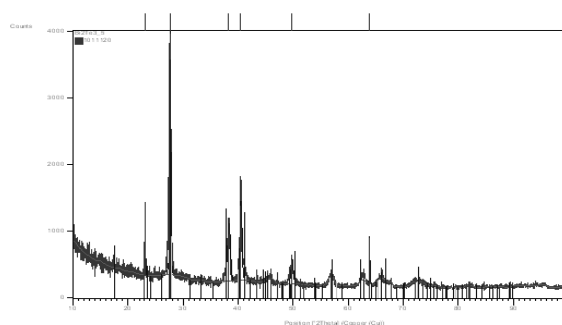


Figura 4.19. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SET200°C**

În figura 4.20. este prezentată imaginea SEM (a) și spectrul Edax (b) pentru Bi_2Te_3 **SET200°C**. Din analiza morfologică a suprafeței se poate observa că particulele au formă sferică, fiind aglomerate în formațiuni asimetrice. Din spectru Edax reiese că materialele obținute sunt pure, în spectru fiind prezente doar Bi și Te.

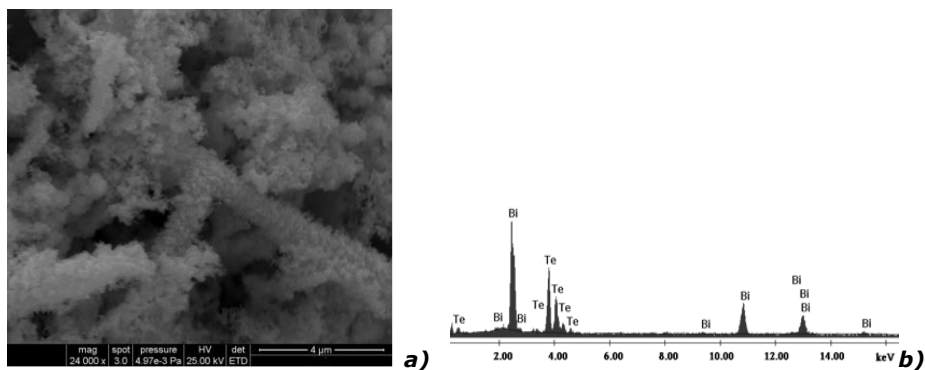


Figura.4.20. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SET200°C**

Pentru nanocrsitalele de telurura de bismut nedopata **SAA200°C**, sintetizata în soluție aflată în raportul apă: alcool = 1:1, temperatura 200°C, timp de autoclavare 5h, grad de umplere al autoclavei = 80%, pH = 9, reductorul NaBH_4 , pH bazic, spectru de difracție de raze X este prezentat in figura 4.21. Peak-urile idenxate bismutului si telurului sunt în concordanță cu literatua de specialitate (JCPDF numar: 36-1452) [216].

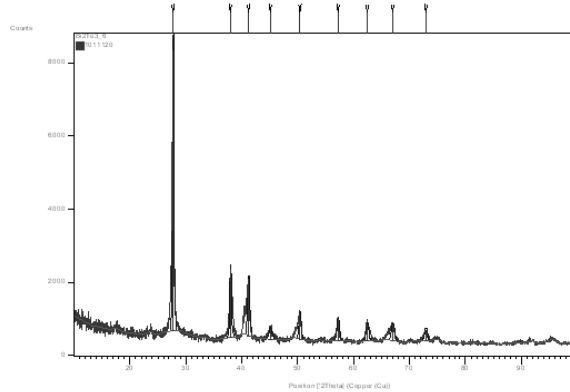


Figura 4.21. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SAA200°C**

Din analiza imaginilor SEM (figura 4.22.a) reiese ca materialele **SAA200°C** au morfologii asemenatoare cu materialele sintetizate in etilenglicol. Analiza cantitativa a evidentiat puritatea materialelor obtinute, fiind pastrat raportul 2:3 (Bi_2Te_3).

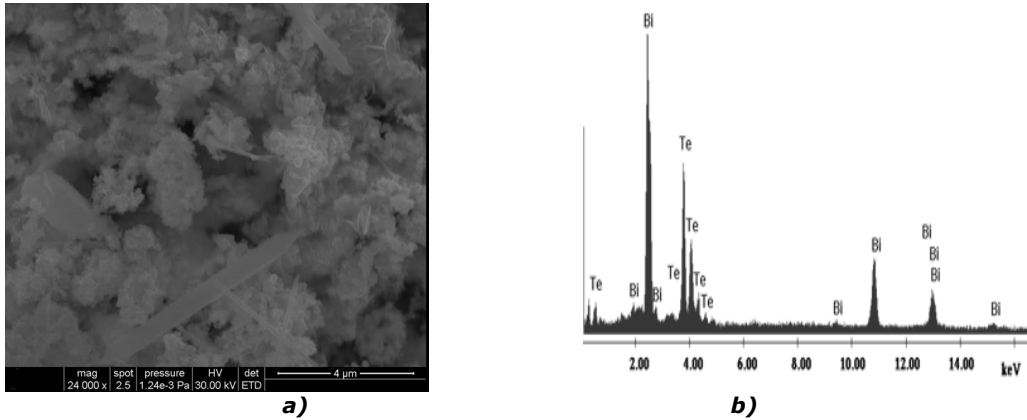


Figura.4.22. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SAA200°C**

4.4.1.2. Telurita de bismut dopată, obținută hidrotermal/solvotermal

Pentru a îmbunătăți calitatea nanocristalelor de Bi_2Te_3 , acestea au fost dopate cu diferiți ioni metalici. Precursorii utilizați pentru obținerea materialelor au fost: BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pulbere de telur, NaBH_4 , iar pentru dopare s-a folosit AgNO_3 , pulberi de Se, Sn și Sb. Materialele au fost sintetizate la temperatura de 200°C timp de 5 ore, la un grad de umplere al autoclavei de 80% și pH-ul soluției=8. După sinteză, materialele au fost spalate cu apă bi-distilată și uscate în etuva la temperatura de 80°C , timp de 2h. Producții rezultate au fost analizate atât morfologic, cât și din punct de vedere al parametrilor electrici și termici.

În figura 4.23. este prezentat spectru de difracție de raze X pentru telurita de bismut dopată cu Ag. Se poate observa că produsul analizat prezintă o singură fază cristalină. Dimensiunea particulelor, calculată cu ecuația Scherrer, a fost cuprinsă între 65-80 nm.

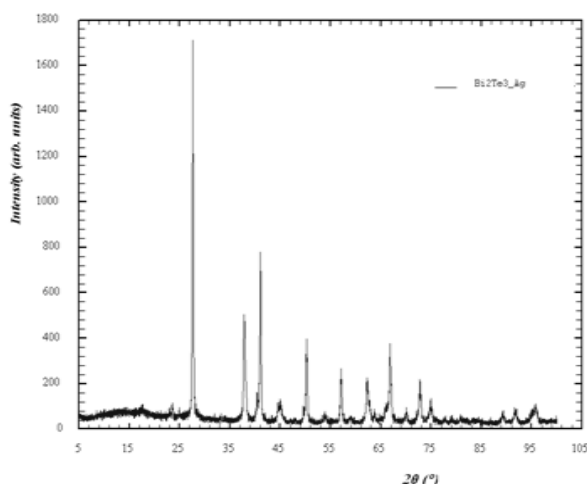


Figura 4.23. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , AgH200°C

Analiza morfologică și cantitativă pentru telurita de bismut dopată cu Ag este prezentată în figura 4.24. Spectru EDS a pus în evidență puritatea materialului, dar și prezența argintului în produsul final, iar din analiza calitativă se observă particule sferice, de dimensiuni nanometrice, ceea ce este în concordanță cu difracția de raze X.

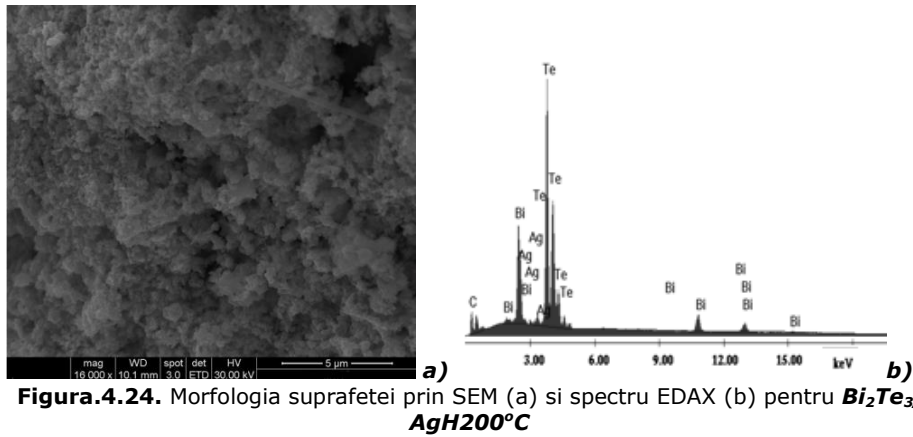
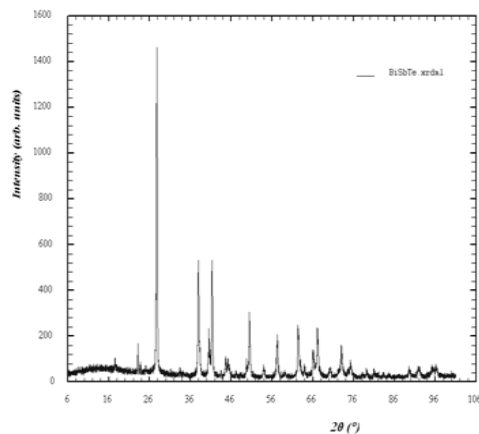
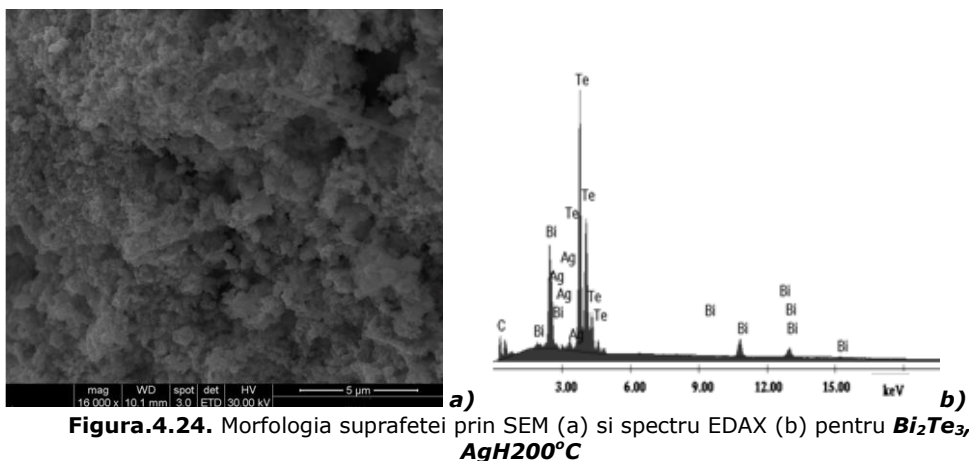


Figura.4.24. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $\text{AgH}200^\circ\text{C}$

În cazul nanocristalelor de telurura de bismut dopate cu Sb, $\text{SbH}200^\circ\text{C}$, s-a urmat același protocol de lucru ca în cazul Bi_2Te_3 dopat cu Ag. Difracția de raze X pentru telurura de bismut dopată cu Sb, $\text{SbH}200^\circ\text{C}$, este prezentată în figura 4.25.

Gradul de cristalinitate al telururii de bismut dopată obținute hidrotermal este ridicat, lucru observabil atât din imaginile SEM (figura 4.25.a) cât și din înălțimea picurilor date de spectrul de difracție X. Aplicarea ecuației Scherrer picurilor spectrului de difracție X confirmă obținerea, prin metoda hidrotermală, de particule de ordinul zecilor până la sute de nanometri sub forma de aglomerări.





În cazul nanocristalelor de telurura de bismut dopate cu Sb, $\text{SbH}200^\circ\text{C}$, s-a urmat același protocol de lucru ca în cazul Bi_2Te_3 dopat cu Ag. Difrakția de raze X pentru telurura de bismut dopată cu Sb, $\text{SbH}200^\circ\text{C}$, este prezentată în figura 4.25.

Gradul de cristalinitate al telururii de bismut dopată obținute hidrotermal este ridicat, lucru observabil atât din imaginile SEM (figura 4.25.a) cât și din înălțimea picurilor date de spectrul de difracție X. Aplicarea ecuației Scherrer picurilor spectrului de difracție X confirmă obținerea, prin metoda hidrotermală, de particule de ordinul zecilor până la sute de nanometri sub forma de aglomerări.

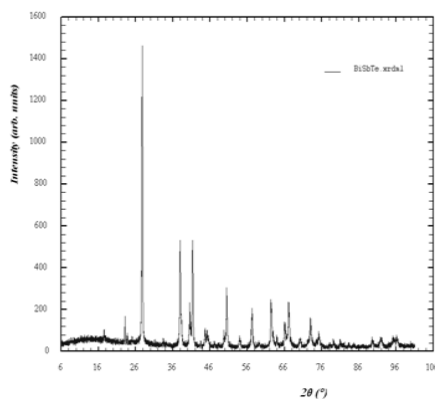


Figura 4.25. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , $\text{SbH}200^\circ\text{C}$

Dimensiunea particulelor a fost pusă în evidență și cu ajutorul imaginilor SEM (Figura 4.2.6.a), iar din spectrul Edax (Figura 4.26.b) se poate observa atât puritatea materialului, cât și prezența dopantului (Sb).

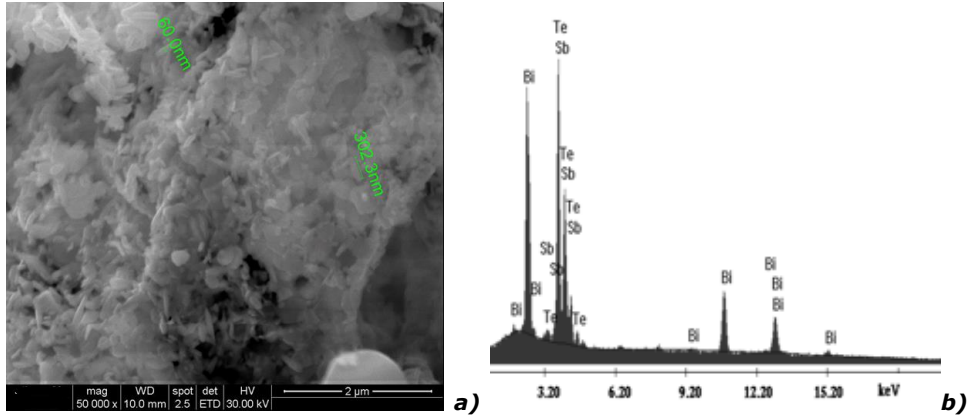


Figura.4.26. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $\text{SbH}200^\circ\text{C}$

De asemenea, telurura de bismut sintetizată prin metoda hidrotermală a fost dopată cu Se, programând aceiași parametri de lucru ca în cazul dopării acestuia cu Ag sau Sb. În figura 4.27. este prezentat spectru de difracție de raze X pentru Bi_2Te_3 , $\text{SeH}200^\circ\text{C}$. Se poate observa gradul înalt de cristalinitate, iar aplicarea ecuației Scherrer confirmă obținerea de particule de zeci de nanometri, în formă de clustere [217].

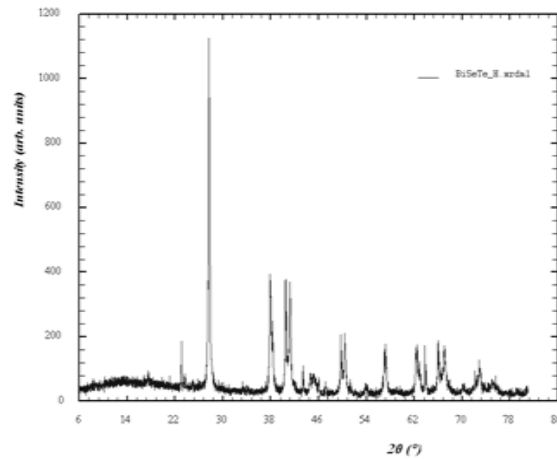


Figura 4.27. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , $\text{SeH}200^\circ\text{C}$

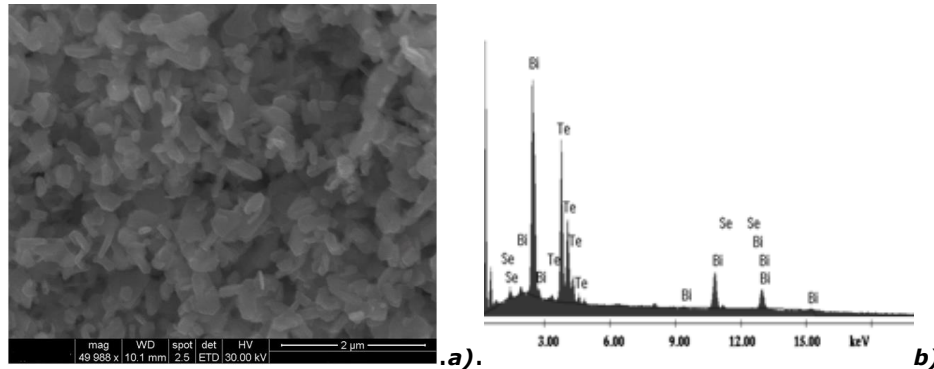


Figura.4.28. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $\text{SeH}200^\circ\text{C}$

Din spectrul Edax prezentat în figura 4.28.b., se observă prezența Se în produsul final. Doparea telurului de bismut cu Se a avut drept scop îmbunătățirea calitatii materialelor termoelectrice (creșterea conductivității electrice și scăderea conductivității termice).

Pentru realizarea unui studiu comparativ, telurura de bismut dopată cu ioni metalici a fost sintetizată și prin metoda *solvotermala*. Precursorii utilizați pentru obținerea materialelor au fost: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Te metalic, AgNO_3 (pentru doparea cu Ag), Sn (pentru doparea cu Sn), Sb (pentru doparea cu Sb), reductor NaBH_4 , iar parametri de sinteză au fost aceiași ca în cazul sintetizării Bi_2Te_3 dopat prin metoda hidrotermala. În figura 4.29. este prezentat spectrul de difracție de raze X pentru Bi_2Te_3 dopat, $\text{AgS}200^\circ\text{C}$. Se observă că s-a obținut o singură fază cristalină, dar și telur nereacționat.

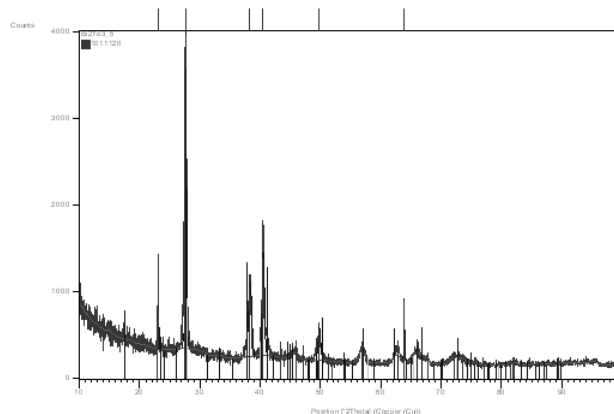


Figura 4.29. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , $\text{AgS}200^\circ\text{C}$

Din imaginea SEM (Figura 4.30.a) se observă că particulele sunt aglomerate în formațiuni asimetrice și au formă sferică, iar spectrul Edax (Figura 4.30.b) arată prezența dopantului (Ag) și puritatea materialului obținut. Dimensiunea particulelor este de ordinul nanometrilor, ceea ce este în concordanță cu difracția de raze X.

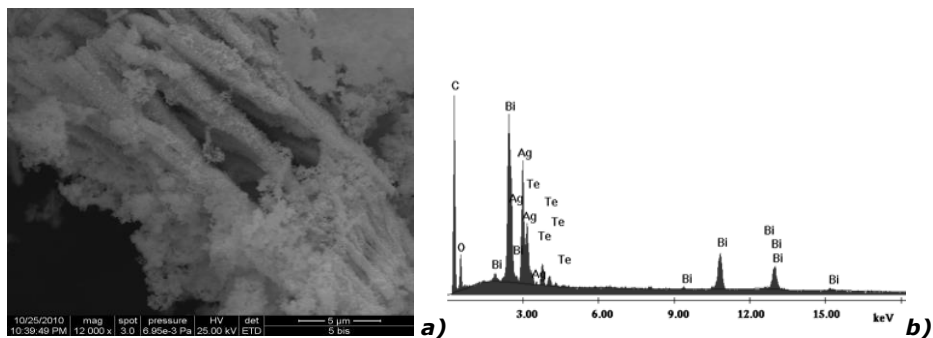


Figura.4.30. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $\text{AgS200}^\circ\text{C}$

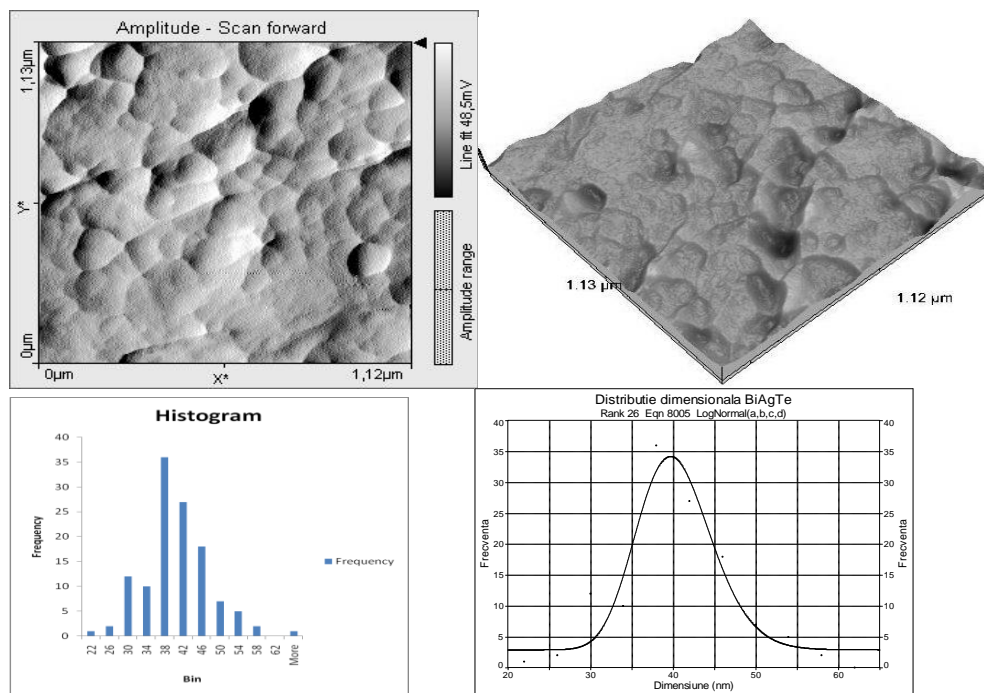


Figura.4.31. Imagine AFM cu suprafața de scanare 1.12 x 1.13 μm pentru Bi_2Te_3 dopat, $\text{AgS200}^\circ\text{C}$, histograma și dimensiunea particulelor

Din analiza AFM pe pulberile pastilate sub formă de discuri cu diametrul de 5mm se observă aglomerări de nanoparticule cu forme relative sferice, bine conturate. În urma prelucrării imaginilor AFM cu un soft dedicat și a analizei datelor obținute, rezultă că dimensiunea particulelor este situată în domeniul 31-52 nm, cu

un maxim în jurul valorii de 39 nm. Funcția de distribuție este Log-Normal, iar dispersia dimensională dată de curba fitată este relativ largă.

Difracția de raze X pentru telurura de bismut dopată cu Sb, **SbS200°C**, în soluție de apă:alcool=1:1, este prezentată în figura 4.32. Din analiza spectrului de difracție se observă gradul de cristalinitate ridicat, iar dimensiunea medie a cristalitelor estimate cu ecuația Scherrer folosind reflecțiile (2 0 0), (2 2 0) și (4 2 0) este de 25 de nanometri [218].

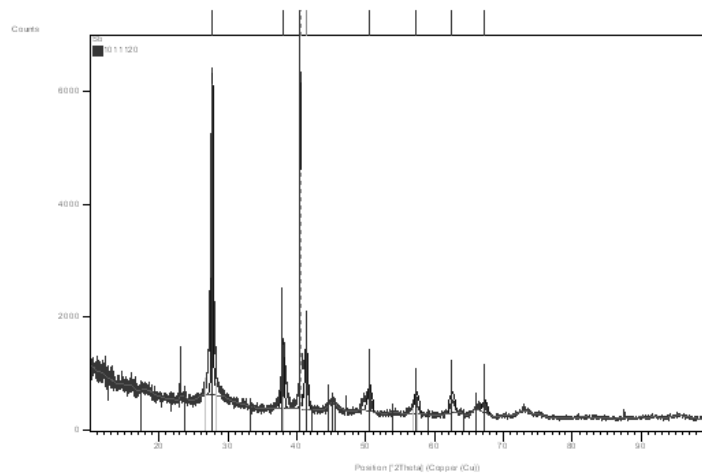


Figura 4.32. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **SbS200°C**

În figura 4.33. este prezentată analiza morfologică a suprafeței (a) și analiza elementală (b) pentru Bi_2Te_3 dopat cu Sb. Astfel, se poate observa că particulele au dimensiuni nanometrice (în concordanță cu difracția de raze X și microscopia de forță atomică), iar prezența dopantului se poate observa din spectrul EDAX.

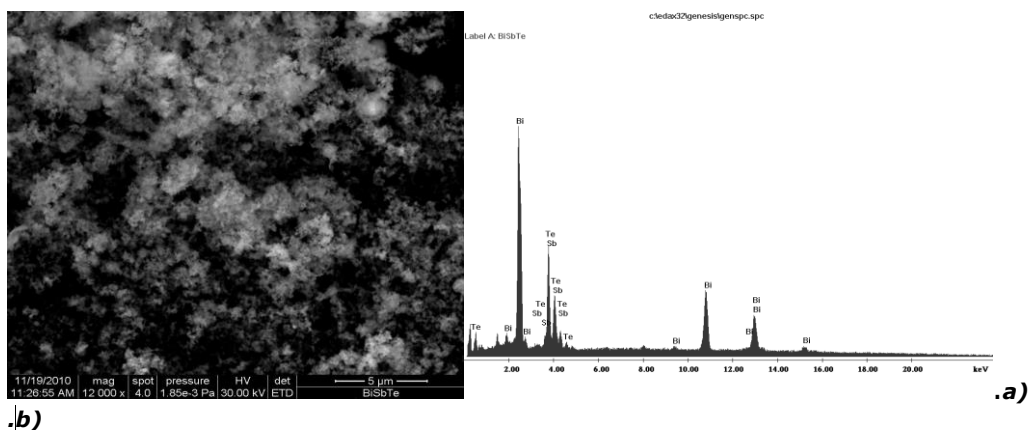


Figura.4.33. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **SbS200°C**

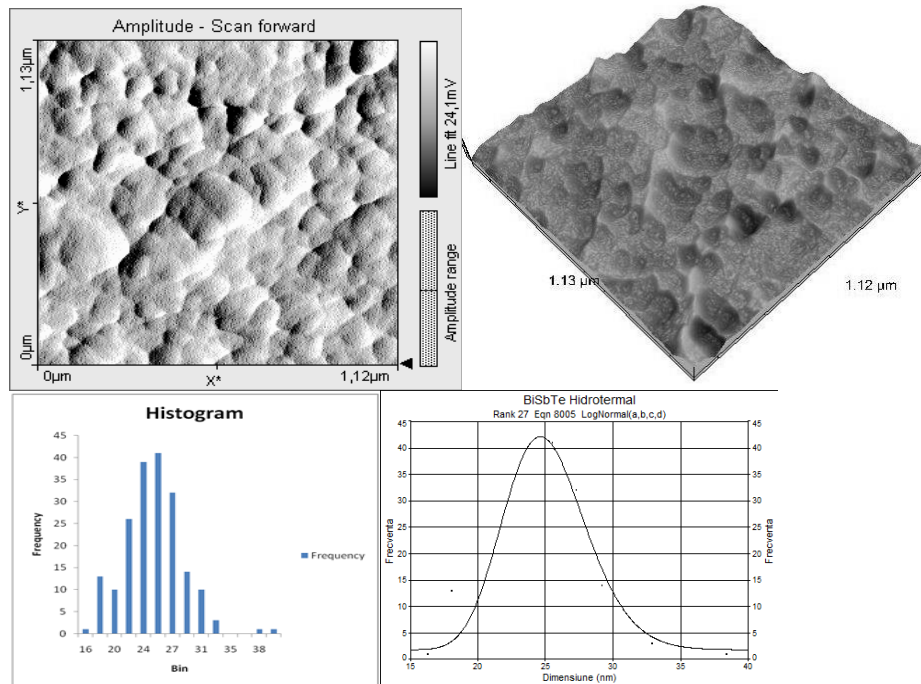


Figura.4.34. Imagine AFM cu suprafata de scanare $1.12 \times 1.13 \mu\text{m}$ pentru Bi_2Te_3 dopat, **SbS200°C**, histograma si dimensiunea particulelor

Dimensiunea medie a telurii de bismut dopată cu Sb, valori rezultate din analiza imaginii AFM cu Scion Image și dotate cu software-ul TableCurve (pe un eșantion reprezentativ de 107 particule), are un maxim de 24 nm, în bună concordanță cu rezultatele obținute din spectrele XRD. Funcția de distribuție dimensională este lognormală. Rugozitatea medie a materialului, pentru aria de $1,25 \text{ m}^2$, este de 1,8 nm.

În figura 4.35. este prezentat spectru de difracție de raze X pentru telura de bismut dopată cu Sn, **SnS200°C**, sintetizată prin metoda solvotermală, iar dimensiunea particulelor, calculată cu ecuația Scherrer, este cuprinsă între 30-40 nm.

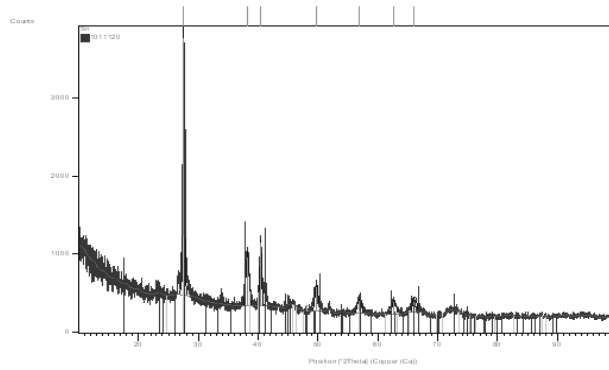


Figura 4.35. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , $\text{SnS200}^\circ\text{C}$

Analiza morfologica (a) și cantitativa (b) pentru telurura de bismut dopată cu Sn este prezentată în figura 4.36. Spectru Edax a pus în evidență puritatea materialului, dar și prezenta staniului în compusul final; din analiza calitativă se pot observa particule sferice, de dimensiuni nanometrice, ceea ce este în concordanță cu difracția de raze X.

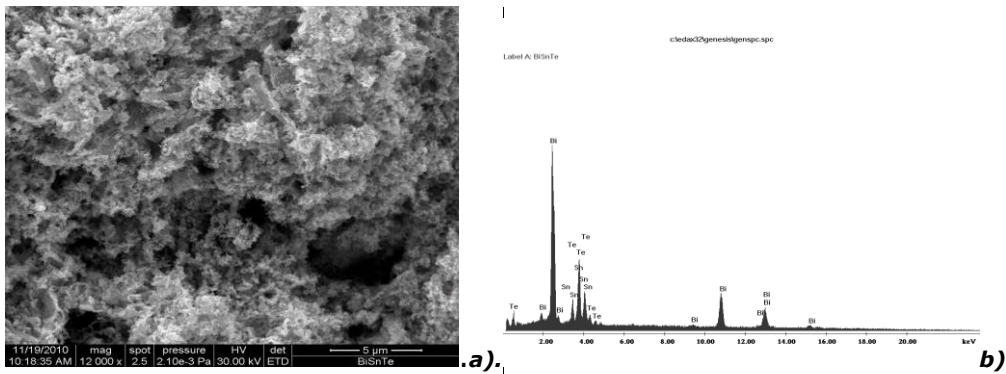


Figura.4.36. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $\text{SnS200}^\circ\text{C}$

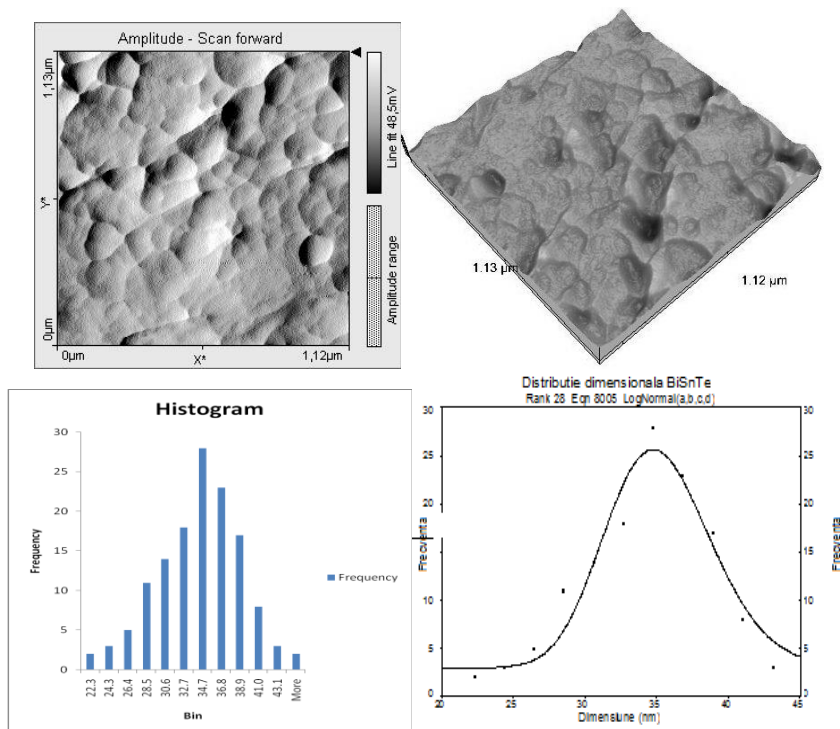


Figura.4.37. Imagine AFM cu suprafata de scanare $1.12 \times 1.13 \mu\text{m}$ pentru Bi_2Te_3 dopat, $\text{SnS200}^\circ\text{C}$, histograma si dimensiunea particulelor

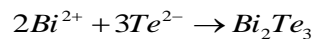
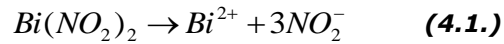
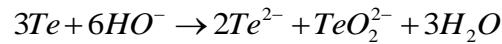
Din analiza AFM (Figura 4.37.) efectuată pe pulberile pastilate sub formă de discuri cu diametrul de 5mm se observă aglomerări de nanoparticule cu forme relative sferice, bine conturate. În urma prelucrării imaginilor AFM cu soft dedicat și a analizei datelor obținute, rezulta ca dimensiunea particulelor este situată în domeniul 30-45 nm, cu un maxim în jurul valorii de 35 nm. Funcția de distribuție este Log-Normal, iar dispersia dimensională dată de curba fitată este relativ largă.

4.4.1.3. Telurura de bismut nedopata / dopata obtinuta hidrotermal asistat ultrasonic

Prin sinteza hidrotermal / solvotermala a telurii de bismut s-au obținut nanocristale cu o mare cantitate de telur nereacționat.

Pentru a preveni acest inconvenient, au fost sintetizate nanocristale de Bi_2Te_3 prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic, proces în care sonicația a fost un factor important, în primul rând, datorita faptului ca ultrasonarea accelerează reacția și, astfel, se pot obține nanoparticule cu dimensiuni mai mici și cu un grad de uniformitate mare. Sonicația a fost efectuată cu ajutorul unui amplificator de tensiune înaltă putere (conectarea la computer prin NI USB-6008 (National Instruments)) echipat cu o sonotroda imersată făcută din aliaj de titan și cu diametrul vârfului de 7 mm. Astfel, în sinteza hidrotermală asistată ultrasonic,

telurul disproportional în soluție alkalină (Ecuația 4.1.) joacă un rol crucial. Mecanismul procesului este descris mai jos:



Nanocristalele de telurură de bismut nedopate au fost sintetizate prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic la următorii parametri de lucru: temperatura de 200°C , timp de autoclavare $t=3\text{h}$, cantitatea de reductor $\text{NaBH}_4 = 0,5\text{g}$, gradul de umplere al autoclavei = 80%, $\text{pH} = 11$, sub ultrasunare continuă la 100W și 40 KHz (pentru toate probele). După reacție, autoclava a fost racită la temperatura camerei. Produsul de reacție, o pulbere gri închis, a fost filtrată și spălată cu apă distilată, etanol și acetonă și a fost uscată în etuvă la temperatura de 60°C , timp de 4 ore.

Spectrul de difracție de raze X pentru Bi_2Te_3 sintetizat la temperatura de 200°C , **US200°C**, este prezentat în figura 4.38. Analiza spectrului de difracție indică faptul că nanocristalele obținute au o singură fază cristalină, cu o mică cantitate de telur nereacționat. Intensitatea peak-urilor de difracție a fost influențată de gradul de cristalizare a produsului rezultat,

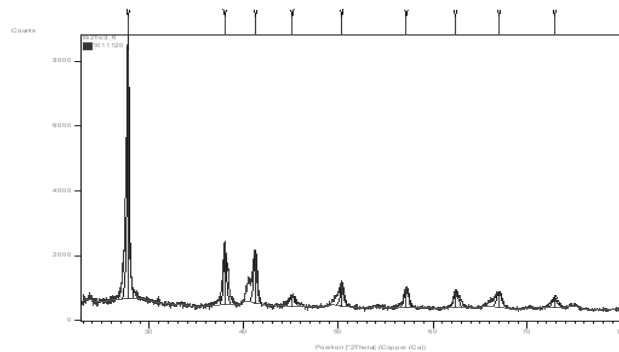


Figura 4.38. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **US200°C**

Analiza morfologică a suprafeței (figura 4.39.a) indică existența particulelor de dimensiuni nanometrice, sferice, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice sub formă de rocă. Din analiza elementală efectuată prin tehnica Edax (figura 4.39.b) se poate observa puritatea materialului obținut, în spectru fiind prezente doar Bi și Te.

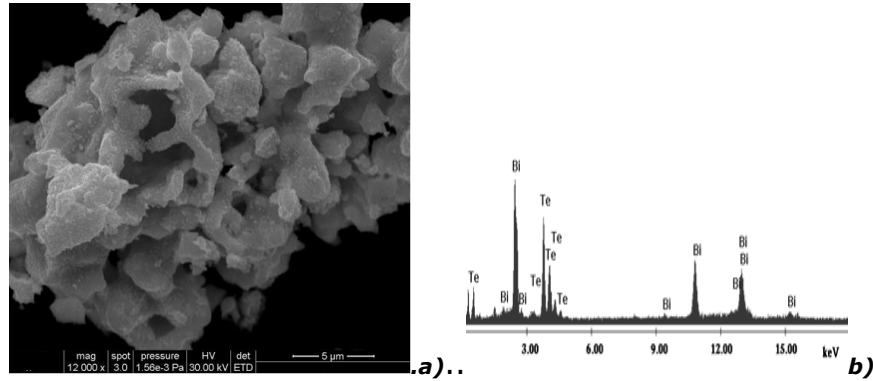


Figura.4.39. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $US200^\circ\text{C}$

În urma analizei nanocrystalinelor de telurură de bismut sintetizate prin metoda hidrotermală asistată ultraonică, $US200^\circ\text{C}$, s-a decis creșterea graduală a temperaturii de sinteză. Astfel, temperatura a fost crescută la 220°C , $US220^\circ\text{C}$, restul parametrilor rămânând neschimbați.

În figura 4.40. este prezentat spectrul de difracție de raze X pentru telurura de bismut nedopată, $US220^\circ\text{C}$. Din analiza spectrului de difracție se observă gradul de cristalinitate ridicat, iar dimensiunea medie a cristalitelor estimate cu ecuația Sherrer este de ordinul nanometrilor.

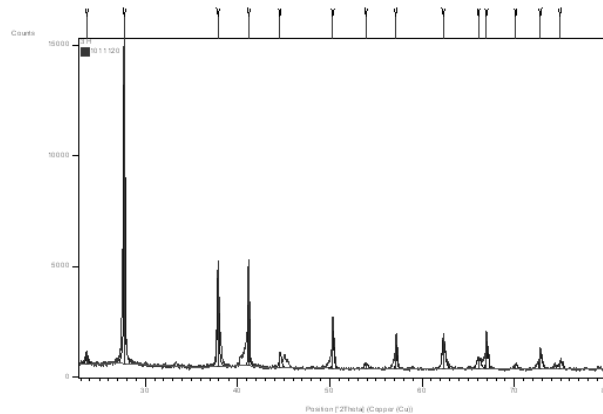


Figura 4.40. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , $US220^\circ\text{C}$

Din imaginea SEM (Figura 4.41.a) se observă că particulele sunt aglomerate în formațiuni asimetrice și au forma sferică, iar spectrul Edax (Figura 4.41.b) a arătat puritatea materialului obținut. Dimensiunea particulelor este de ordinul nanometrilor, ceea ce este în concordanță cu difracția de raze X.

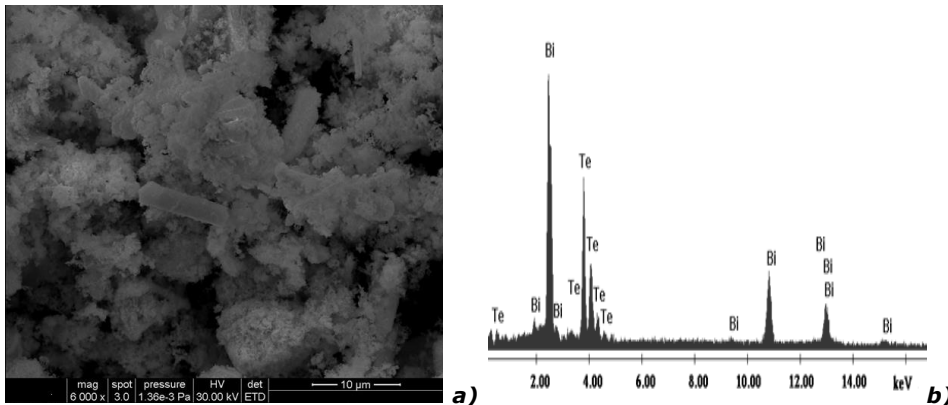


Figura.4.41. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **US220°C**

În figura 4.42. este prezentat spectru de difracție de raze X pentru telurura de bismut nedopată, sintetizată prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic. Parametri de lucru folosiți pentru obținerea materialelor au fost: temperatura de 240°C, timp de autoclavare $t=3\text{h}$, reducător NaBH_4 , grad de umplere al autoclavei = 80%, $\text{pH} = 11$, sub ultrasunare continuă.

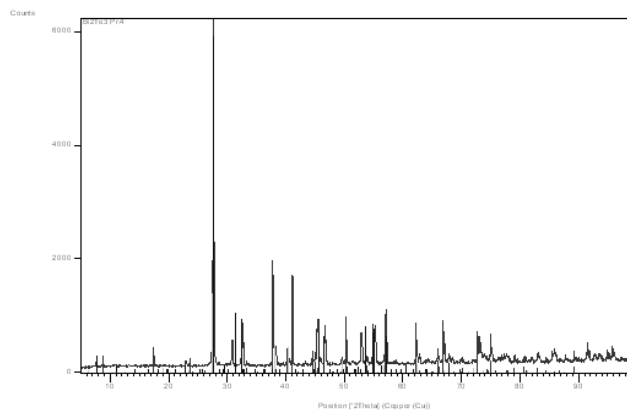


Figura 4.42. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , **US240°C**

Astfel, se poate observa că peak-urile pot fi indexate pentru Bi_2Te_3 hexagonal, iar gradul de cristalinitate al acestuia este ridicat, lucru observabil atât din imaginile de microscopie electronica (Figura 4.43.a), cât și din înălțimea picurilor din spectrul de difracție X. Spectrul Edax, prezentat în Figura 4.43.b., a arătat că materialele obținute nu conțin produși secundari de reacție.

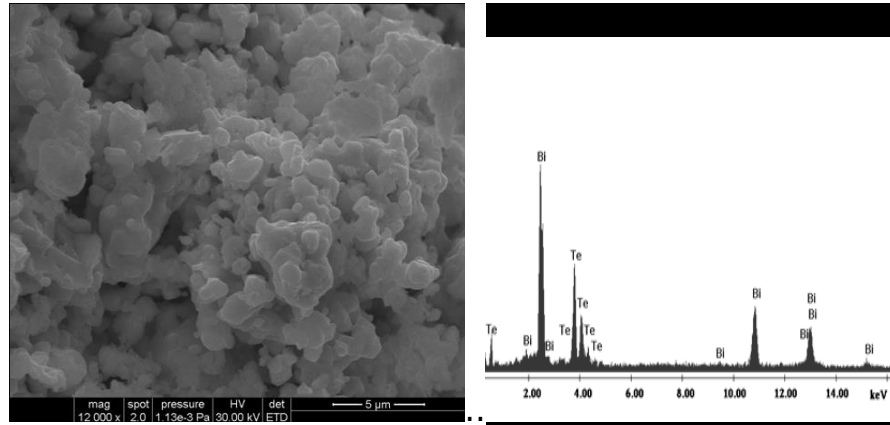


Figura.4.43. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , $US240^\circ\text{C}$

Pentru materialele de telură de bismut sintetizate prin metoda hidrotermală asistată ultrasonică la temperatura de 260°C , spectrul de difracție de raze X este prezentat în figura 4.44. Toate peak-urile de difracție au putut fi indexate (în conformitate cu JCPDS 82-0358) fazei romboedrice, grup spațial $R\bar{3}m$.

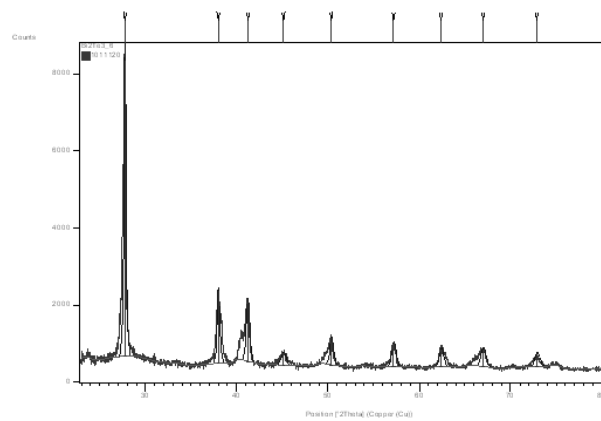


Figura 4.44. Spectrul de difracție cu raze X pentru Bi_2Te_3 , $US260^\circ\text{C}$

În figura 4.45. este prezentată imaginea SEM (a) și spectrul Edax (b) pentru Bi_2Te_3 **US260°C**. Din analiza morfologică a suprafeței nanocristalelor se poate observa forma aciculară a particulelor, iar analiza elementală a evidențiat puritatea acestora.

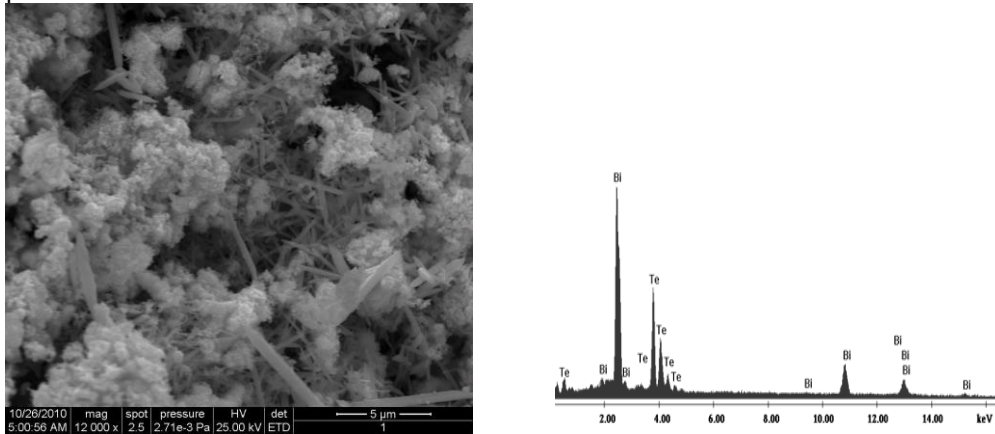


Figura.4.45. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Bi_2Te_3 , **US260°C**

4.4.2. Masuratori electrice

Măsurătorile electrice au fost efectuate cu ajutorul unui sistem experimental pentru măsurarea rezistenței electrice la temperaturi diferite. Pentru a determina dependența de temperatură a rezistenței electrice, atât pentru telurura de bismut nedopată cât și dopată, s-a folosit un ohmmetru (pentru măsurarea rezistenței electrice) pentru temperaturi din domeniul $30^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$. Temperatura s-a măsurat cu ajutorul unui termostat. Rezultatele experimentale sunt prezentate în figurile 4.46., 4.47 și 4.48. Astfel, în figura 4.46. este prezentată dependența de temperatură a rezistenței electrice a probelor de Bi_2Te_3 nedopate și dopate, sintetizate prin metoda hidrotermală clasică și hidrotermală asistată ultrasonic.

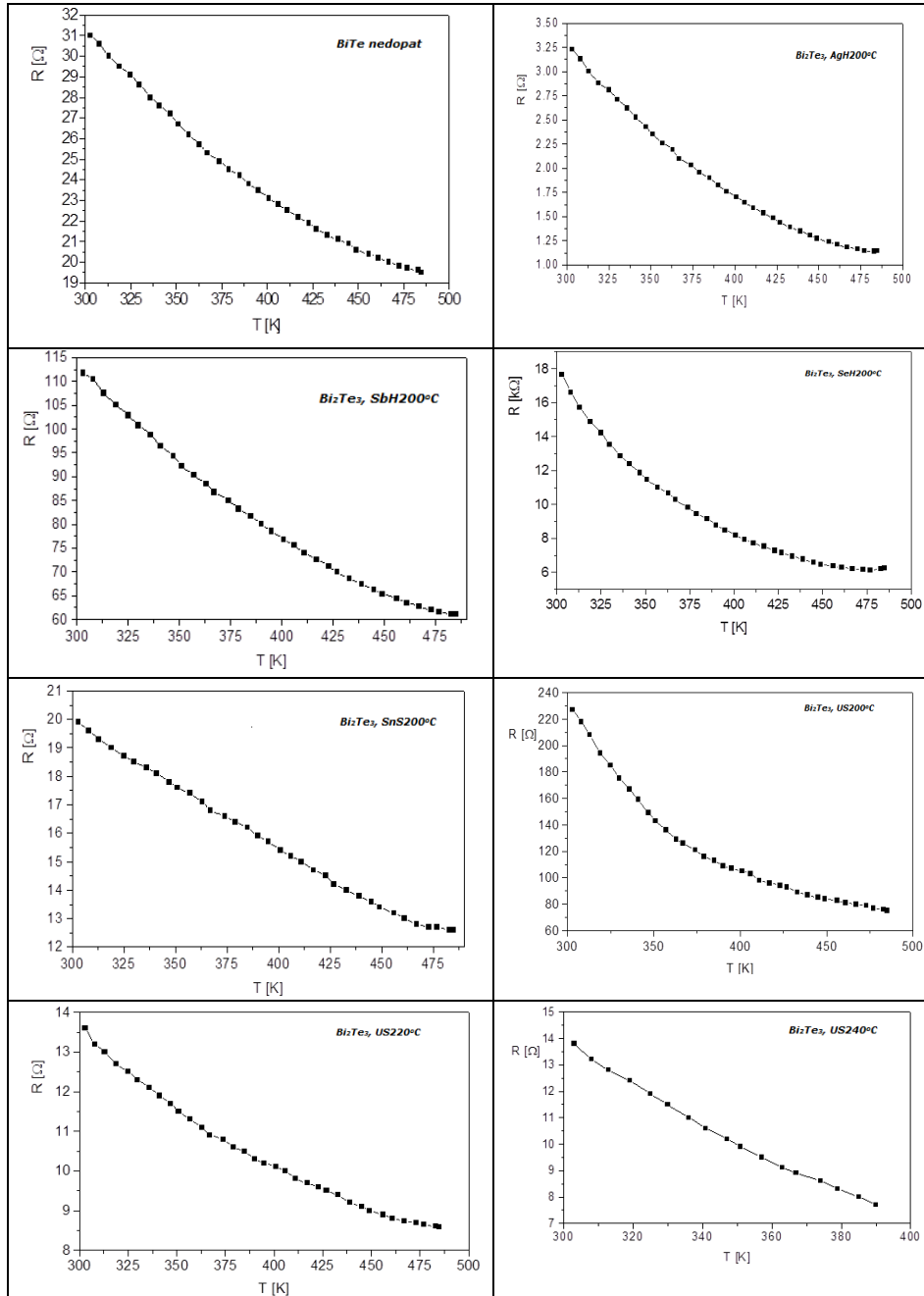


Figura.4.46. Dependența de temperatură a rezistenței electrice a probelor de Bi_2Te_3

Din figura 4.46. se observă că rezistența electrică a majorității probelor investigate are o dependență exponențială, ceea ce arată că probele nanocristaline de telurită de bismut nedopate și dopate cu Ag , Sb , Se , Sn , obținute atât prin metoda hidrotermală clasică, cât și prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic, au o comportare tipică semiconductorilor [219,220].

De asemenea, s-a reprezentat grafic $\ln R$ în funcție de $1/T$ în vederea determinării lărgimii benzii interzise, E_G . Rezultatele obținute pentru toate probele sunt arătate în figura 4.47.

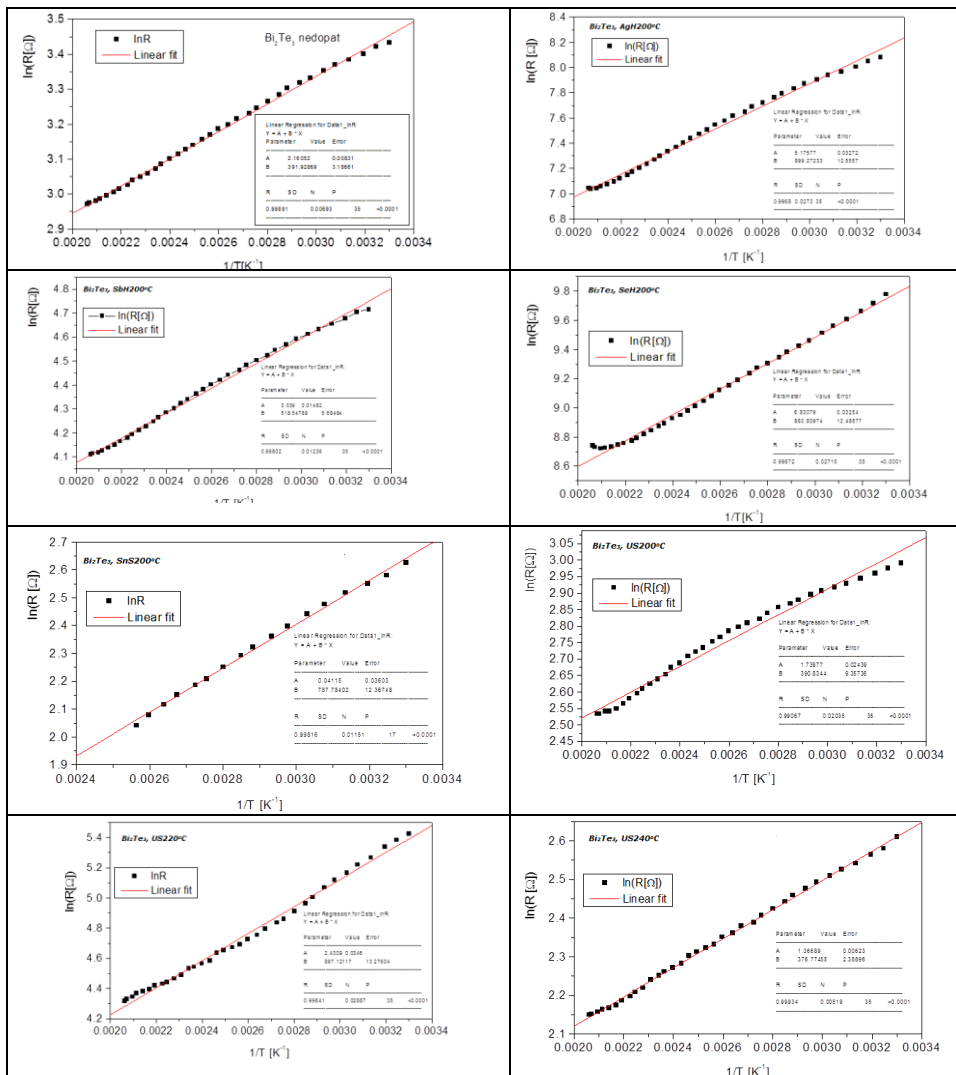


Figura.4.47. Dependența $\ln R(1/T)$ pentru probele de Bi_2Te_3 nedopate/dopate investigate

Pe baza dependențelor $\ln R(1/T)$ prin fitare cu o dreaptă de forma $y=A+Bx$, s-au determinat pentru fiecare probă lărgimea benzii interzise, E_G . Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.1.

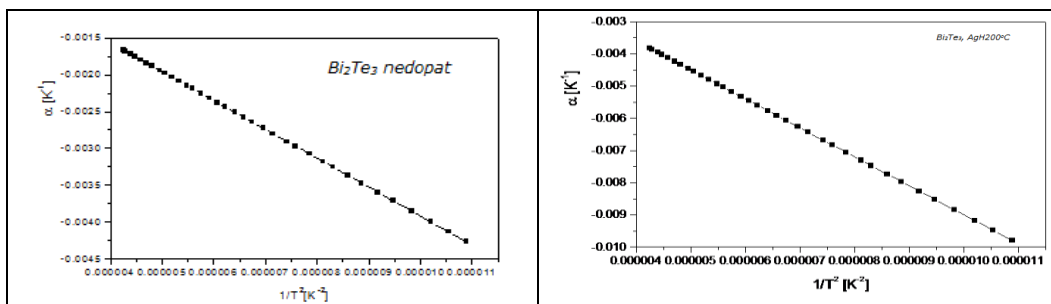
Tabelul 4.1. Lărgimea benzii interzise pentru Bi_2Te_3 nedopat și dopat

Proba	E_G (eV)
Bi_2Te_3 nedopat	0,067
Bi_2Te_3 , AgH200°C	0,154
Bi_2Te_3 , SbH200°C	0,089
Bi_2Te_3 , SeH200°C	0,157
Bi_2Te_3 , SnS200°C	0,067
Bi_2Te_3 , US200°C	0,154
Bi_2Te_3 , US220°C	0,064
Bi_2Te_3 , US240°C	0,135

Cu ajutorul relației

$$\alpha = -\frac{E_G}{2k} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (4.2.)$$

s-a calculat coeficientul termic al rezistivității, apoi s-a reprezentat grafic $\alpha(1/T^2)$. Aceste dependențe sunt prezentate în figura 4.48.



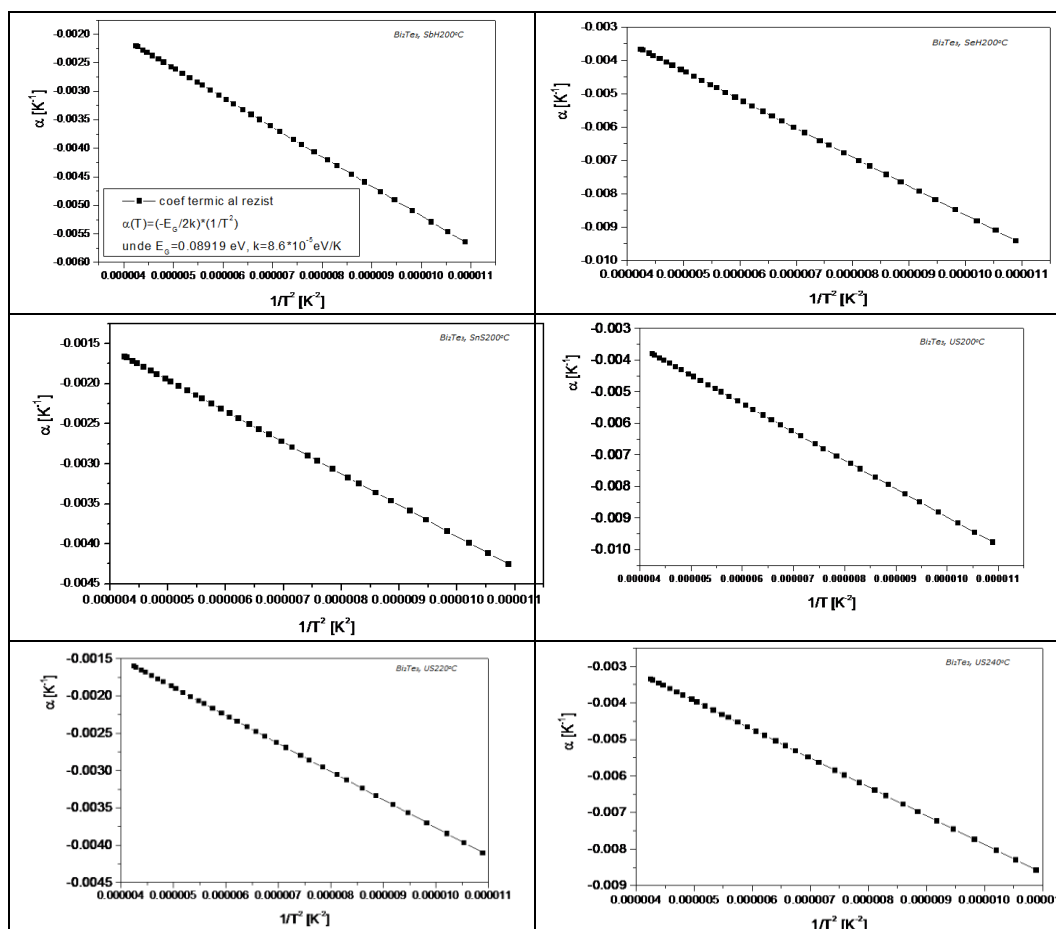


Figura 4.48. Dependența de $1/T^2$ a coeficientului termic al rezistivității

În cazul materialelor semiconductoare, coeficientul termic al rezistivității este negativ, iar valoarea sa este invers proporțională cu pătratul temperaturii absolute.

4.5. Concluzii

Materialele pe bază de Bi_2Te_3 nedopate și dopate au fost sintetizate prin metoda hidrotermală/solvotermală și prin metoda hidrotermală asistat ultrasonic. Pentru îmbunătățirea calității nanocristalelor de telurura de bismut, acestea au fost dopate cu diverși ioni metalici (Ag, Sn, Sb), utilizându-se ca elemente de dopare $AgNO_3$, staniu și stibiu.

Sinteza nanocristalelor de telurura de bismut prin metoda hidrotermală clasică s-a realizat în intervalul de temperatură 140-200°C, timp de 4-5 ore,

utilizându-se ca reducător NaBH_4 , iar pH-ul soluției a fost adus între 8,5 - 11 cu soluție de NH_4OH .

Sinteza nanocristalelor de telurură de bismut prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic s-a realizat în intervalul de temperatură 200°C - 260°C , sub ultrasunare continuă la 100W și 40 KHz.

Condițiile de sinteză a Bi_2Te_3 nedopat și dopat cu ioni metalici au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale ale materialelor și care să permită optimizarea condițiilor de sinteză în vederea utilizării acestora. În mediu bazic se obține telurură de bismut nanocristalină de puritate ridicată. Totuși, dacă calcinarea este făcută la temperaturi prea ridicate, apar oxizi ai bismutului și telurului, astfel ca s-a renunțat la calcinare, preferându-se uscarea la temperaturi de până la 80°C timp de câteva ore.

Rezultatele obținute prin difracție de raze X au arătat că structura cristalină a nanocristalelor de Bi_2Te_3 nedopat și dopat sintetizat prin metoda hidrotermală clasică și solvotermală este influențat atât de tratamentul termic aplicat, cât și de pH-ul soluției și de cantitatea de reducător utilizată.

De asemenea, în mediul bazic (pH=11), s-au obținut nanocristale de telurură de bismut de puritate ridicată. Datorită faptului că în experimente au rezultat și o serie de oxizi ai bismutului și telurului, a fost crescută cantitatea de reducător NaBH_4 treptat, de la 0,5g la 2,25g.

Gradul de cristalinitate a telururii de bismut dopată obținută hidrotermal este ridicat, lucru observabil atât din imaginile SEM cât și din înălțimea picurilor date de spectrul de difracție X. Aplicarea ecuației Scherrer picurilor spectrului de difracție X confirmă obținerea de particule de ordinul zecilor până la sute de nanometrii sub formă de aglomerări asimetrice. De asemenea, s-a reușit doparea controlată a telururii de bismut cu o serie de elemente, lucru esențial în ameliorarea figurii de merit a materialului termoelectric obținut.

Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii: morfologia particulelor este puternic influențată de temperatura de sinteză. De asemenea, puritatea materialelor a fost influențată de cantitatea de reducător folosită; Astfel, în cazul utilizării unei cantități mici de reducător s-au obținut o serie de oxizi ai bismutului și telurului. Analiza elementală prin Edax a evidențiat puritatea materialelor obținute și prezența dopanților.

Din măsurătorile de *microscopie de forță atomică* efectuate pe pulberile pastilate sub forma de discuri cu diametrul de 5mm, se observa aglomerări de nanoparticule cu forme relative sferice, bine conturate, pentru nanocristalele de Bi_2Te_3 dopate sintetizate prin metoda solvotermală. În urma prelucrării imaginilor AFM cu soft dedicat și a analizei datelor obținute, rezultă că dimensiunea particulelor este situată în domeniul 30-45 nm, cu un maxim în jurul valorii de 35 nm. Funcția de distribuție este Log-Normal, iar dispersia dimensională dată de curba fitată este relativ largă.

Dimensiunea medie a materialelor pe baza de Bi_2Te_3 dopat, rezultate din analiza imaginii AFM cu Scion Image și dotate cu software-ul TableCurve (pe un eșantion reprezentativ de 107 de particule), au arătat ca particulele au maxim de 24 nm, în bună

concordanță cu rezultatele obținute din XRD. Funcția de distribuție dimensională este lognormală. Rugozitatea medie a materialului, pentru aria de $1,25 \text{ m}^2$, este de $1,8 \text{ nm}$.

Dintre materialele obținute prin cele trei metode de sinteză, au fost selectate materialele care au prezentat proprietăți morfo-structurale bune și au fost caracterizate din punct de vedere electric.

Rezistența electrică a probelor de telurura de bismuth (Bi_2Te_3) nedopate și dopate cu Ag, Sn, Se, și Sb, obținute atât prin metoda hidrotermală clasică, cât și prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic, s-a determinat în domeniul de temperatură cuprins între (300-480) K.

Dependența de temperatură a rezistenței electrice este exponențială, ceea ce arată că materialele analizate au un comportament tipic semiconductorilor.

Coeficientul termic al rezistivității variază liniar, de la aproximativ (-0.01 K^{-1}) până la (-0.004 K^{-1}) pentru majoritatea probelor atunci când temperatura crește de la 300 K la 480 K.

Astfel, din rezultatele obținute se poate concluziona că aceste materiale (Bi_2Te_3) pot fi utilizate cu succes la obținerea de dispozitive termoelectrice utilizate în recuperarea energiei termice disipate.

CAPITOLUL V.

SINTERIZAREA NANOCRISTALELOR DE Bi_2Te_3 PENTRU OBȚINEREA MATERIALELOR BULK

Generalitati

Sinterizarea materialelor este un procedeu tehnologic prin care se urmărește consolidarea particulelor de pulbere prin încălzirea piesei compactate "crude" la o temperatura ridicată, sub punctul de topire, unde particulele de material difuzează către particulele de pulbere învecinate, sinterizarea făcându-se în faza lichidă sau faza solidă a materialului. Pentru sinterizarea materialului în mod obișnuit, se folosesc cuptoare tunel (continue) sau cuptoare cu camera (periodice).

Procesul de sinterizare poate fi efectuat în diferite atmosfere: aer, atmosfera inertă (vid, azot, argon), oxidanta (oxigen) sau reductoare (hidrogen). În procesul de presare la cald (presare în matrice încălzită, presare izostatică la cald) sinterizarea apare în același timp cu exercitarea presiunii. Aplicarea unei tensiuni descrește timpul de sinterizare și porozitatea rezultată.

5.1. Sinterizarea materialelor de Bi_2Te_3

Nanocristalele de Bi_2Te_3 dopate obținute prin metodele descrise în **Capitolul 4** au fost sinterizate pentru obținerea materialelor bulk utilizate la construirea dispozitivelor termoelectrice. Aceste materialele au fost caracterizate morfo-funcțional prin metode specifice (XRD, SEM-EDAX, AFM, etc.).

Pe tot parcursul experimentelor se va căuta îmbunătățirea calității termoelectrice a materialelor până la obținerea unui randament optim atât al acestora (figura-de-merit ZT cât mai înalt și anume peste 0,8 pentru nanocristalele de Bi_2Te_3), cât și al dispozitivelor termoelectrice, precum și elaborarea metodei optime de obținere a acestor materiale pentru a atinge performanțele urmărite. Din pulberile nanometrice de telurura de bismut, a caror obținere a fost prezentată în capitolul anterior au fost realizate, prin presare, epruvete paralipipedice.

În vederea realizării probelor pentru testare, în pulberea nanocrystalina a fost adăugat un liant – alcool polivinilic (APV). S-a folosit o soluție 5% de APV în apă distilată, în adaos de 5% din masa materialului pulverulent. După omogenizare, materialul pulverulent a fost trecut prin sita de 0.325 mm pentru a fi pregătit pentru presare.

Presarea a fost efectuată pe o presă hidraulică automată (MAYER), de 25 tf, cu matriță flotantă (s-a utilizat o matriță cu cuib dreptunghiular - 9.0 × 3.5 mm).

După presare epruvetele au fost uscate timp de 8 ore la 110°C, după care au fost măsurate și cântărite.



Figura 5.1. Epruvete paralelipedice de telurura de bismut

Pentru consolidarea comprimatelor obținute prin presare, epruvetele au fost supuse unor tratamente termice de **sinterizare**, la 3 temperaturi diferite: 400°C, 430°C și 460°C.

În vederea conducerii tratamentelor termice într-un mod corespunzător pentru a permite eliminarea completă a liantului, s-a efectuat o analiză termogravimetrică pe o probă de pulbere cu liant (figura 5.2).

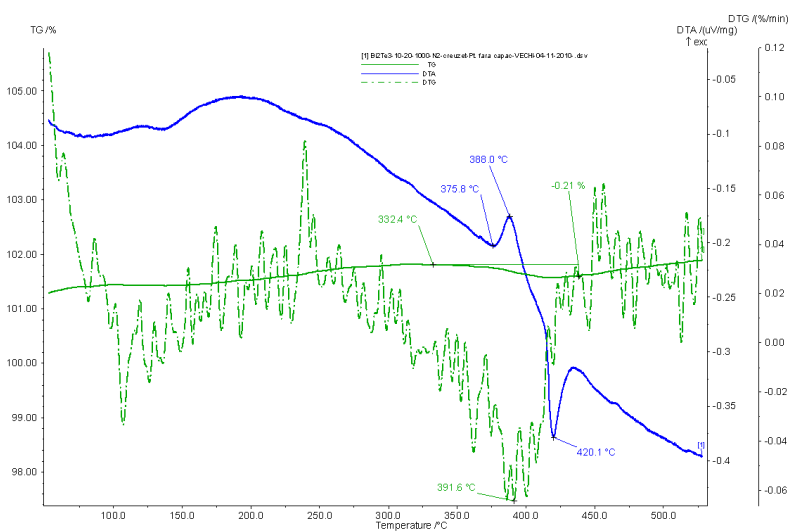


Figura 5.2. – Graficul ATG pentru pulberea **H200°C, 48h** cu liant.

Analiza termogravimetrică prezentată în figura 5.2. evidențiază că eliminarea APV-ului începe de la temperatura de 332°C și este completă la 400°C.

Pe baza analizei furnizate de ATG s-a ales ca tratamentele termice să fie conduse cu viteză redusă (2°C/min). Diagramele timp – temperatură ale tratamentelor termice utilizate sunt prezentate în figura 5.3.

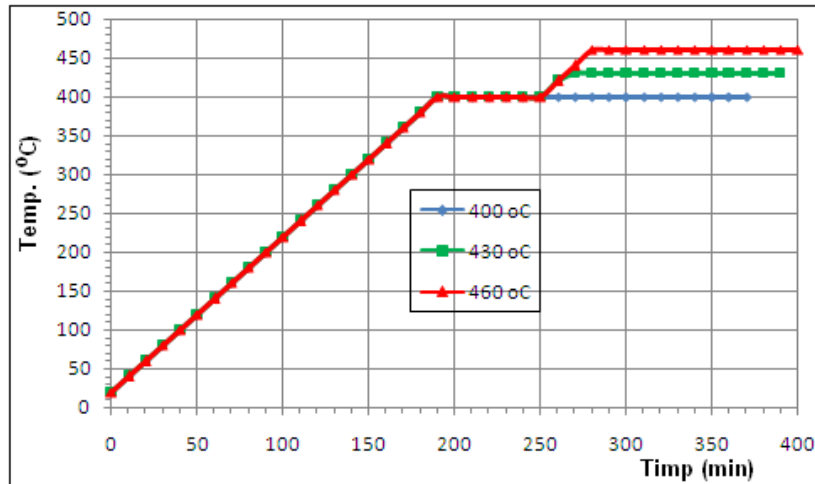


Figura 5.3. Diagramele de tratament termic

Dată fiind sensibilitatea materialelor de Bi_2Te_3 la acțiunea oxigenului atmosferic, tratamentele termice de sinterizare au fost efectuate într-o incintă de oțel refractar, în curent de gaz protector (argon), la un debit 0,4 l/min.

Pentru cunoașterea caracteristicilor de material, pe epruvetele de Bi_2Te_3 rezultate din cele 3 tratamente termice de sinterizare au fost efectuate următoarele determinări de caracteristici de material:

- ✓ **caracteristici fizico-mecanice** (densitate, contracție, pierdere de greutate)

Determinarea densităților, a contracțiilor și a pierderilor de masă în timpul tratamentelor termice de sinterizare s-a efectuat prin măsurători gravimetrice și dimensionale. În acest scop s-au folosit o balanță analitică (KERN ABJ), cu afișaj digital și un șubler cu afișaj digital (SCALA Messe, 2 zecimale).

- ✓ **caracteristici mecanice** (duritate)

Din punct de vedere al caracteristicilor mecanice a fost determinată duritatea Vickers (HV 0,025/15) a materialelor din epruvetele obținute.

Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui microdurimetru cu indenter Vickers (FUTURE Technologies, model FM 700), cu soft aferent pentru achiziția datelor, prin măsurarea și medierea lungimii diagonalelor amprentei lăsate de microprisma aparatului în material. Sarcina de amprentare a fost de 25 kgf, iar durata de aplicare a sarcinii de 15 secunde.

- ✓ **caracteristici structurale** (difractometrie de raze RX)

Determinările caracteristicilor structurale de fază și texturale s-au efectuat prin analize de difracție de raze X, pe epruvetele în formă de paralelipiped din cele **3 loturi** de materiale pulverulente, sinterizate la temperaturile de 400°C, 430°C și 460°C.

Pentru măsurări s-a utilizat un aparat difractometru de raze X Bruker-AXS tip D8 ADVANCE, cu radiație $\text{Cu } \alpha$. Măsurătorile s-au făcut în următoarele condiții de înregistrare: tub de raze X cu

anod de $\text{CuX1,54\text{Å}}$, 40 KV/40mA, filtru K_β de Ni, detector de scintilație și pas 0,04, iar timpul de măsurare pe punct de 2s.

Pentru identificarea fazelor cristaline existente, spectrele de difracție înregistrate pe epruvetele analizate au fost prelucrate cu un soft specializat (EVA) și comparate cu liniile specifice din baza de date ICCD, recunoscută de NIST.

✓ **Caracteristici microstructurale** (*microscopie optică, microscopie electronică*)

Pentru determinarea caracteristicilor microstructurale s-au utilizat metode de microscopie optică și microscopie electronică, prin care s-a vizualizat atât aspectul microstructurii straturilor materialelor obținute cât și distribuția calitativă și cantitativă a fazei granulare și a porilor din textura materialului.

Determinările de caracteristici microstructurale pe esantioanele de Bi_2Te_3 sinterizate, s-au efectuat prin metode de microscopie optică de reflexie cu lumină polarizată efectuată pe un microscop optic tip CARL ZEISS NU-2. În vederea efectuării măsurătorilor cu obiective de $\times 50$, $\times 100$, epruvetele au fost înglobate în rășină epoxi și șlefuite.

Analizarea prin microscopie electronică a materialelor sinterizate a fost realizată cu un microscop electronic FESEM – FIB Auriga, care asigură posibilitatea examinării microstructurale atât prin metoda SEM cât și prin metoda EDAX (spectrometrie dispersivă de energie a razelor X). Cu ajutorul metodei SEM, prin deflectarea electronilor secundari, se poate analiza topografia suprafeței probei analizate, în timp ce prin metoda EDAX, cu ajutorul sondei dispersive de energie, se pot obține informații despre compoziția chimică a probei analizate.

Pentru analizarea prin microscopie electronică probele au fost supuse unui proces special de pregătire prin curățare timp de 6 minute în jet de plasmă, într-un aparat Plasma Cleaner FISCHONE.

✓ **Rezistența electrică**

Pentru determinarea caracteristicilor electrice de rezistivitate și conductivitate ale celor 3 loturi de materiale sinterizate și a variației lor cu temperatura, s-a utilizat un stand de măsurare (figura. 5.4.) format din:

- Etuvă programabilă (Mettler), cu temperatura maximă de lucru 260°C .
- Dispozitiv cu 5 posturi de măsurare, prevăzute cu arc pentru asigurarea unui contact electric ferm.
- Aparat de măsură Keithley Multimeter 617 Programable Electrometer, cu gama de măsură pentru rezistențe de $10^{-1} \dots 2 \times 10^{+11}\Omega$.



Figura 5.4.- Stand de măsurare a variației rezistenței electrice cu temperatura.

Materialele de telurura de bismut sinterizate sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul 5.1. Materiale de Bi_2Te_3 sinterizate

Metoda de sinteza	Material (Bi_2Te_3)
<i>Metoda hidrotermala</i>	H140°C (H1)
	H200°C (H2)
	H200°C, 2h (H3)
	H200°C, pH9 (H4)
	H200°C, 48h (H5)
	AgH200°C (H6)
	AgH200°C (H7)
	SbH200°C (H8)
	SeH200°C (H9)
<i>Metoda solvotermala</i>	SET200°C (S1)
	SAA200°C (S2)
	AgS200°C (S3)
	SbS200°C (S4)
	SnS200°C (S5)
<i>Metoda hidrotermala asistata ultrasonic</i>	US200°C (US1)
	US220°C (US2)
	US240°C (US3)
	US260°C (US4)

Măsurătorile s-au efectuat în domeniul de temperatură pornind de la temperatura ambiantă (21°C) până la temperatura de 250°C. Pentru a evita efectele negative ale temperaturii ridicate asupra conductorilor electrici s-au folosit conductori cu izolație din teflon.

S-au efectuat determinări ale rezistenței electrice și ale variației ei cu temperatura, pe eșantioane din toate cele 3 loturi de materiale pulverulente testate.

Măsurătorile s-au efectuat folosind ca suprafețe de contact suprafețele epruvetei corespunzătoare direcției de presare. De asemenea, doar pentru temperatura mediului ambiant, s-au efectuat măsurători de rezistență electrică și în direcția perpendiculară pe direcția de presare.

Din valorile de rezistență măsurate, atât la temperatura mediului ambiant cât și la diferite temperaturi, și din dimensiunile epruvetelor, au fost calculate valorile de rezistivitate și conductivitate electrică specifică fiecărui material testat și s-au trasat curbele de variație ale acestor caracteristici cu temperatura.

5.2. Caracteristici fizico-mecanice ale materialelor de Bi₂Te₃ nedopate și dopate sinterizate

Măsurătorile efectuate pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice ale materialelor sinterizate (densitate, contracție, pierdere de greutate) efectuate, sunt prezentate în *tabelul următor*:

Tabelul 5.2. Proprietățile fizico-mecanice ale materialelor sinterizate

Temp. (°C)	Proba	G (g)	ρ (g/cm³)	ΔL	ΔI	ΔH	ΔG
400	H1	0.1660	5.6766	-2.92%	-1.12%	20.56%	-4.86%
	H3	0.1655	5.8059	-2.91%	-1.98%	16.16%	-4.61%
	H9	0.3719	5.4849	-2.92%	-2.54%	0.00%	-3.74%
430	H4	0.2235	5.6865	-2.81%	-1.70%	6.50%	-4.15%
	H5	0.2383	5.7372	-2.59%	-1.42%	10.95%	-3.70%
460	H6	0.2493	5.5261	-2.70%	-1.13%	11.41%	8.01%
	H7	0.1986	4.9503	1.08%	1.13%	9.42%	19.50%
	H8	0.2310	5.5763	-2.70%	-2.83%	1.64%	-1.40%
	H2	0.3854	5.4402	-2.81%	-1.97%	-1.48%	-2.20%
430	S1	0.4932	5.6496	0.86%	0.57%	2.86%	-0.90%
460	S2	0.6858	5.4913	1.84%	2.56%	2.20%	1.93%

Astfel, s-a constatat că majoritatea probelor sinterizate, indiferent de temperatura de sinterizare, au prezentat pe suprafețele corespunzătoare direcției de presare un strat superficial cu aspect de luciu metalic. Acest strat nu a fost observat pe suprafețele perpendiculare pe direcția de presare, care au rămas de culoare închisă, la fel ca și aspectul fracturii în corpul probelor.

5.2.1. Analiză structurală de difracție de raze X

Datele obținute privind studiile de analiză structurală de difracție de raze X, pentru compozițiile de materiale sintetizate sunt prezentate în diagramele din figurile 5.5-5.10.

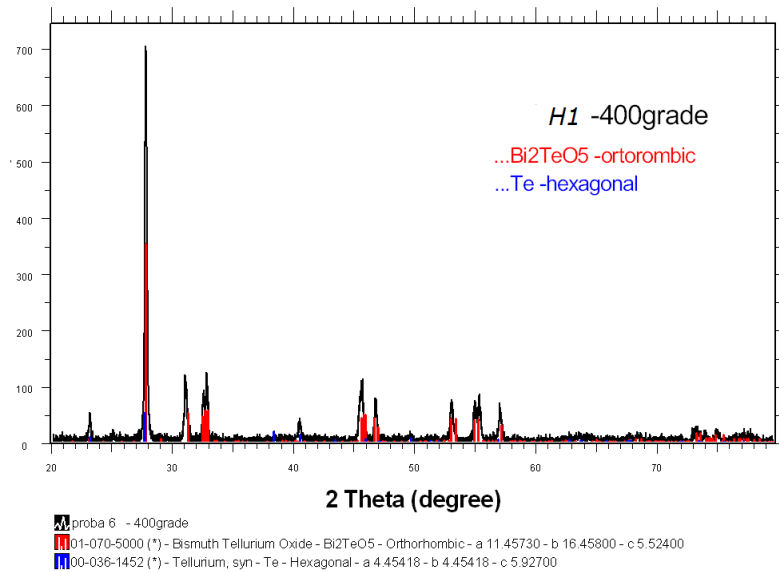


Figura 5.5. – Difractograma de raze X pentru proba H1, sinterizata la temperatura de 400°C.

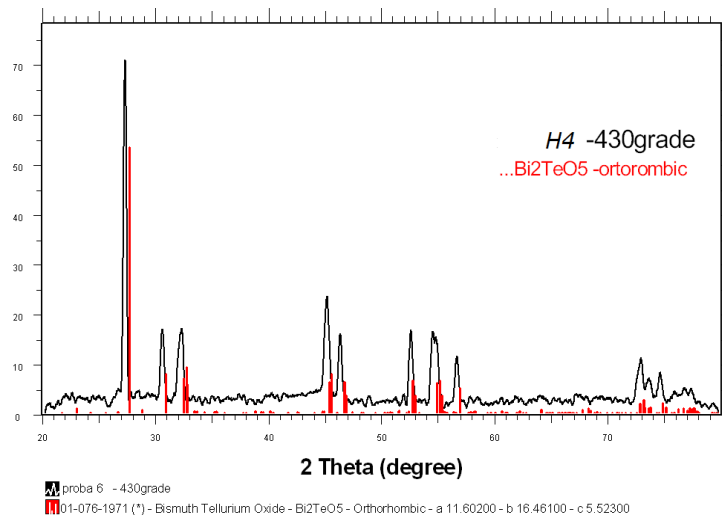


Figura 5.6. – Difractograma de raze X pentru proba H4, sinterizata la temperatura de 430°C.

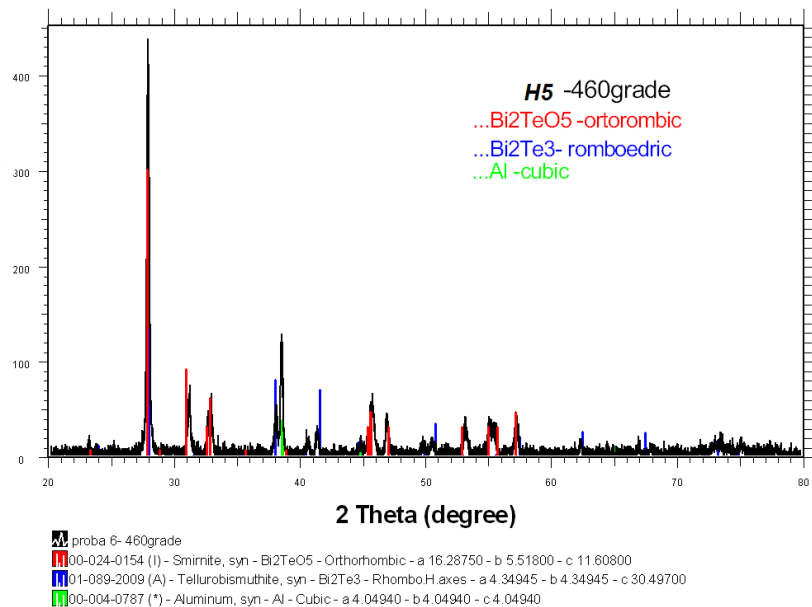


Figura 5.7.- Difractograma de raze X pentru proba H5, sinterizata la temperatura de 460 °C.

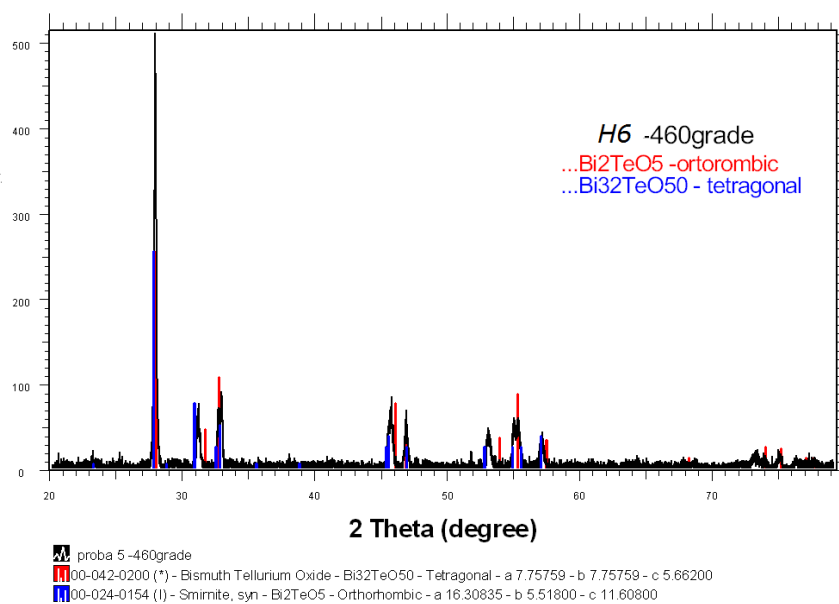


Figura 5.8. – Difractograma de raze X pentru proba H6, sinterizata la temperatura de 460°C.

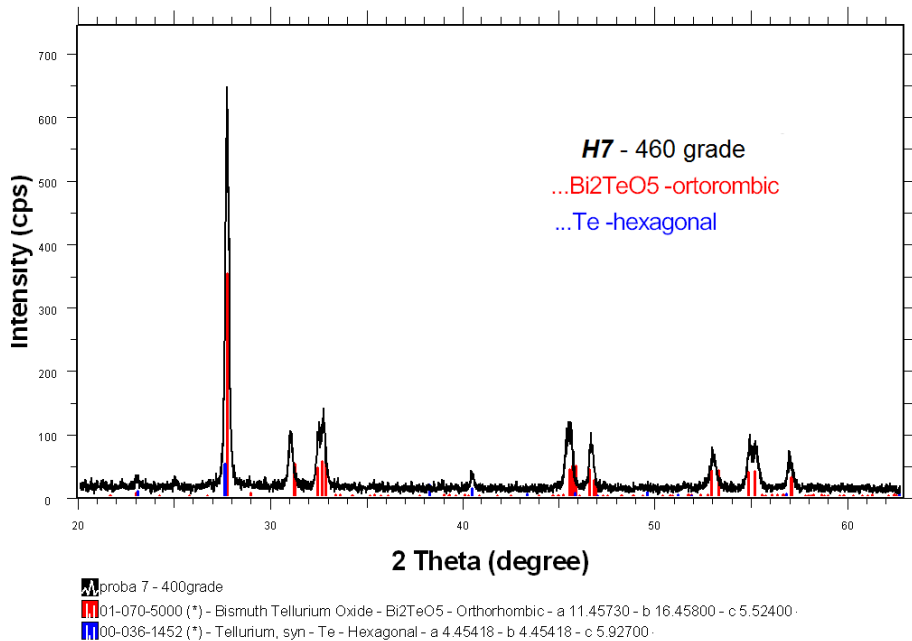


Figura 5.9.- Difractograma de raze X pentru proba H7, sinterizata la temperatura de 460°C.

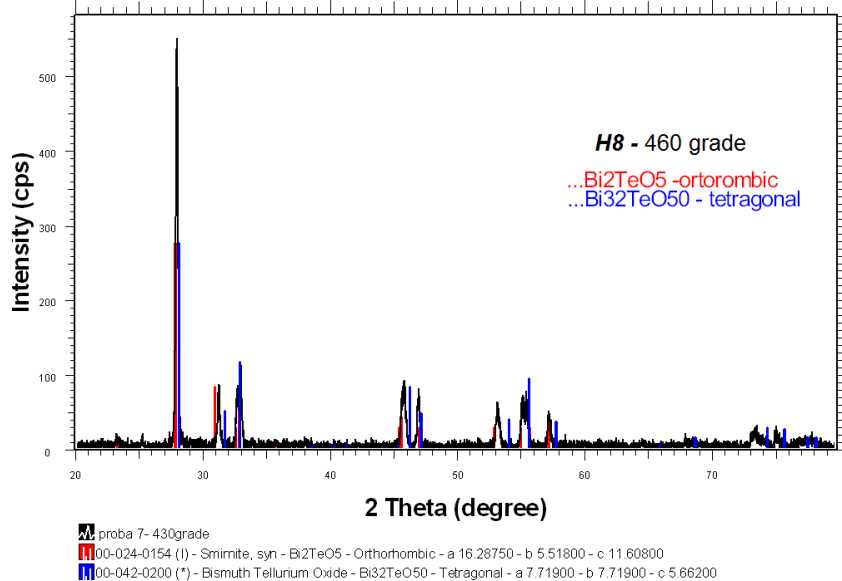


Figura 5.10.- Difractograma de raze X pentru proba H8, sinterizata la temperatura de 460°C.

Difractogramele de raze X prezentate în figurile 5.5.-5.10. ale materialelor de Bi_2Te_3 nanostructurate sinterizate la temperaturile de 400°C, 430°C și 460°C evidențiază formarea în toate cazurile de Bi_2TeO_5 ortorombic.

La temperatura inferioară de sinterizare (400°C), pentru toate materialele, se constată existența telurului hexagonal încă nereacționat.

Abia la temperatura superioară de sinterizare (460°C) își face apariția și faza de interes, și anume a telururii de bismut romboedric.

Cu ajutorul formulei Debye-Scherrer s-au calculat dimensiunile medii ale cristalitelor fazei predominante (Bi_2TeO_5 ortorombic), pentru peak-ul corespunzător planului (101). Valorile acestora sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 5.3. Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru materialele sintetizate prin metoda hidrotermala

Proba	Faza cristalografică predominantă	Planul cristalografic (h,k,l)	Dimensiunea medie de cristalit D (nm)
H1 la 400°C	Bi_2TeO_5 ortorombic	(2,3,1)	44.26
H4 la 430°C	Bi_2TeO_5 ortorombic	(2,3,1)	40.53
H5 la 430°C	Bi_2TeO_5 ortorombic	(2,3,1)	25.47
H6 la 460°C	Bi_2TeO_5 ortorombic	(2,3,1)	41.14
H7 la 460°C	Bi_2TeO_5 ortorombic	(2,3,1)	36.38
H8 la 460°C	Bi_2TeO_5 ortorombic	(2,3,1)	41.99

Caracteristicile structurale (difracție de raze X) pentru telurura de bismut sintetizată prin metoda hidrotermala asistată ultrasonic și sinterizată la temperatura de 400°C și 420°C sunt prezentate în diagramele din figurile 5.11.-5.13.

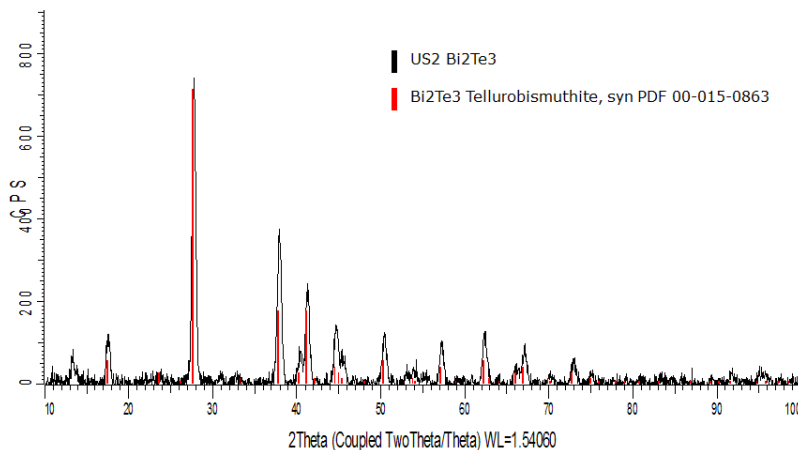


Figura 5.11. –Difractograma de raze X pentru **US2**, sinterizată la temperatura de 400°C .

Difractograma de raze X pentru materialul de US2 - Bi₂Te₃ nanostructurat sinterizat la temperaturile de 400°C și 420°C evidențiază formarea de Bi₂Te₃ romboedric.

La temperatura inferioară de sinterizare (400°C) se constată existența Te hexagonal încă nereacționat.

Cu ajutorul formulei Debye-Scherrer s-au calculat dimensiunile medii ale cristalitelor fazei predominante (Bi₂Te₃ romboedric), pentru peak-ul corespunzător planului (110). Valorile acestora sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 5.4. Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru US2

Proba	Faza cristalografică predominantă	Planul cristalografic (h,k,l)	Dimensiunea medie de cristalit D (nm)
US2 la 400°C	Bi ₂ Te ₃ , romboedric cu axe hexagonale	(1,1,0)	19,24
		(1,0,10)	

Datele obținute privind studiile de analiză structurală de difracție de raze X, pentru compoziția de material US3 și US4 sinterizat la temperatura de 400°C și 420°C sunt prezentate în diagramele din figurile 5.12. și 5.13.

Din rezultatele obținute se poate observa ca la temperaturile de 400°C și 420°C evidențiază formarea în toate cazurile de Bi₂Te₃ romboedric în amestec cu Bi₂Te₃ hexagonal.

La temperatura inferioară de sinterizare (400°C), se constată existența Te hexagonal încă nereacționat.

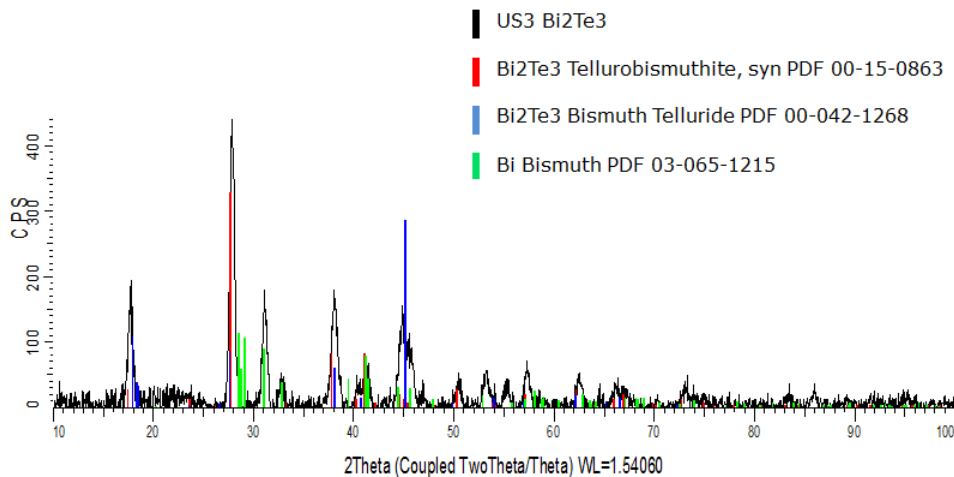


Figura .5.12. –Difractograma de raze X pentru **US3**, sinterizata la temperatura de 400°C.

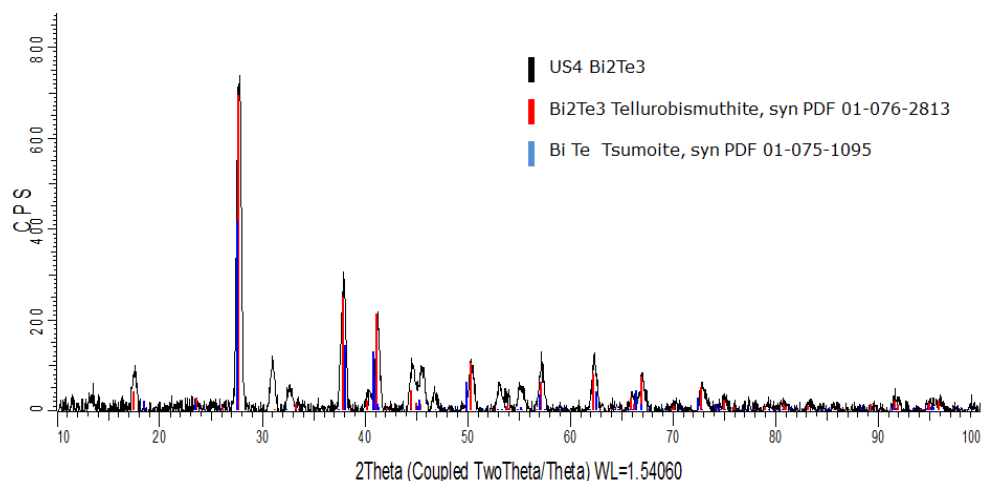


Figura 5.13. –Difractograma de raze X pentru **US4**, sinterizata la temperatura de 420°C.

Cu ajutorul formulei Debye-Scherrer s-au calculat dimensiunile medii ale cristalitelor fazei predominante (Bi_2Te_3 romboedric), pentru peak-ul corespunzător planului (110). Valorile acestora sunt prezentate în tabelul 5.5.

Tabelul 5.5. Dimensiunile medii ale cristalitelor

Proba	Faza cristalografică predominantă	Planul cristalografic (h,k,l)	Parametrii celulei elementare		Dimensiunea medie de cristalit D (nm)
			a (Å)	c (Å)	
US3 - 400°C	Bi_2Te_3 , Romboedric cu axe hexagonale	(1,1,0)	3,5816	38,5092	17,14
		(1,0,10)			
	Bi_2Te_3 Hexagonal	(1,1,0)	3,6170	28,5112	19,07
		(0,1,8)			
US4 - 420°C	Bi_2Te_3 , Romboedric cu axe hexagonale	(1,1,0)	3,5608	38,5756	16,68
		(1,0,10)			

5.2.2. Analiză microstructurală a materialelor de Bi_2Te_3 sinterizate

Pentru a evidenția morfologia suprafeței, materialele de telurura de bismut sinterizate la diferite temperaturi, au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj.

În figurile 5.14. – 5.18. sunt prezentate imaginile obținute în urma analizării prin microscopie electronică de baleiaj a epruvetelor de telurura de bismut sinterizate la temperaturile de 400°C, 430°C și 460°C.

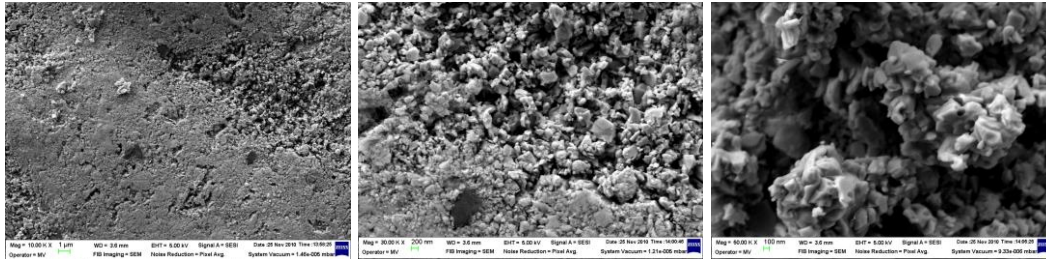


Figura 5.14. Morfologia suprafeții pentru H1 – Bi_2Te_3 ; magnificația 10K, 30K și 50K.

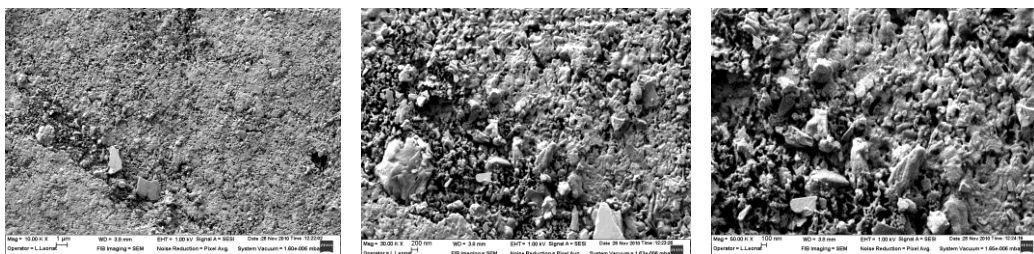


Figura 5.15. Morfologia suprafeții pentru H4 – Bi_2Te_3 ; magnificația 10K, 30K și 50K

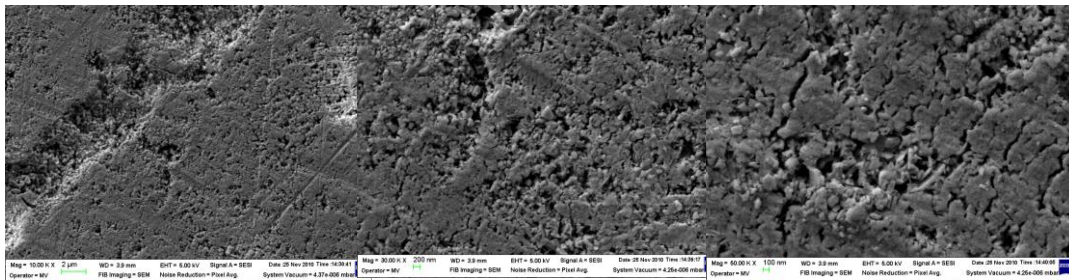


Figura 5.16. Morfologia suprafeții pentru H5 – Bi_2Te_3 ; magnificația 10K, 30K și 50K

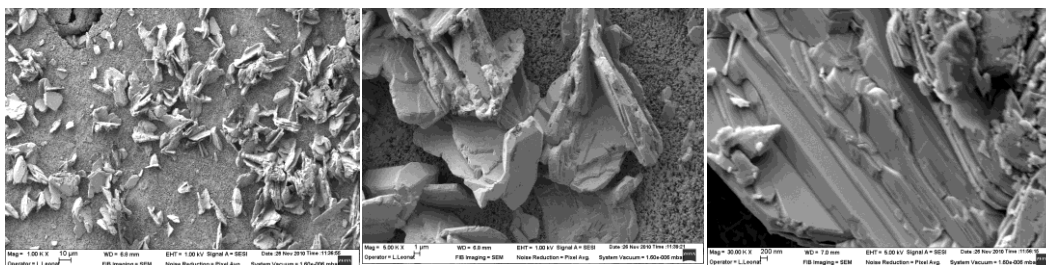


Figura 5.17. Morfologia suprafeții pentru H6 – Bi_2Te_3 ; magnificația 10K, 30K și 50K

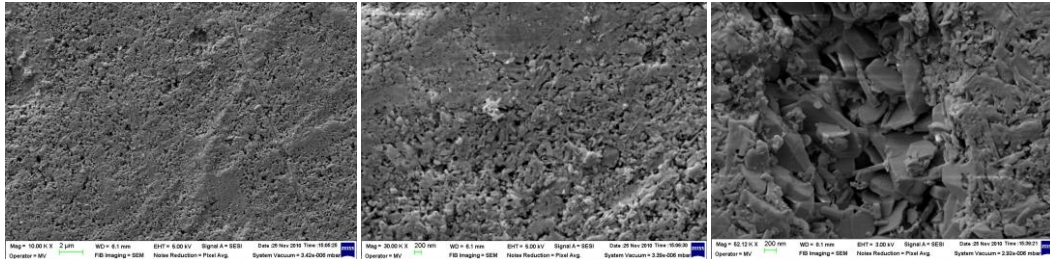


Figura 5.18. Morfologia suprafeții pentru H7 – Bi_2Te_3 ; magnificația 10K, 30K și 50K

Din imaginile de microscopie electronica la diferite magnificatii, prezentate in figurile de mai sus, pentru telurura de bismut sintetizata prin metoda hidrotermala si sinterizata la diferite temperaturi, reiese ca epruvetele rezultate sunt destul de compacte, in special pentru Bi_2Te_3 sintetizat la temperatura de 200°C , timp de 48 h (H5), si sinterizata la temperatura de 430°C .

Pentru materialele de telurura de bismur sintetizate prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic si sinterizate la diferite temperaturi, imaginile de microscopie electronica sunt prezentate in figurile urmatoare:

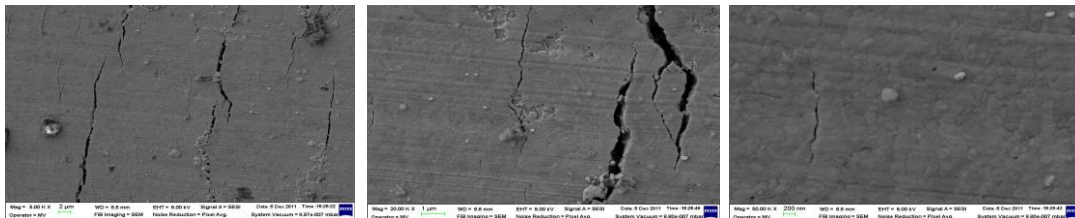


Figura 5.19. – Morfologia suprafeții pentru proba US1, magnificația 5K, 20K și 50K.

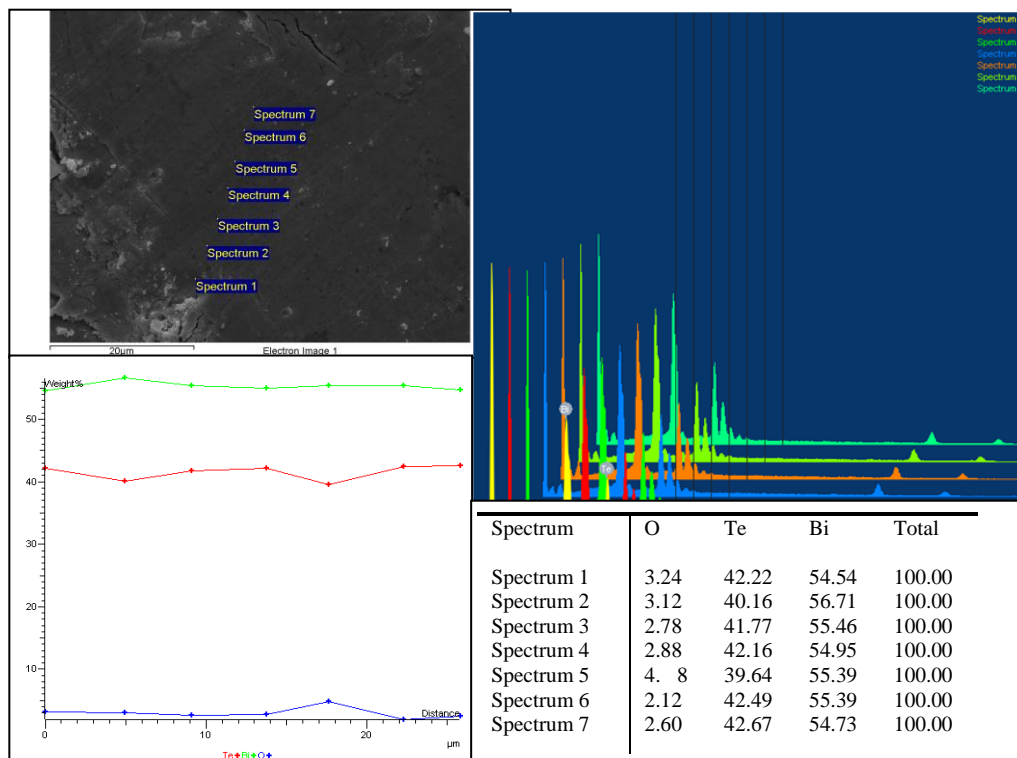


Figura 5.20. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US1, tratament termic la 400°C/3h

Imaginile de microscopie electronică pentru proba US1 sinterizată la temperatura de 400°C, ilustrează o structură cu porozitate accentuată și cu un aspect mult mai compact, cu fisuri în structură. Cristalitele, deși bine conturate, au dimensiuni reduse (dimensiunea medie de cristalit - circa 19 nm) și relativ neuniforme. Analiza elementală a materialului a evidențiat puritatea acestuia, fiind prezente doar elementele O, Te și Bi.

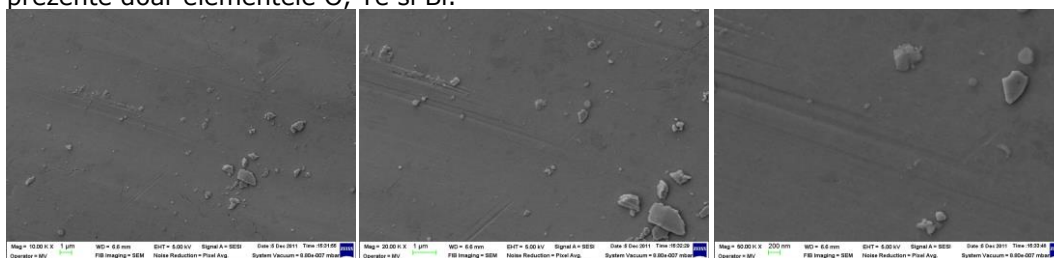


Figura 5.21. – Morfologia suprafeței pentru proba US2, magnificația 10K, 20K și 50K.

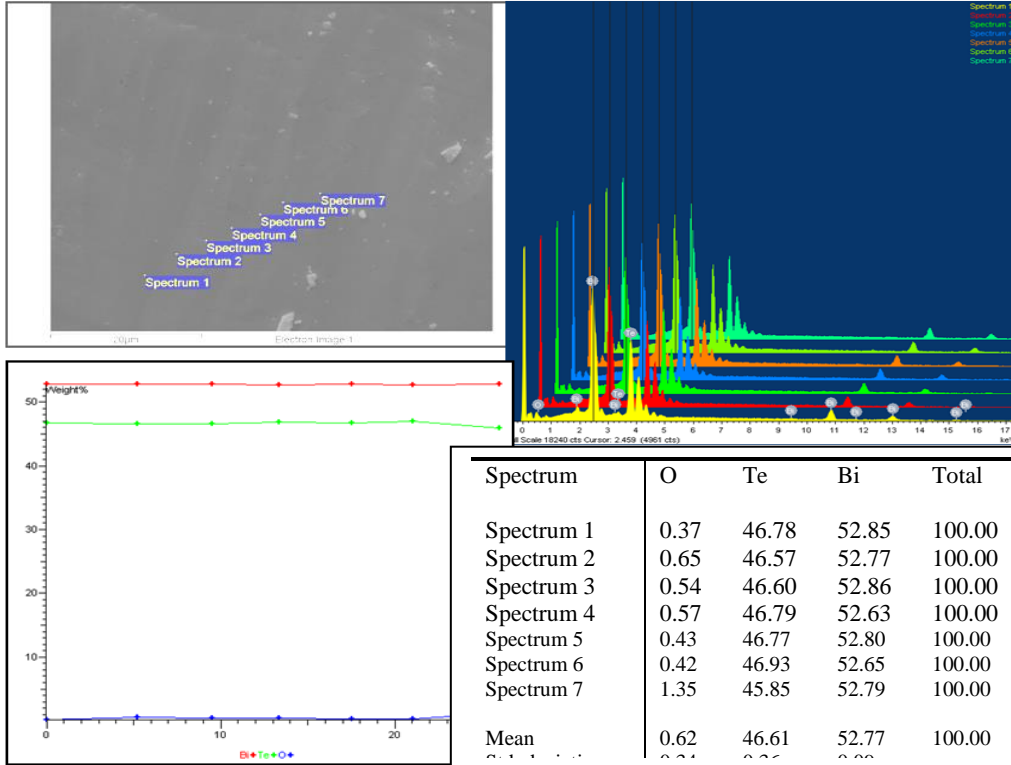


Figura 5.22. Morfologia suprafeții și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US2, tratament termic la 400°C/3h

Din figura 5.22. se ilustrează o structură cu porozitate redusă și cu un aspect mult mai compact, fără fisuri în structură. Cristalitele au dimensiuni reduse și relativ uniforme.

Din rezultatele analizei elementare reiese că acestea sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin difracție de raze X, astfel că, în toate probele analizate, elementele principale prezente sunt Bi, Te și O.

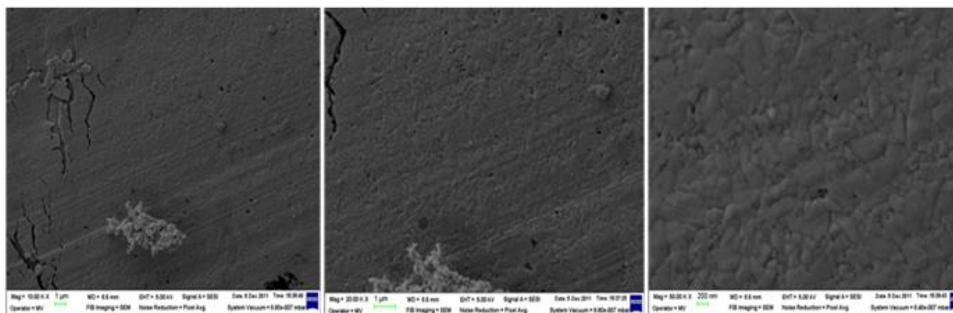


Figura 5.23. – Morfologia suprafeții pentru proba US3, magnificația 10K, 20K și 50K

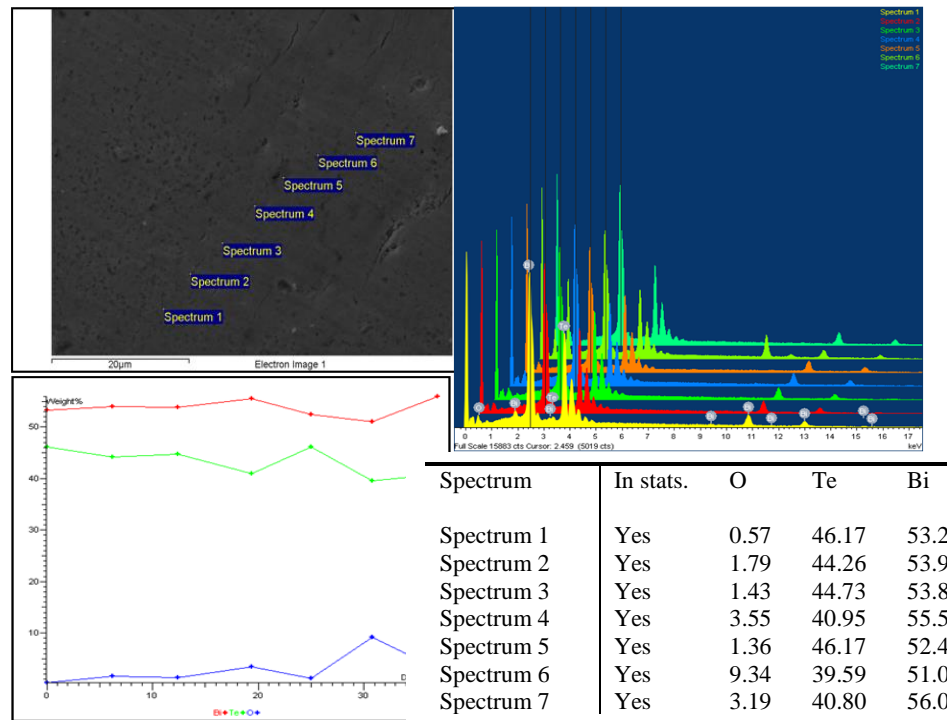


Figura 5.24. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US3, tratament termic la 400°C/3h

Imaginile de microscopie electronică ilustrează o structură cu porozitate redusă, a cărei pondere în masa sinterizatului scade cu temperatura de sinterizare, și cu cristalite a căror dimensiune și grad de împachetare crește cu temperatura de sinterizare.

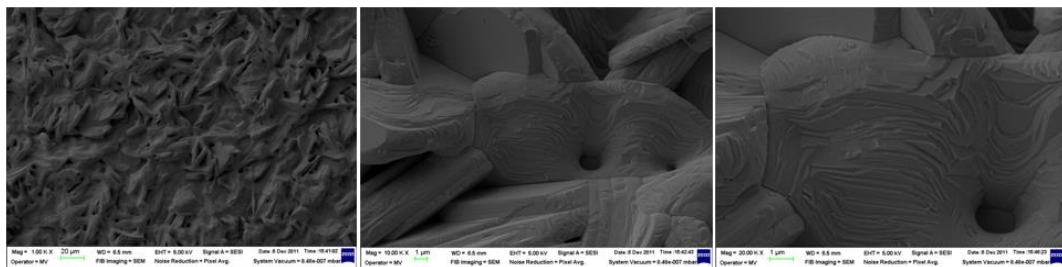


Figura 5.25. Morfologia suprafeței pentru proba US4, mărirea 1K, 10K și 20K.

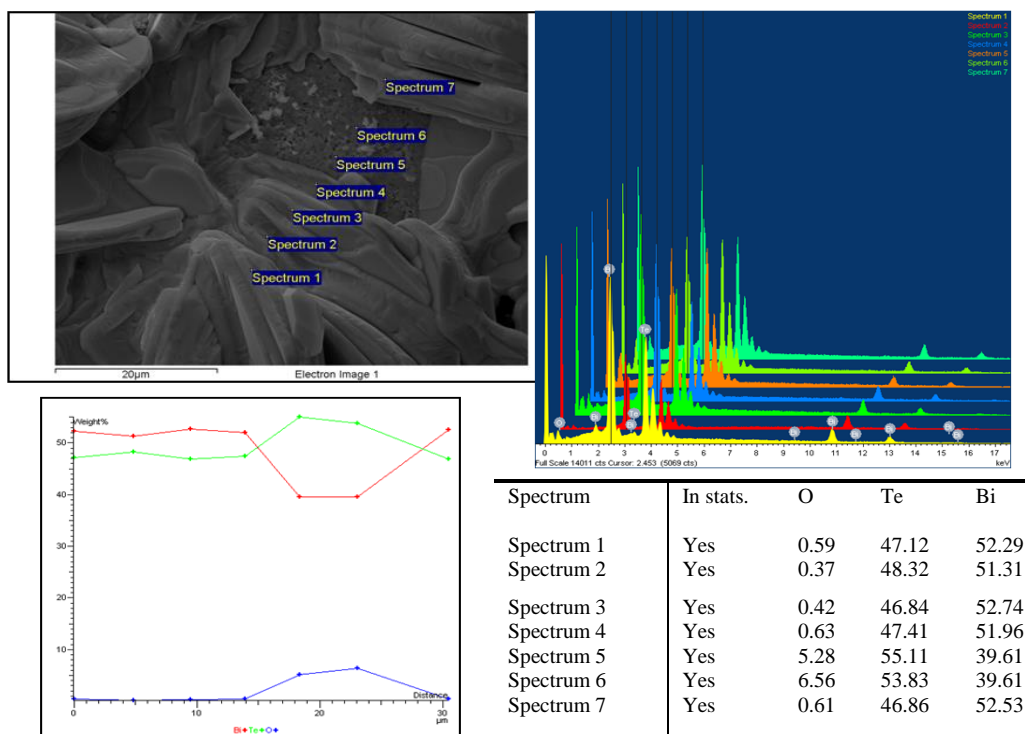


Figura 5.26. Morfologia suprafeței și spectru EDX în diferite puncte pentru proba US4, tratament termic la 400°C/3h

Rezultate analizei calitative sunt în concordanță cu rezultatele de difracție de raze X, arătând că, în toate probele analizate, elementele principale prezente sunt Bi, Te și O.

5.2.3. Caracteristici electrice

Pentru determinarea caracteristicilor **electrice de rezistivitate și conductivitate** materialelor sinterizate și a variației lor atât cu temperatura, cât și cu curentul, s-a utilizat un stand de măsurare, prezentat în **figura 5.4.**, format din:

- etuvă programabilă (Mettler), cu temperatura maximă de lucru 260°C ;
- dispozitiv cu 5 posturi de măsurare, prevăzute cu arc pentru asigurarea unui contact electric ferm;
- aparat de măsură Keythley Multimeter 617 Programable Electrometer, cu gama de măsură de $10^{-1} \dots 2 \times 10^{+11} \Omega$ pentru rezistențe și de $10^{-5} \dots 10^2 \text{ V}$ pentru tensiuni;
- aparat de măsură Keythley 182 Sensitive Digital Voltmeter (nanovoltmetru) cu gama de măsură de $10^{-8} \dots 3 \times 10^1 \text{ V}$;
- reostat de măsură $0 \dots 127,68 \text{ k}\Omega$;
- rezistor de sarcină ($1,891 \Omega$) pentru citirea curentului ce trace prin probă;
- sursă de curent continuu 12 V , 18 Ah .



Figura 5.27. Stand de măsurare a variației rezistenței electrice cu temperatura

Eșantioanele au fost montate, în etuvă, într-un dispozitiv cu 5 posturi de măsurare. Măsurătorile s-au efectuat în domeniul de temperatură de la temperatura ambiantă (21°C) până la temperatura de 250°C . Pentru a evita efectele negative ale temperaturii ridicate asupra conductorilor electrice s-au folosit conductori cu izolație din teflon.

De asemenea, s-au efectuat determinări ale rezistenței electrice și a variației ei cu curentul ce traversează proba, la temperatura ambiantă, pe eșantioanele de materiale pulverulente testate. Curenții de măsură au fost: $0,2$, $0,4$, $0,6$, $0,8$, $1,0$, $1,2$, $1,4$, $1,6$, $1,8$ și $2,0 \text{ A}$. Măsurătorile s-au efectuat folosind ca suprafețe de contact suprafețele epruvetei corespunzătoare direcției de presare. De asemenea, s-au efectuat măsurători de rezistență electrică și în direcția perpendiculară pe direcția de presare, doar pentru temperatura mediului ambiant.

Pentru determinarea variației cu temperatura au fost efectuate măsurători la 50 , 100 , 150 , 200 și 250°C , cu curenți de măsură de $0,2$, $1,0$, și $1,8 \text{ A}$.

Din valorile de rezistență măsurate, atât la temperatura mediului ambiant, cât și la diferite temperaturi, și din dimensiunile epruvetelor, au fost calculate valorile de rezistivitate

și conductivitate electrică specifică fiecărui material testat și s-au trasat curbele de variație ale acestor caracteristici cu temperatura și cu curentul ce trece prin probă.

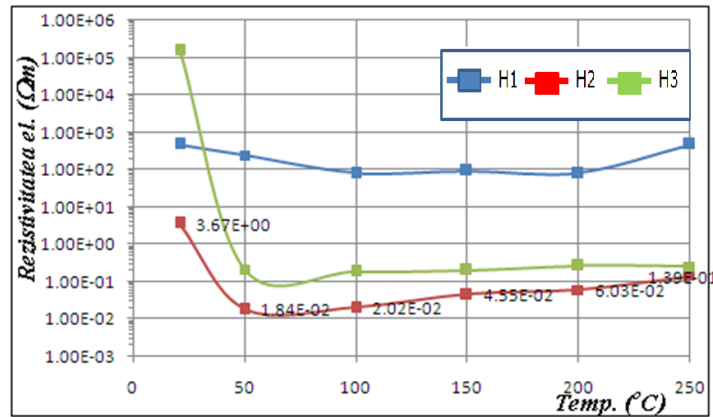


Figura 5.28. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru materialele sinterizate la 400°C/3h

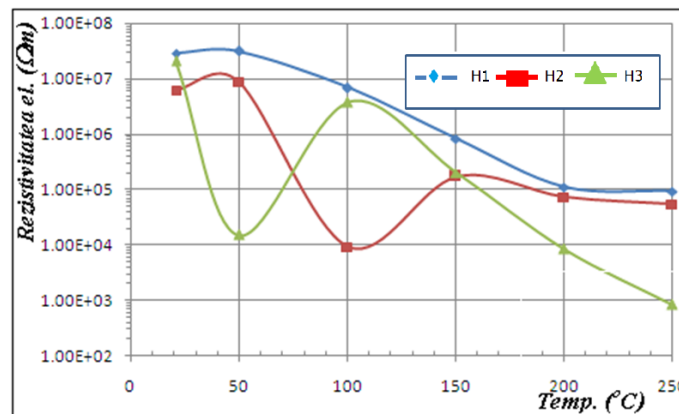


Figura 5.29. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru materialele sinterizate la 430°C/2h

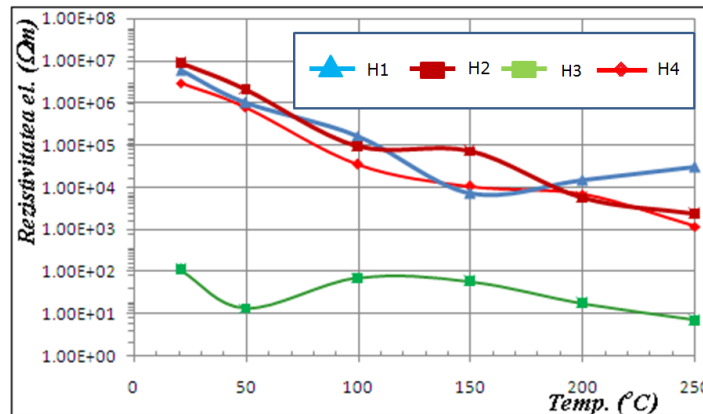


Figura 5.30. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru materialele sinterizate la 460°C/2h

Din graficele prezentate (Figura 5.31.) se poate observa ca cele mai mici valori de rezistivitate electrică, și deci, cele mai ridicate valori ale conductivității electrice s-au înregistrat pentru materialele H2 și H3 sinterizate la temperatura de 400°C.

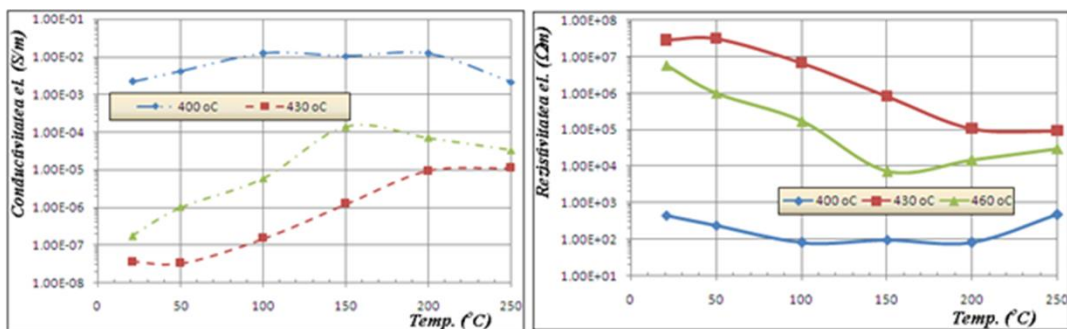


Figura 5.31. Variația rezistivității și a conductivității electrice cu temperatura funcție de temperatura de sinterizare pentru H1

În figurile 5.32. și 5.33. sunt prezentate variațiile rezistivității epruvetelor obținute din materiale sintetizate prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic (US2, US3), în domeniul de temperatură 20 – 250°C, pentru tratamentele de sinterizare la temperaturile de 400°C, 430°C și respectiv 460°C.

În urma rezultatelor obținute se poate constata că:

- indiferent de metoda prin care au fost obținute materialele testate, rezistivitățile electrice ale acestor materiale au valori destul de ridicate;
- indiferent de material, valorile de rezistivitate electrică obținute pe probele sinterizate la 400 °C sunt mai reduse decât cele obținute pe probele sinterizate la 430 °C și respectiv 460 °C.

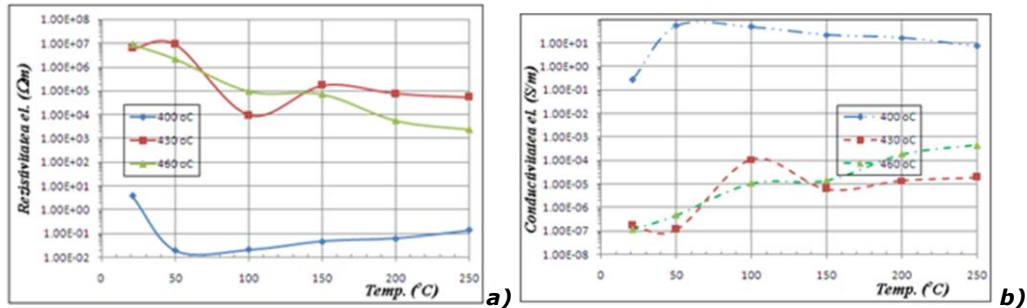


Figura 5.32. Variația rezistivității (a) și a conductivității electrice (b) cu temperatura funcție de temperatura de sinterizare pentru US2

În urma analizei rezultatelor obținute, se poate constata că cea mai mică rezistivitate s-a înregistrat pentru probele sinterizate la temperatura 400 °C, în timp ce pentru tratamentele termice de la 430 °C și 460 °C se înregistrează cea mai mare rezistivitate electrică (10⁷ Ωm), cu variație descendentă de 3 – 4 ordine de mărime odată cu creșterea temperaturii.

Rezistivitatea probelor sinterizate la 400 °C scade cu aproape 3 ordine de mărime până la 50 °C, iar peste această temperatură crește numai cu un ordin de mărime până la 250 °C, în timp ce probele sinterizate la 400 °C sunt relativ constante (aproximativ 10² Ωm) până la 200 °C, după care au o mică tendință de creștere.

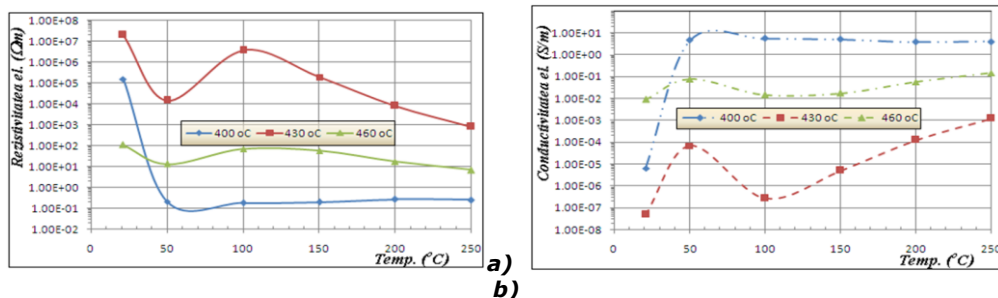


Figura 5.33. Variația rezistivității (a) și a conductivității electrice (b) cu temperatura funcție de temperatura de sinterizare pentru US3

În mod corespunzător, cea mai ridicată conductivitate electrică (10⁻² S/m) o regăsim pentru probele sinterizate la 400 °C.

La materialul US3 (figura 5.33.), în timp ce tratamentele de la 430 °C și 460 °C conduc la o rezistivitate foarte mare (în jur de 10⁷ Ωm) a epruvetelor, cu o scădere de 2 – 3 ordine de mărime în intervalul de temperatură studiat, probele sinterizate la temperatura de 400 °C scad de la 10¹ Ωm la 20 °C până la 10⁻² Ωm la 50 °C, ca apoi să evolueze ușor ascendent până la 10 Ωm la 250 °C. Conductivitatea acestor epruvete atinge nivelul de 10² S/m la 250 °C.

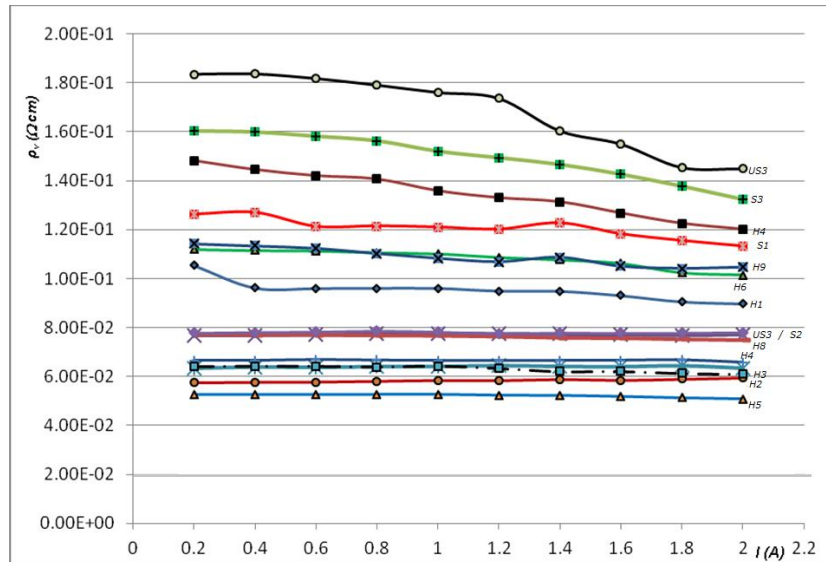


Figura 5.34. Variația rezistivității probelor sinterizate, cu curentul injectat la temperatura de 400 °C

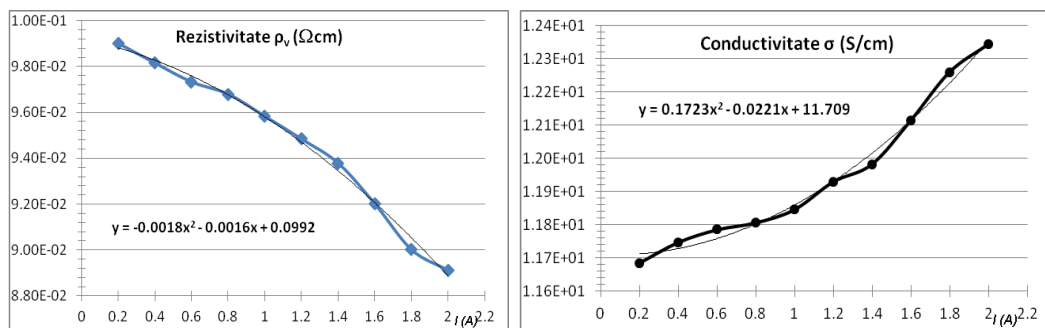


Figura 5.35. – Variația rezistivității și conductivității medii cu curentul injectat (400 °C)

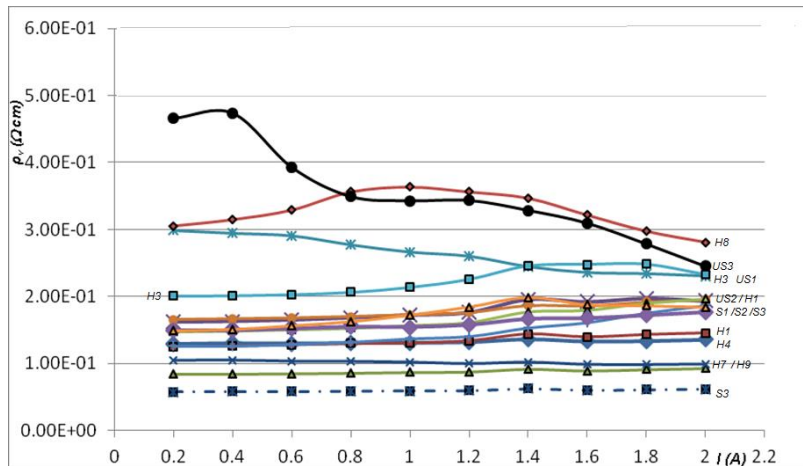


Figura 5.36. Variația rezistivității probelor individuale, cu curentul injectat (420 °C)

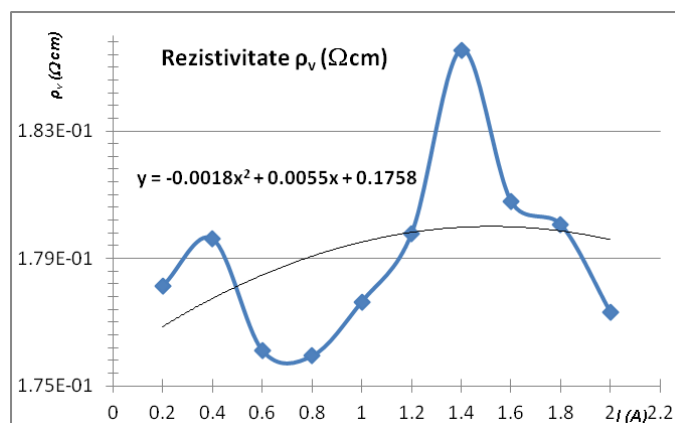


Figura 5.37.– Variația rezistivității medii cu curentul injectat (420 °C)

În urma analizei măsurătorilor electrice se pot constata următoarele:

- ✓ valorile de rezistivitate electrică obținute pe probele sinterizate la 400 °C sunt mai reduse decât cele obținute pe probele sinterizate la 420 °C;
- ✓ cele mai ridicate valori ale conductivității electrice s-au înregistrat pentru probele sinterizate la 400 °C;
- ✓ indiferent de temperatura de sinterizare, valorile de rezistivitate scad cu temperatura;
- ✓ indiferent de temperatura de sinterizare, valorile de rezistivitate, respectiv conductivitate electrică sunt foarte apropiate și au variații asemănătoare.

În cazul materialelor de telură de bismut sinterizate prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic și sinterizate la diferite temperaturi s-a determinat influența

temperaturii asupra valorii rezistivității. Pentru aceasta au fost efectuate măsurători la 50, 100, 150, 200 și 250 °C, cu curenți de măsură de 0,2, 1,0, și 1,8 A, pe epruvete din materialele sinterizate la 400 °C, respectiv 420 °C.

În figurile 5.38. și 5.39. sunt ilustrate variațiile rezistivității și ale conductivității epruvetelor US2 și US3, în domeniul de temperatură 20 – 250 °C, pentru tratamentele de sinterizare la temperaturile de 400 °C și 420 °C, la 3 valori diferite ale curentului injectat în probă (0,2, 1,0 și 1,8 A).

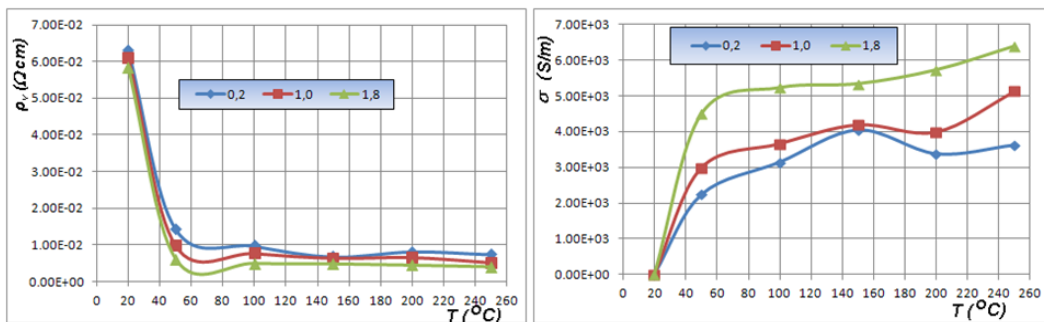


Figura 5.38. – Variația rezistivității și conductivității electrice cu temperatura și curentul injectat, pentru **US2** sinterizate la temperatura de 400 °C/3h.

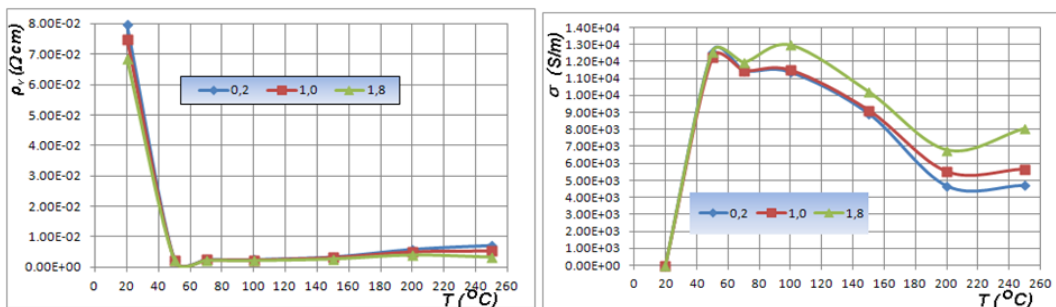


Figura 5.39. – Variația rezistivității și a conductivității electrice cu temperatura și curentul injectat, pentru **US3** sinterizate la temperatura de 420 °C/3h.

Astfel, se poate concluziona ca rezistivitatea probelor sinterizate la 400 °C scade cu aproape 3 ordine de mărime până la 50 °C, iar peste această temperatură crește numai cu mai puțin de un ordin de mărime până la 250 °C. De asemenea, se poate observa că valoarea conductivității electrice crește semnificativ cu curentul injectat.

5.2.4. Conductivitatea termică

Capacitatea calorică a plăcuței de cupru care încălzește unul din capetele probei se calculează cunoscând căldura specifică a cuprului, $c=385 \text{ J/Kg.K}$, și masa plăcuței de cupru, $M=2.502 \text{ g}$, astfel încât, capacitatea calorică va fi:

$$C = 2.502 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot 385 \text{ J / KgK} = 0.963 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

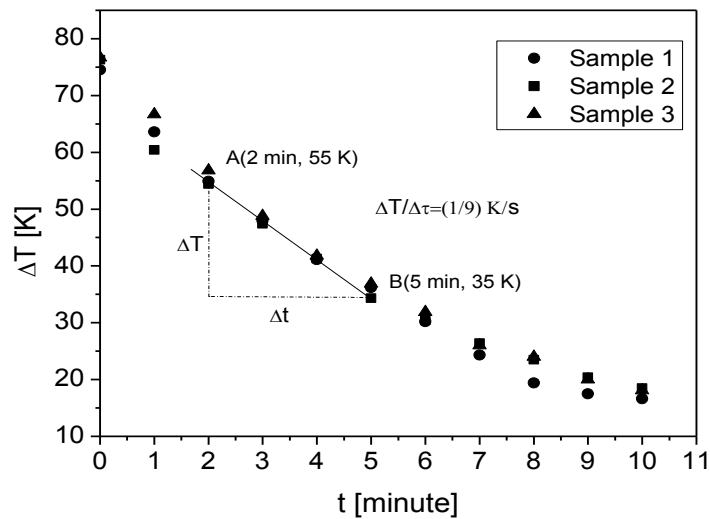


Figura 5.40. Dependența de timp a variației de temperatură

Din figura 5.40. se constată o bună suprapunere a punctelor experimentale pentru toate probele investigate. Ca urmare, în porțiunea relativ liniară a curbei, se duce o tangentă, panta acestei drepte tangente putând fi considerată cu bună aproximație aceeași, pentru toate probele, iar valoarea ei fiind:

$$panta = \frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{(35 - 55)K}{(300 - 120)s} = -\frac{1}{9} \frac{K}{s} = -0.111 \frac{K}{s}$$

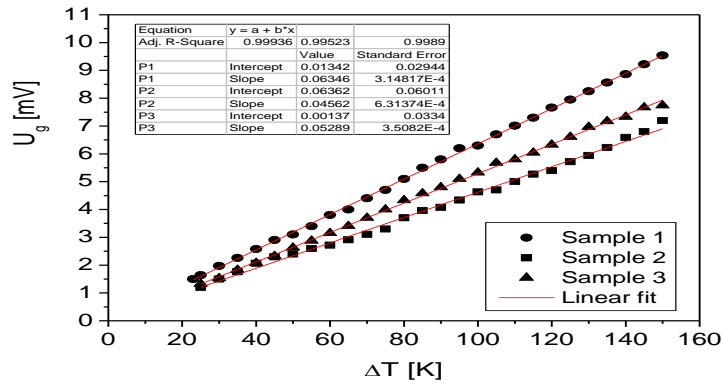
Valoarea mică a conductibilității termice a probelor testate, arată că aceste probe pot fi considerate într-o primă fază ca materiale termoelectrice performante ce pot fi utilizate în aplicații de conversie a energiei termice în energie electrică.

Măsurătorile pentru determinarea **coeficientului Seebeck** au fost efectuate pe trei eșantioane Bi_2Te_3 ale căror caracteristici sunt redată în tabelul următor :

Tabelul 5.6. Caracteristici pentru determinarea coeficientului Seebeck

Proba	L (mm)	l (mm)	H (mm)	Volum (cm ³)	Masa (g)	Densitate (g/cm ³)
S1	5.85	2.90	4.03	0.0684	0.3094	4.5254
S2	5.78	2.91	4.18	0.0703	0.3339	4.7492
S3	5.63	2.82	4.12	0.0654	0.3234	4.9441

În figura 5.41. sunt prezentate dependențele experimentale ale tensiunii în gol $U_g(\Delta T)$, pentru probele investigate.

**Figura 5.41.** Tensiunea în gol în funcție de diferența de temperatură pentru probele investigate

Din figura 5.41. se observă că dependența experimentală, $U_g(\Delta T)$ este liniară pentru toate probele. Din fitarea punctelor experimentale cu o dreaptă de forma $y = a + bx$, și rezultă următorii coeficienți Seebeck:

$$S_1 = 63,46 \frac{\mu V}{K}$$

$$S_2 = 45,62 \frac{\mu V}{K}$$

$$S_3 = 52,89 \frac{\mu V}{K}$$

Deoarece în aplicațiile practice, termogeneratorul constă de regulă, din mai multe elemente identice conectate în serie (zeci, sute), coeficientul Seebeck al unui astfel de dispozitiv, va fi mult mai mare. Spre exemplu, pentru 100 de astfel de elemente identice conectate în serie, realizate din probele 1, 2 sau 3, (semiconductor de tip Bi_2Te_3 sinterizat), coeficienții Seebeck vor crește de 100 de ori, fiind aproximativ cuprinși între valorile de 4 mV/K și 6 mV/K . Acesta este un rezultat promițător pentru realizarea de termoelemente din astfel de probe.

5.3. Realizarea unui dispozitiv termoelectric demonstrator

Pentru realizarea unui model experimental de dispozitiv termoelectric s-au folosit elemente termoelectrice realizate din nanocristale de Bi_2Te_3 , sinterizate.

În figura 5.42. este prezentată un model al dispozitivului termoelectric realizat.

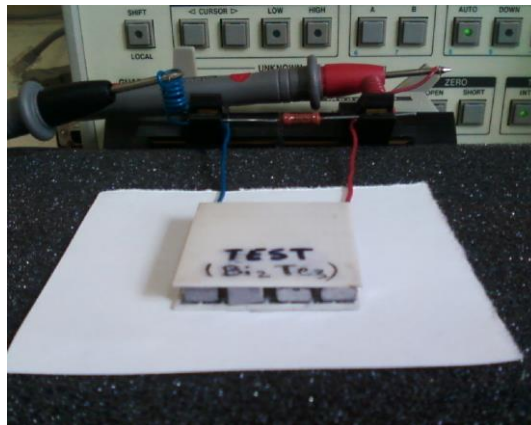


Figura 5.42. Model experimental de dispozitiv termoelectric

Pentru realizarea dispozitivului termoelectric a fost folosit un număr de 16 elemente termoelectrice din Bi_2Te_3 dopate de tip p și n. Elemente termoelectrice din telură de bismut au fost ansamblate între 2 plăcuțe din ceramică aluminosă, izolator electric dar cu bună conductivitate termică, cu dimensiunile de $40 \times 40 \times 0,5$ mm. Schematic, elementele termoelectrice pe plăcuțele ceramice sunt prezentate în figura 5.43.

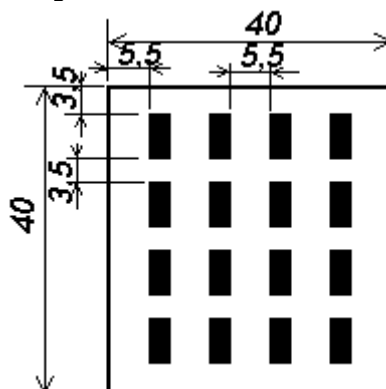


Figura 5.43. Amplasarea elementelor termoelectrice pe plăcuțele ceramice

Pentru fixarea elementelor termoelectrice, pe plăcuțele ceramice au fost aplicate trasee conductoare electric, prin pensulare cu pastă de argint și arderea acestora la 650°C , $\frac{1}{2}$ ore. Configurația traseelor conductive pe cele 2 plăcuțe ce formează dispozitivul este ilustrată în figura 5.44.

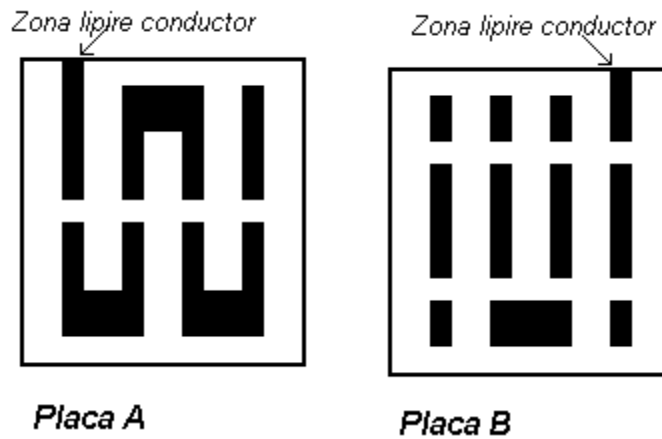


Figura 5.44. Configurația traseelor conductive

Rigidizarea ansamblului dintre elemente termoelectrice din Bi_2Te_3 și plăcuțele din ceramică aluminioasă a fost realizată cu pastă conductivă de Ag, pe bază de rășină epoxi-dică, aplicabilă la rece, iar pentru conectarea electrică a dispozitivului termoelectric la fiecare dintre cele două plăcuțe ceramice din alumina a fost atașat prin lipire câte un fir conductor electric.

Din punctul de vedere al factorului de merit, s-a impus în continuarea cercetărilor îmbunătățirea acestui parametru astfel încât probele obținute să devină performante din punct de vedere al conversiei termoenergetice. Totodată, pentru probele de pulbere obținute prin metoda hidrotermală clasică și hidrotermală asistată ultrasonic utilizând dopanți se constată o îmbunătățire a proprietăților termoelectrice din punctul de vedere al factorului de merit, și deci se impune utilizarea acestor probe în aplicații de conversie termoelectrică. Dacă inițial coeficienții Seebeck au avut valori de 45-60 $\mu\text{V}/\text{K}$, prin dopare s-au atins valori de 120-130 $\mu\text{V}/\text{K}$ atât pentru semiconductorii de tip n cât și pentru semiconductorii de tip p.

De asemenea, un factor esențial a fost reducerea conductivității termice concomitent cu creșterea conductivității electrice pentru materialele pulverulente, ulterior sintetizate. Acest obiectiv a fost atins doar parțial, deoarece prin dopare, orice tentativă de creștere a conductivității electrice a materialului ducea implicit la o creștere a conductivității termice a acestuia, și viceversa. Doparea moderată cu elemente ca Sn, Sb, Ag a permis obținerea de semiconductori pe bază de Bi_2Te_3 cu conductivitate electrică și termică acceptabile, superioare celor ale materialelor nedopate și performanțe bune pentru conversia energiei termice în energie electrică. Astfel pentru materialele dopate obținute prin metoda hidrotermală asistată cu ultrasunete conductivitatea electrică atins valori mai mari de $10^3 \dots 10^4 \text{ S/m}$ încă de la 50 $^\circ\text{C}$, față de numai $5 \times 10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ S/m}$ abia peste 150...200 $^\circ\text{C}$ pentru materialele nedopate obținute prin metoda hidrotermală clasică.

În vederea optimizării soluțiilor de obținere de dispozitive termoelectrice demonstratoare au fost efectuate o serie de măsurători pe dispozitivul termoelectric realizat, în vederea obținerii de informații funcționale.

Măsurătorile au fost efectuate atât pe dispozitivul termoelectric, cât și pe un ansamblu format din dispozitivul termoelectric, o sursă de energie termică (reșou) și un element de absorbție de

energie termică (radiator de aluminiu). Modul de efectuare al măsurătorilor este ilustrat în figurile 2.36. și 2.37.



Figura 5.45. Testarea dispozitivului termoelectric



Figura 5.46. Testarea ansamblului dispozitiv termoelectric – sursă de căldură.

Dat fiind faptul că mai multe elemente semiconductoare din telură de bismuth dopată (n și p) sunt înseriate pentru realizarea unui termogenerator, este suficient ca un element să nu fie conform (sau să aibă caracteristici termoelectrice mediocre sau proaste), pentru a compromite întregul termoelement generator. Acest lucru a fost înlăturat prin selectarea atentă a plachetelor sinterizate din semiconductorii sintetizați, pentru a avea caracteristici bune și cât mai apropiate. O îmbunătățire semnificativă a performanțelor termogeneratorului demonstrator a fost realizată prin crearea de contacte termice ferme înspre sursa caldă, respectiv rece și dispozitivul termoelectric prin utilizarea de paste termice. Tensiunea de mers în gol a termogeneratorului s-a menținut, în schimb puterea debitată la borne a crescut semnificativ (173%).

CAPITOLUL VI. CONCLUZII FINALE

Pentru rezolvarea problematicii vizate în această teză, s-a realizat un studiu comparativ al performanțelor materialelor termoelectrice pe baza de Bi_2Te_3 nedopat și dopat, fapt ce a necesitat o abordare sistematică începând cu metodele de sinteză și caracterizare și încheind cu testarea acestora.

În cadrul determinărilor experimentale au fost sintetizate, caracterizate morfo-structural și electric materiale de telurură de bismut nedopată și dopată cu diferiți ioni metalici.

Materialele pe bază de Bi_2Te_3 nedopate și dopate au fost sintetizate prin metoda hidrotermală/solvotermală și prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic. Pentru îmbunătățirea calității materialelor studiate, acestea au fost dopate cu diversi ioni metalici (Ag, Sn, Sb, Se), utilizându-se AgNO_3 și pulberi de staniu, seleniu și stibiu.

Sinteza materialelor prin metoda hidrotermală clasică s-a realizat în intervalul de temperatură 140-200 °C, timp de 4-5 ore, utilizându-se ca reducător NaBH_4 , iar pH-ul soluției a fost adus între 8,5 - 11 cu soluție de NH_4OH . În cadrul sintezei solvotermale, materialele au fost sintetizate în etilenglicol și soluție de apă:alcool=1:1, restul parametrilor rămânând aceiași ca în cazul metodei hidrotermale.

Sinteza materialelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic s-a realizat în intervalul de temperatură 200 °C - 260 °C, sub ultrasunare continuă la 100W și 40 KHz.

Condițiile de sinteză a Bi_2Te_3 nedopat și dopat au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice-structurale și electrice ale materialelor, și care să permită optimizarea condițiilor de sinteză în vederea utilizării acestora.

Rezultatele de difracție de raze X au arătat că structura cristalină a Bi_2Te_3 nedopat și dopat sintetizat prin metoda hidrotermala clasica/solvotermala și asistată ultrasonic este influențat atât de tratamentul termic aplicat, cât și de pH-ul soluției și de cantitatea de reducător utilizată. Astfel:

- ✓ în mediul bazic (pH=11) s-a obținut telurura de bismut nanocristalină de puritate ridicată.
- ✓ gradul de cristalinitate a telururii de bismut dopată obținută prin metoda hidrotermală este ridicat, lucru observabil atât din imaginile SEM, cât și din înălțimea peak-urilor date de spectrul de difracție de raze X, peak-urile sunt indexate Bi_2Te_3 hexagonal;
- ✓ aplicarea ecuației Scherrer peak-urilor spectrului de difracție X confirmă obținerea de particule de ordinul zecilor până la sute de nanometri sub forma de aglomerari asimetrice.

De asemenea, s-a reușit doparea controlată a telururii de bismut cu o serie de elemente, lucru esențial în ameliorarea figurii de merit a materialului termoelectric obținut.

Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:

- ✓ morfologia particulelor este puternic influentată de temperatura de sinteză, iar puritatea materialelor a fost influentată de cantitatea de reductor folosită, astfel, în cazul utilizării unei cantități mici de reductor s-au obținut o serie de oxizi ai bismutului și telurului. Analiza elementală prin Edax a evidențiat puritatea materialelor obținute și prezenta dopanților;
- ✓ în cazul telurii de bismut sintetizată la temperatura de 140°C, spectrul Edax a pus în evidență puritatea materialelor obținute, dar și faptul că s-au obținut oxizi (peak-ul corespunzător oxigenului), iar din analiza imaginilor SEM reiese că particulele sunt sub formă de lamele, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice,
- ✓ pentru materialele sintetizate la temperatura de 200°C, materialele obținute au fost puternic aglomerate în formațiuni sferice;
În cazul aplicării unui tratament termic suplimentar (calcinare timp de 2h), analiza morfologică a suprafeței a evidențiat materiale cu morfologii și dimensiuni diferite. De asemenea, morfologia suprafeței a fost influentată de cantitatea de reductor utilizat.

Din măsurătorile de *microscopie de forță atomică* efectuate pe pulberile pastilate sub formă de discuri (diametrul de 5mm) s-au observat aglomerări de nanoparticule cu forme relative sferice, bine conturate, pentru materialele de Bi_2Te_3 dopate sintetizate prin metoda solvotermală. În urma prelucrării imaginilor AFM a rezultat că dimensiunea particulelor este situată în domeniul 30-45 nm, cu un maxim în jurul valorii de 35 nm.

Dimensiunea medie a materialelor pe bază de Bi_2Te_3 dopat, rezultate din analiza imaginilor AFM cu Scion Image (pe un eșantion reprezentativ de 107 de particule), au arătat că particulele au dimensiuni de maxim 24 nm, în bună concordanță cu rezultatele obținute din analiza de difracție de raze X. Funcția de distribuție dimensională este lognormală, iar rugozitatea medie a materialului, pentru aria de $1,25 \text{ m}^2$, este de 1,8 nm.

Dintre materialele obținute prin cele trei metode de sinteză, au fost selectate materialele care au prezentat proprietăți morfo-structurale bune și au fost caracterizate din punct de vedere electric.

Rezistența electrică a probelor de telurură de bismut (Bi_2Te_3) nedopată și dopată cu Ag, Sn, Se, și Sb, obținută atât prin metoda hidrotermală clasică, cât și prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic, s-a determinat în domeniul de temperatură cuprins între (300-480) K.

Dependența de temperatură a rezistenței electrice este exponențială, ceea ce arată că materialele analizate au o comportare tipică semiconductoarelor.

Coeficientul termic al rezistivității variază liniar de la aproximativ (-0.01 K^{-1}) până la (-0.004 K^{-1}) pentru majoritatea probelor, atunci când temperatura crește de la 300 K la 480 K, rezultând astfel că, aceste materiale (Bi_2Te_3) pot fi utilizate cu succes la obținerea de dispozitive termoelectrice utilizate în recuperarea energiei termice disipate.

Pentru obținerea de materiale bulk utilizate la construirea dispozitivelor termoelectrice nanocristalele de Bi_2Te_3 nedopate și dopate sintetizate prin diferite metode au fost sinterizate. Pentru a atinge performanțele urmărite, pe parcursul experimentelor s-a încercat îmbunătățirea calității termoelectrice a materialelor până la obținerea unui randament optim al acestora (figura de merit ZT cât mai mare și anume peste 0,8) și al dispozitivelor termoelectrice, precum și metoda optimă de obținere a acestor materiale.

Pentru consolidarea comprimatelor obținute prin presare, epruvetele au fost supuse unor tratamente termice de *sinterizare*, la 3 temperaturi diferite: 400°C, 430°C și 460°C. Dată fiind sensibilitatea materialelor de Bi_2Te_3 la acțiunea oxigenului atmosferic, tratamentele termice de sinterizare au fost efectuate într-o incintă de oțel refractar, în curent de gaz protector (argon).

Pentru cunoașterea caracteristicilor de material, pe epruvetele de Bi_2Te_3 rezultate din cele 3 tratamente termice de sinterizare au fost efectuate următoarele determinări de caracteristici de material:

✓ *caracteristici fizico-mecanice* (densitate, contracție, pierdere de greutate)

Determinarea densităților, a contracțiilor și a pierderilor de masă în timpul tratamentelor termice de sinterizare s-a efectuat prin măsurători gravimetrice și dimensionale.

✓ *caracteristici mecanice* (duritate)

Din punct de vedere al caracteristicilor mecanice a fost determinată duritatea Vickers (HV 0,025/15) a materialelor din epruvetele obținute.

✓ *caracteristici structurale* (difracție de raze X)

Determinările caracteristicilor structurale de fază și texturale s-au efectuat prin analize de difracție de raze X, pe epruvetele în formă de paralelipiped din cele **3 loturi** de materiale pulverulente, sinterizate la cele 3 temperaturi, iar pentru identificarea fazelor cristaline existente, spectrele de difracție înregistrate pe epruvetele analizate au fost prelucrate cu un soft specializat și comparate cu liniile specifice din baza de date.

✓ *caracteristici microstructurale* (microscopie electronică)

Pentru determinarea caracteristicilor microstructurale s-au utilizat metode de microscopie electronică, prin care s-a vizualizat atât aspectul microstructurii straturilor materialelor obținute cât și distribuția calitativă și cantitativă a fazei granulare și a porilor din textura materialului.

Pentru analizarea prin microscopie electronică probele au fost supuse unui proces special de pregătire prin curățare timp de 6 minute în jet de plasmă.

✓ *Rezistența electrică*

Au fost efectuate determinări ale rezistenței electrice și ale variației ei cu temperatura, pe eșantioane din toate cele 3 loturi de materiale pulverulente testate, iar măsurătorile s-au efectuat folosind ca suprafețe de contact suprafețele epruvetei corespunzătoare direcției de presare. De asemenea, doar pentru temperatura mediului ambiant, s-au efectuat măsurători de rezistență electrică și în direcția perpendiculară pe direcția de presare.

Din valorile de rezistență măsurate, atât la temperatura mediului ambiant cât și la diferite temperaturi, și din dimensiunile epruvetelor, au fost calculate valorile de rezistivitate și conductivitate electrică specifică fiecărui material testat și s-au trasat curbele de variație ale acestor caracteristici cu temperatura.

Astfel, s-a constatat că majoritatea probelor sinterizate, indiferent de temperatura de sinterizare, au prezentat pe suprafețele corespunzătoare direcției de presare un strat superficial cu aspect de luciu metalic. Acest strat nu a fost observat pe suprafețele perpendiculare pe direcția de presare, care au rămas de culoare închisă, la fel ca și aspectul fracturii în corpul probelor.

Difractogramele de raze X materialele de Bi_2Te_3 nanostructurate sintetizate prin metoda hidrotermala și sinterizate la temperaturile de 400°C, 430°C și 460°C evidențiază formarea în toate cazurile de Bi_2TeO_5 ortorombic.

La temperatura inferioară de sinterizare (400°C), pentru toate materialele, se constată existența telurului hexagonal încă nereacționat. Odată cu creșterea temperaturii de sinterizare (460°C) își face apariția și faza de interes, și anume a telurului de bismut romboedric.

Cu ajutorul formulei Debye-Scherrer s-au calculat dimensiunile medii ale cristalitelor fazei predominante (Bi_2TeO_5 ortorombic), pentru peak-ul corespunzător planului (101), valoarea medie a cristalitelor fiind de 37,8 nm.

Caracteristicile structurale pentru telurura de bismut sintetizată prin metoda *hidrotermala asistată ultrasonic* și sinterizată la temperatura de 400°C și 420°C evidențiază formarea de Bi_2Te_3 romboedric, iar la temperatura inferioară de sinterizare (400°C) se constată existența Te hexagonal încă nereacționat.

Din imaginile de *microscopie electronica* pentru telurura de bismut sinterizată la temperaturi diferite reiese că epruvetele rezultate sunt destul de compacte, în special pentru Bi_2Te_3 sintetizat la temperatura de 200°C, timp de 48 h (H5), și sinterizată la temperatura de 430°C. De asemenea, imaginile de microscopie electronica pentru proba US1 sinterizată la temperatura de 400°C, ilustrează o structură cu porozitate accentuată și cu un aspect mult mai compact, cu fisuri în structură. Cristalitele, deși bine conturate, au dimensiuni reduse (dimensiunea medie de cristalit - circa 19 nm) și relativ neuniforme, iar analiza elementală a materialului a evidențiat puritatea acestuia, fiind prezente doar elementele O, Te și Bi.

În cazul telurului de bismut sintetizată ultrasonic la temperatura de 220°C microscopia electronica a ilustrat o structură cu porozitate redusă, a cărei pondere în masa sinterizatului scade cu temperatura de sinterizare, și cu cristalite a căror dimensiune și grad de împachetare crește cu temperatura de sinterizare.

Pentru determinarea caracteristicilor electrice, măsurătorile s-au efectuat în domeniul de temperatură de la temperatura ambiantă (21°C) până la temperatura de 250°C. Pentru a evita efectele negative ale temperaturii ridicate asupra conductorilor electrice s-au folosit conductori cu izolație din teflon. De asemenea, s-au efectuat determinări ale rezistenței electrice și a variației ei cu curentul ce traversează proba, la temperatura ambiantă, pe eșantioanele de materiale pulverulente testate. Curenții de măsură au fost: 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 și 2,0 A. Măsurătorile s-au efectuat folosind ca suprafețe de contact suprafețele epruvetei corespunzătoare direcției de presare. De asemenea, s-au efectuat măsurători de rezistență electrică și în direcția perpendiculară pe direcția de presare, doar pentru temperatura mediului ambiant.

Pentru determinarea variației cu temperatura au fost efectuate măsurători la 50, 100, 150, 200 și 250°C, cu curenți de măsură de 0,2, 1,0, și 1,8 A.

Din valorile de rezistență măsurate, atât la temperatura mediului ambiant, cât și la diferite temperaturi, și din dimensiunile epruvetelor, au fost calculate valorile de rezistivitate și conductivitate electrică specifică fiecărui material testat și s-au trasat curbele de variație ale acestor caracteristici cu temperatura și cu curentul ce trece prin probă.

Din rezultatele obținute pentru materialele sintetizate prin metoda hidrotermala din grafice de variație a rezistivității electrice cu temperatura se poate observa ca cele mai mici valori de rezistivitate electrică, și deci, cele mai ridicate valori ale conductivității electrice s-au înregistrat pentru materialele H2 și H3 sinterizate la temperatura de 400°C.

În urma rezultatelor obținute se poate constata că:

- indiferent de metoda prin care au fost obținute materialele testate, rezistivitățile electrice ale acestor materiale au valori destul de ridicate;
- indiferent de material, valorile de rezistivitate electrică obținute pe probele sinterizate la 400 °C sunt mai reduse decât cele obținute pe probele sinterizate la 430 °C și respectiv 460 °C.
- În urma analizei rezultatelor obținute, se poate constata că cea mai mică rezistivitate s-a înregistrat pentru probele sinterizate la temperatura 400 °C, în timp ce pentru tratamentele termice de la 430 °C și 460 °C se înregistrează cea mai mare rezistivitate electrică ($10^7 \Omega m$), cu variație descendentă de 3 – 4 ordine de mărime odată cu creșterea temperaturii.
- Rezistivitatea probelor sinterizate la 400 °C scade cu aproape 3 ordine de mărime până la 50 °C, iar peste această temperatură crește numai cu un ordin de mărime până la 250 °C, în timp ce probele sinterizate la 400 °C sunt relativ constante (aproximativ $10^2 \Omega m$) până la 200 °C, după care au o mică tendință de creștere.

În mod corespunzător, cea mai ridicată conductivitate electrică ($10^{-2} S/m$) o regăsim pentru probele sinterizate la 400 °C. Pentru US3, în timp ce tratamentele de la 430 °C și 460 °C conduc la epruvete cu rezistivitate foarte mare (în jur de $10^7 \Omega m$), cu o scădere de 2 – 3 ordine de mărime în intervalul de temperatură studiat, probele sinterizate la temperatura de 400 °C scad de la $1 \Omega m$ la 20 °C până la $10^{-2} \Omega m$ la 50 °C, ca apoi să evolueze ușor ascendent până la $10 \Omega m$ la 250 °C. Conductivitatea acestor epruvete atinge nivelul de $10^2 S/m$ la 250 °C.

În urma analizei măsurătorilor electrice se pot constata următoarele:

- ✓ valorile de rezistivitate electrică obținute pe probele sinterizate la 400 °C sunt mai reduse decât cele obținute pe probele sinterizate la 420 °C;
- ✓ cele mai ridicate valori ale conductivității electrice s-au înregistrat pentru probele sinterizate la 400 °C;
- ✓ indiferent de temperatura de sinterizare, valorile de rezistivitate scad cu temperatura;
- ✓ indiferent de temperatura de sinterizare, valorile de rezistivitate, respectiv conductivitate electrică sunt foarte apropiate și au variații asemănătoare

Astfel, se poate concluziona ca rezistivitatea probelor sinterizate la 400 °C scade cu aproape 3 ordine de mărime până la 50 °C, iar peste această temperatură crește numai cu mai puțin de un ordin de mărime până la 250 °C. De asemenea, se poate observa că valoarea conductivității electrice crește semnificativ cu curentul injectat.

Pentru realizarea *dispozitivului termoelectric* a fost folosit un număr de 16 elemente termoelectrice din Bi_2Te_3 dopate de tip p și n. Elemente termoelectrice din telură de bismut au fost ansamblate între 2 plăcuțe din ceramică aluminosă, izolator electric dar cu bună conductivitate termică, cu dimensiunile de 40×40×0,5 mm. Schematic, elementele termoelectrice pe plăcuțele ceramice.

Din punctul de vedere al factorului de merit, s-a impus în continuarea cercetărilor îmbunătățirea acestui parametru astfel încât probele obținute să devină performante din punct de vedere al conversiei termoelectrice. Totodată, pentru probele de pulbere obținute prin metoda hidrotermală clasică și hidrotermală asistată ultrasonic utilizând dopanți se constată o îmbunătățire a proprietăților termoelectrice din punctul de vedere al factorului de merit, și deci se impune utilizarea acestor probe în aplicații de conversie termoelectrică. Dacă inițial coeficienții Seebeck au avut valori de 45-60 $\mu\text{V}/\text{K}$, prin dopare s-au atins valori de 120-130 $\mu\text{V}/\text{K}$ atât pentru semiconductorii de tip n cât și pentru semiconductorii de tip p.

De asemenea, un factor esențial a fost reducerea conductivității termice concomitent cu creșterea conductivității electrice pentru materialele pulverulente, ulterior sintetizate. Acest obiectiv a fost atins doar parțial, deoarece prin dopare, orice tentativă de creștere a conductivității electrice a materialului ducea implicit la o creștere a conductivității termice a acestuia, și viceversa. Doparea moderată cu elemente ca Sn, Sb, Ag a permis obținerea de semiconductori pe bază de Bi_2Te_3 cu conductivitate electrică și termică acceptabile, superioare celor ale materialelor nedopate și performanțe bune pentru conversia energiei termice în energie electrică. Astfel, pentru materialele dopate obținute prin metoda hidrotermală asistată cu ultrasunete, conductivitatea electrică a atins valori mai mari de $10^3 \dots 10^4 \text{ S/m}$ încă de la 50 °C, față de numai $5 \times 10^{-3} - 10^{-2} \text{ S/m}$ abia peste 150 - 200 °C pentru materialele nedopate obținute prin metoda hidrotermală clasică.

În vederea optimizării soluțiilor de obținere de dispozitive termoelectrice demonstratoare au fost efectuate o serie de măsurători pe dispozitivul termoelectric realizat, în vederea obținerii de informații funcționale. Măsurătorile au fost efectuate atât pe dispozitivul termoelectric, cât și pe un ansamblu format din dispozitivul termoelectric, o sursă de energie termică (reșou) și un element de absorbție de energie termică (radiator de aluminiu).

Dat fiind faptul că mai multe elemente semiconductoare din telură de bismut dopată (n și p) sunt inseriate pentru realizarea unui termogenerator, este suficient ca un element să nu fie conform (sau să aibă caracteristici termoelectrice mediocre sau proaste), pentru a compromite întregul termoelement generator. Acest lucru a fost înlăturat prin selectarea atentă a plachetelor sinterizate din semiconductorii sintetizați, pentru a avea caracteristici bune și cât mai apropiate

O îmbunătățire semnificativă a performanțelor termogeneratorului demonstrator a fost realizată prin crearea de contacte termice ferme înspre sursa caldă, respectiv rece și dispozitivul termoelectric prin utilizarea de paste termice. Tensiunea de mers în gol a termogeneratorului s-a menținut, în schimb puterea debitată la borne a crescut semnificativ (173%).

Deoarece aceste determinări experimentale au fost focalizate în special pe optimizarea metodelor de sinteză a materialelor de telurura de bismut nedopată și dopată, precum și aplicarea acestora în recuperarea energiei termice disipate, problematica abordată deschide noi direcții de cercetare:

- abordarea și dezvoltarea de materiale de Bi_2Te_3 dopate cu ioni metalici, care să îmbunătățească caracteristicile electrice ale materialelor;
- optimizarea condițiilor de sinteză a materialelor pe baza de telurura de bismut nedopată și dopată pentru obținerea de joncțiuni de tipul n și p pentru realizarea de dispozitive termoelectrice utilizate la recuperare a energiei termice și transformarea ei în energie electrică.

Bibliografie

- [1]. White, B. Energy Harvesting Devices – Beyond the Battery. *Nature Nanotechnology*, Vol. 3 (2008), pp. 71–72.
- [2]. Rodgers, P. Silicon Goes Thermoelectric. *Nature Nanotechnology*, Vol. 3 (2008), p. 76.
- [3]. J.Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, *J. Alloys and Compounds* **312**, 326 (2000).
- [4]. Terasaki, I. Introduction to Thermoelectricity (Ch 13). *Materials for Energy Conversion Devices*, eds. Sorrell, C., Sugihara, S. & Nowotny, J. Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, 2005, pp. 339–357.
- [5]. Koumoto, K., Terasaki, I., Kajitani, T., Ohtaki, M. & Funahashi, R. *Oxide Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook – Macro to Nano*, ed. Rowe, D., CRC Press, 2006, Boca Raton, Florida, USA
- [6]. K.S. Suslick, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 29, (1999), 295–32.
- [7] U. Birkholz, *Z. Naturforsch.* 13a (1958) 780.
- [8] F.D. Rosi, B. Abeles, R.V. Jensen, *J. Phys. (c)* 10 (1959) 191.
- [9] W.M. Yim, F.D. Rossi, *Solid State Electron.* 15 (1972) 1121–1140.
- [10] H.J. Goldsmid, in: T.M. Tritt (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, vol. 69, Academic Press, New York, 2001, p. 1.
- [11] E.A. Skrabek, D.S. Trimmer, in: D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [12] B. Abeles, D.S. Beers, G.D. Cody, J.P. Dismukes, *Phys. Rev.* 125 (1) (1962) 44–46.
- [13] D.M. Rowe, C.M. Bhandari, in: Rhinehart Holt, Winston (Eds.), *Modern Thermoelectrics*, London, 1983.
- [14]. A. Bulusu, D.G. Walker, Review of electronic transport models for thermoelectric materials, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 1–36.
- [15]. Lon E. Bell, "Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems", *Science* 321, 1457 (2008).
- [16]. X.L.Zang, W.G.Sun, L.A. Kosyachenko and L.Zang, „Temperature dependence of the energy band gap of HgInTe“, *Infrared Physics and Technology*, vol.51, pp. 256- 258, 2008.
- [17]. A. Bulusu, D.G. Walker, *Superlattice Microstr.* 44 (1) (2008) 1. *Physical Review Letters*, Vol. 91, pag. 148301, 2003
- [18]. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, K. Koumoto, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 092108.
- [19]. A. Bulusu, D.G. Walker, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 55 (2008) 423–429
- [20]. Terasaki, I. Introduction to Thermoelectricity (Ch 13). *Materials for Energy Conversion Devices*, eds. Sorrell, C., Sugihara, S. & Nowotny, J. Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, 2005, pp. 339–357.
- [21]. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch, London, 1957.
- [22]. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons. Eighth edition. 2005.
- [23]. D.M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics," CRC Press, (1995).
- [24]. J. M. O. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, and A. C. Gossard, Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in

- In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.53}Ga_{0.28}Al_{0.19}As superlattices, *PHYSICAL REVIEW B* 74, 205335_2006_
- [25] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature London* **413**, 597, 2001.
- [26] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, *Science* **297**, 2229, 2002.
- [27] D. Vashaee and A. Shakouri, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 106103, 2004.
- [28] D. Vashaee and A. Shakouri, *J. Appl. Phys.* **95**, 1233, 2004.
- [29] A. Dorn, M. Peter, S. Kicin, T. Ihn, K. Ensslin, D. Driscoll, and A. C. Gossard, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2631, 2003.
- [30] Mohamed S. El-Genk, Hamed H. Saber, High efficiency segmented thermoelectric uncouple for operation between 973 and 300 K, *Energy Conversion and Management*, Volume 44, Issue 7, May 2003, Pages 1069–1088
- [31] G. H. Zeng, J. E. Bowers, J. M. O. Zide, A. C. Gossard, W. Kim, S. Singer, A. Majumdar, R. Singh, Z. Bian, Y. Zhang, and A. Shakouri, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113502, 2006.
- [32] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **93**, 793, 2003.
- [33] Reita Tamamushi, The electrochemical Peltier effect observed with electrode reactions of Fe(II)/Fe(III) redox couples at a gold electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 65, Issue 1, 25 October 1975, Pages 263–273.
- [34] Hongxia Xi, Lingai Luo, Gilles Fraise, Development and applications of solar-based thermoelectric technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 11, Issue 5, June 2007, Pages 923–936.
- [35] James G. McLean, B. Krishnamachari, and D. R. Peale, Decay of isolated surface features driven by the Gibbs-Thomson effect in an analytic model and a simulation, *Phys. Rev. B* 55, 1811–1823 (1997).
- [36] Michel Perez, Gibbs-Thomson effects in phase transformations, *Scripta Materialia*, Volume 52, Issue 8, April 2005, Pages 709–712.
- [37] Mei-Jiau Huang, Ruey-Hor Yen, An-Bang Wang, The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler, *International Journal of Heat and Mass Transfer* Volume 48, Issue 2, January 2005, Pages 413–418.
- [38] J.H.G. Owen, K. Miki, D.R. Bowler, C.M. Goringe, I. Goldfarb, G.A.D. Briggs, Gas-source growth of group IV semiconductors: II. Growth regimes and the effect of hydrogen, *Surface Science*, Volume 394, Issues 1–3, 19 December 1997, Pages 91–104.
- [39] Jincan Chen, Zijun Yan, Liqing Wu, Nonequilibrium thermodynamic analysis of a thermoelectric device, *Energy* Volume 22, Issue 10, October 1997, Pages 979–985.
- [40] Wei-Hsin Chen, Chen-Yeh Liao^b, Chen-I Hung^b A numerical study on the performance of miniature thermoelectric cooler affected by Thomson effect, *Applied Energy*, Volume 89, Issue 1, January 2012, Pages 464–473.
- [41] H. L. Ni, X. B. Zhao, Mapping and analysis of microscopic Seebeck coefficient distribution, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 40 (2005) 605– 608.
- [42] H. -K. Lyeo, A. A. Khajetoorians, L. Shi, K. P. Pipe, R. J. Ram, A. Shakouri and C. K. Shil, *Science* **303** (2004) 816.

- [43]. D. Platzek, A. Zuber, C. Stiewe, G. B A HR, P . Reinshaus and E. Muller, in Proc. Int. Conf. on Hermoelectrics, La Grade-Motte, France, 2003, IEEE, Piscataway, NJ 08855, USA, p. 528.
- [44]. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 12727, 1993.
- [45]. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit" Nature, vol. 413, 6856, 597, (2001).
- [46]. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," Nature, vol. 413, 6856, 597, (2001).
- [47]. A. Foucaran, "Flash evaporated layers of (Bi₂Te₃-Bi₂Se₃)(N) and (Bi₂Te₃-Sb₂Te₃)(P),"Materials Science and Engineering, B52, 154-161, (1998).
- [48]. Gao Min, D.M. Rowe, "Cooling performance of integrated thermoelectric Microcooler," Solid-State Electronics, 43, 923-929, (1999).
- [49]. Yuan Deng, Xi-song Zhou, Guo-dan Wei, Jing Liu, Ce-Wen Nan, Shu-jing Zhao, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63 (2002) 2119-2121.
- [50]. C.C. Wu, N.J. Ferng, H.J. Gau, Journal of Crystal Growth 304 (2007) 127-132.
- [51]. R., Aguirre, M.H., Hug, P., Reller, A.& Weidenkaff, A.(2007). High-temperature thermoelectric properties of Ln(Co, Ni)O₃ compounds, Acta Materialia. Vol.(55):4965-4972
- [52]. Snyder, G.J.& Toberer, E.S. (2008). Complex thermoelectric materials thermoelectric, nature materials. Vol.(7):105-114
- [53]. Cosnier, M., Fraise, G. & Luo, L.G. (2008). An experimental and numerical study of a thermoelectric air-cooling and air-heating system, International Journal of Refrigeration. Vol.(31): 1051-1062 materials. Vol.(7):105-114
- [54]. Lineykin, S. & Sam, B.Y. (2007). User-friendly and intuitive graphical approach to the design of thermoelectric cooling systems, International Journal of Refrigeration. Vol.(30):798-804
- [55]. Liao, C.N. & She, T.H. (2007). Preparation of bismuth telluride thin films through interfacial reaction, Thin Solid Films. Vol.(515):8059-8064
- [56]. Hashimoto, K., Kurosaki, K., Imamura, Y., Muta, H.& Yamanaka, S. (2007). Thermoelectric properties of BaSi₂, SrSi₂, and LaSi, Journal of Applied Physics. Vol.(102):063763(1)-063763(5)
- [57]. Dragoman, M., Dragoman, D. & Plana, R. (2007). Modeling of rf energy sensing and harvesting using the giant thermoelectric effect in carbon nanotubes, Applied Physics Letter. Vol.(91): 173117(1)- 173117(3)
- [58]. E. Hatzikraniotis, On the Recovery of Wasted Heat Using a Commercial Thermoelectric Device, Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science, Antalya 2011
- [59]. CRC Handbook of Thermoelectrics, Ed. D.M. Rowe, CRC Press, New York 1995.
- [60]. G.S. Nolas, J. Poon, M.G. Kanatzidis, Mater. Res. Soc. Bull. 31, 199 (2006).
- [61]. L.E. Bell, Science 321, 1457 (2008).
- [62]. Chung D Y, Hogan T, Brazis P, Lane M R, Kannewurf C, Bastea M, Uher C and Kanatzidis M G 2000 Science **287** 1024.

- [63] Kitagawa H, Nagamori T, Tatsuta T, Kitamura T, Shinohara Y and Noda Y 2003 *Scr. Mater.* **49** 309
- [64] Hyun D B, Oh T S, Hwang J S, Shim J D and Kolomoets N V 1999 *Scr. Mater.* **40** 49
- [65] Miura S, Satob Y, Fukuda K, Nishimura K and Ikeda K 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **277** 244
- [66] Nozue A, Park Y H and Kawasaki A 2003 *Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics (Montpellier, France)* p 31
- [67] Kim T S, Kim I S, Kim T K and Hong S J 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **90** 42
- [68] Cui H, Liu H, Li X, Wang J Y, Han F, Zhang X D and Boughton R I 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 4001
- [69] Ni H L, Zhu T J and Zhao X B 2005 *Physica B* **364** 50
- [70] Deng Y, Nan C W and Guo L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 572
- [71] Jin C G, Zhang G Q, Qian T, Li X G and Yao Z 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 1430
- [72] Borca-Tasciuc D, Chen G, Prieto A, Martín-González M S, Stacy A, Sands T, Ryan M A and Fleurial J P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6001
- [73] Yu H, Gibbons P C and BuhroWE 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 595
- [74] Toprak M, Zhang Y and Muhammed M 2003 *Mater. Lett.* **57** 3976
- [75]. I. Sunagawa, K. Tsukamoto, K. Maiwa, Onuma K., *Prog. Crystal Growth and Charact.* **30**, 153, 1995.].
- [76]. N. Drnovšek, N. Daneu, A. Rečnik, M. Mazaj, J. Kovač, S. Novaka, *Sur. Coat. Tech.* **203**, 1462, 2009
- [77]. Yuan Deng, Xi-song Zhou, Guo-dan Wei, Jing Liu, Ce-Wen Nana, Shu-jing Zhao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 2119–2121.
- [78]. S. Gelover, L. A. Gómez, K. Reyes, M. T. Leal, *Water Res.*, **40**, 17, 3274, 2006.
- [79]. G. J. Blanco, I. P. Fernandez, R. S. Malato, *J. Solar Energy Eng.* **129**, 4, 2007.
- [80]. B. O. Aduda, P. Ravirajan, K. L. Choy, J. Nelson, *Int. J. Photoenergy* **6**, 141, 2004.
- [81]. S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303, 1977.
- [82]. S. V. Balakhonov, D. M. Tsybarenko, P. E. Meskin, B. R. Churagulov, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, *Mendeleev Commun.*, 3, **20**, 153, 2010.
- [83]. I. Oller, W. Gernjak, M. I. Maldonado, L. A. Pérez-Estrada, J. A. Sánchez-Pérez, S. Malato, *Hazard J. Mater.* **138**, 507, 2006.
- [84]. Yu, S.H., Young, J., Wu, Y.S., Han, Z.H, Lu, J., Xie, Y., Qian, Y.T., A new low temperature one-step route to metal chalcogenite semiconductors: PbE, Bi₂E₃ (E=S, Se, Te), *J. Mater Chem.*, 8, 1949, 1998
- [85]. Zhang, H.T., Luo, X.G., Wong, C.H., Xiong, Y.M., Li, S.Y., Chen, X. H., Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi₂Te₃) synthesized by a hydrothermal method, *J. Cryst. Growth*, 265, 558, 2004
- [86]. Bo Zhou, Bo Liu, Li-Ping Jiang, Jun-Jie Zhu, Ultrasonic-assisted size-controllable synthesis of Bi₂Te₃ nanoflakes with electrogenerated chemiluminescence, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 229–234
- [87]. Heath, J.R, LeGous, F.K, A liquid solution synthesis of single crystal germanium quantumwires, *Chem. Phys. Lett.*, 208, 263, 1993
- [88] Yu, S.H., Young, J., Wu, Y.S., Han, Z.H, Lu, J., Xie, Y., Qian, Y.T., A new low temperature one-step route to metal chalcogenite semiconductors: PbE, Bi₂E₃ (E=S, Se, Te), *J. Mater Chem.*, 8, 1949, 1998

- [89] Qian, Y., Solvothermal synthesis of nanocrystalline III-V semiconductors, *Adv. Mater.*, 11,1101, 1999.
- [90] Li, Y.D., Duan, X. F., Qian, Y.T., Young, L., Ji, M.R.,Li, C.W., Solvothermal coreduction route to nanocrystalline III-V semiconductor InAs, *J.Am. Chem.Soc.*, 119,1869,1997.
- [91] Deng, Y., Zhon, X.S., Wei, G.D., Liu, J., Non, C.W., Zhao, S.J., Solvothermal preparation and characterization of nanochrystalline Bi_2Te_3 powder with different morphology, *J. Phys. Chem. Solids*, 63,2119,2002.
- [92] Deng, Y., Non, C.W., Wei, G.D., Guo, L., Lin, Y. H., Organic assisted growth of bismuth telluride nanocrystals, *Chem. Phys. Lett.*, 374, 3-4, 410, 2003.
- [93] Zhao, X.B., Ji, X. H., Zhang, Y.H., Lu, B.H., Effect of solvent on the microstructures of nanostructured Bi_2Te_3 prepared by solvothermal synthesis, *J. Alloys Comp.*, 368, 1-2, 349, 2004.
- [94] Ji, X. H., Zhao, X.B., Zhang, Y.H., Lu, B.H., Ni, H.L., Solvothermal preparation of nanocrystalline Bi_2Te_3 powders and the study on their characterizations, *MRS Proc.*, 793, 21, 2004.
- [95] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, 6856, 597, (2001).
- [96] Popolitov, V.I., Hydrothermal growth of crystals under visual examination, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 21, 255, 1990
- [97] Wong,W.Geng, Y.,Yon, P., Liu, F., Xie, Y., Qian, Y., A novel mild rout to nanocrystalline selenides at room temperature, *J.Am.chem. Soc.*, 121, 4062, 1999.
- [98] Zhao, X.B., Sun, T., Zhu, T.J., Tu, J.P., In-situ investigation and effect of additives on low temperature aqueous chemical synthesis of Bi_2Te_3 nanocapsules, *J. Mater. Chem.*, 15, 1621-1625, 2005.
- [99] C. Kaito, Y. Saito, K. Fujita, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 967.
- [100] F.D. Rosi, B. Ables, R.V. Jensen, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 191.
- [101] M. Toprak, Y. Zhang, M. Muhammed, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3976- 3982.
- [102] S. Hu, X. Zhao, T. Zhu, *Rare Metal Mater. Eng.* 31 (4) (2002) 287- 290.
- [103] (a) J.J. Ritter, P. Maruthamuthu, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4278;
(b) W.G. Lu, Y. Ding, Y.X. Chen, Z.L. Wang, J.Y. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10112-10116.
- [104] Y. Deng, C. Nan, G. Wei, L. Guo, Y. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 374 (3- 4) (2003) 410-415.
- [105] C. Wang, K. Tang, Q. Yang, J. Hu, Y. Qian, *J. Mater. Chem.* 12 (8) (2002) 2426-2429.
- [106] S. Yu, J. Yang, Y. Wu, Z. Han, J. Lu, Y. Xie, Y. Qian, *J. Mater. Chem.* 8 (9) (1998) 1949-1951.
- [107] E.E. Foos, R.M. Stroud, A.D. Berry, *Nano. Lett.* 1 (2001) 693.
- [108] M.M. Gonzalez, G. Snyder, A. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. Stacy, *Nano Lett.* 3 (7) (2003) 973-977.
- [109] M.M. Gonzalez, A. Prieto, M. Knox, R. Gronsky, T. Sands, A. Stacy, *Chem. Mater.* 15 (8) (2003) 1676-1681.
- [110] M. Sander, A. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. Stacy, *Adv. Mater.* 14 (9) (2002) 665-667.

- [111] K.S. Suslick, *Science* 247 (1990) 1439.
- [112] C.L. Bianchi, R. Carli, S. Lanzani, D. Lorenzetti, G. Vergani, V. Ragaini, *Ultrason. Sonochem.* 1 (1994) S47.
- [113] (a) Y. Koltypin, G. Katabi, R. Prozorov, A. Gedanken, *J. Non-cryst. Solids* 201 (1996) 159;
(b) J.J. Zhu, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 12 (2000) 73.
- [114] S.V. Ley, C.M.R. Low, *Ultrasound in Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1989.
- [115] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [116] K.S. Suslick, *Ultrasound: Its Chemistry, Physical, and Biological Effects*, VCH Publishers., New York, 1988.
- [117] H. Wang, J.J. Zhu, J.M. Zhu, H.Y. Chen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3848.
- [118] P. Jeevanandam, Y. Diamant, M. Motiei, A. Gedanken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4107–4112.
- [119] Pedro Cintas, Jean-Louis Luche, *Green Chem.* 1 (3) (1999) 115.
- [120]. ***Sanyo Electric Co., *Ltd. Jp. Patent No. 58,103,776*, 1983.
- [121]. D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Editura Agir, București, 2005.
- [122]. K. Jansen, *Microporous Materials* (H. Robson, Eds.), **22**, 531, 1998.
- [123]. G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (9), 930, 1986.
- [124]. R. Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 2006.
- [125]. S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, 1938.
- [126]. S. Tassan, G. M. Ferrari, *J. Plankton Res.*, **24**, 757, 2002.
- [127]. R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: instrumentation and applications, fundamentals*, *John Wiley & Sons Inc.*, 1997.
- [128]. ***A. S. Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* 1997.
- [129]. S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**, 3, 1061, 2010.
- [130]. Rașit AHISKA, Eyüp GÜLER, Selim ACAR*, Mehmet KASAP, THERMOELECTRIC CHARACTERIZATION OF N-TYPE (Bi₂Te₃)Se₃ SEMICONDUCTORS IN A TEMPERATURE RANGE 11-373 K, *G.U. Journal of Science* 18(3):481-487 (2005)
- [131]. Bowley A. E, Inst A., Cowles L E J., Williams G J., Goldsmid H J, Inst F, Measurement of the figure of merit of a thermoelectric material **Journal of Scientific Instruments**, 38: 433-435 (2002)
- [132]. Waclawek W. and Zabkowska M., "Apparatus for the measurement of thermoelectrical properties", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 14: 618-620 (1981)
- [133]. Burke, E.J., Buist, R. J., "Thermoelectric Coolers As Power Generators", 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Florida. (1983)
- [134]. Ioffe A.F. "Poluprovodnikovie Termoelementi", edited by P.V. Gultaiev, Pres. Akademia Nauk SSSR, Moscow (1960)
- [135]. Buist R. J., "in Handbook of Thermoelectrics CRC", edited by D.M. Rowe, Pres. Inc New York, (1995)

- [136]. Lahalle - Gravier C., "Thermoelectric Characterization of Bi₂T_{2.55}Se_{0.45} Solid Solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, 59(1): 13-20, (1997)
- [137]. C. Wood, A. Chmielewski, D. Zoltan, Measurement of Seebeck coefficient using a large thermal gradient, *Rev. Sci. Instrum*, 59 (1988) 951
- [138]. C. Wood, D. Zoltan, G. Stapfer, Measurement of Seebeck coefficient using a light pulse, *Rev. Sci. Instrum*, 56 (5) (1985) 719
- [139]. T. Caillat, C. K. Huang, J.- P. Fleurial, G. J. Snyder, and A. Borshchevsky, Synthesis and thermoelectric properties of some materials with the PbBi₄Te₇ crystal structure, Proceedings of the XVII International Conference on Thermoelectrics, Cardiff, UK, p. 151 (2000)
- [140]. T. Caillat, J.- P. Fleurial, A. Borshchevsky, Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn₄Sb₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58 p 1119-25 (1997)
- [141]. N. Gerovac, G. J. Snyder, and T. Caillat, "Thermoelectric Properties of n-type Polycrystalline BixSb_{2-x}Te₃ Alloys", 21st International Conference on Thermoelectrics Long Beach, CA, USA, 27-Aug-2002, JPL TRS 1992+, <http://hdl.handle.net/2014/11059>
- [142]. Zhu, T.J.; Cao, Y.Q.; Yan, F.; Zhao, X.B., Nanostructuring and thermoelectric properties of semiconductor tellurides, *Thermoelectrics*, 2007. ICT 2007. 26th International Conference on Thermoelectrics, 3-7 June 2007 Page(s):8 - 11
- [143]. Zhenhua Zhou and Ctirad Uher, Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature, *Review Of Scientific Instruments* 76, 023901 (2005)
- [144]. H. Werheit, U. Kuhlmann, B. Herstell, W. Winkelbauer, Method for Reliable Seebeck Coefficient Measurements, 26th International Conference on Thermoelectrics, 3-7 June 2007
- [145]. H. H. Hausner, *Handbook of Powder Metallurgy* , Chemical Publishing, New York, 1973.
- [146] W. J. Huppman , in *Sintering and Catalysis* , ed. G. C. Kuczynski, p. 359 , Plenum Press , New York , 1975 .
- [147] H. E. Exner and G. Petzow , in *Sintering Process* , ed. G. C. Kuczynski , p. 107, Plenum Press, New York , 1980
- [148] R. L. Coble and R. M. Cannon , in *Processing of Crystalline Solids* , eds. H. Palmour, III , R. F. Davis, and T. M. Hare , p. 151, Plenum Press, New York, 1978.
- [149] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons , New York, 1996.
- [150] S. - J. L. Kang, *Sintering Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth - Heinemann, Burlington, VT, USA, 2005 .
- [151] R. Bordia and E. Olevsky (2009) Guest Editors for Advances in sintering science and technology , special issue of the *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [7] 1383.
- [152] R. K. Bordia and E. Olevsky (eds.), *Advances in Sintering Science and Technology: Ceramic Transactions*, Vol. 209 , The American Ceramic Society, Westerville, OH , 2010.
- [153] C. Herring (1950) Effect of change of scale on sintering phenomena , *J. Appl. Phys.*, 21 301 - 303.

- [154] K. W. Lay, in *Sintering and Related Phenomenon*, eds. G. C. Kuczynski, p. 65, Plenum Press, New York, 1973.
- [155] E. A. Olevsky (1998) Theory of sintering from discrete to continuum, *Mater. Sci. Eng.*, R23 [2] 41–100.
- [156]. R. K. Bordia and G. W. Scherer (1988) Constrained sintering: III. Rigid inclusions, *Acta Metall.*, 36 2411–2416.
- [157]. M.J. Mayo, Nanocrystalline ceramics for structural applications: processing and properties, in: G.M. Chow, N.I. Noskova, Nanostructured (Eds.), Materials Science Technology, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Russia, 1997, pp. 361–385.
- [158]. Dj. Veljovic, B. Jokic, I. Jankovic-Castvan, I. Smicklas, R. Petrovic, Dj. Janackovic, Sintering behaviour of nanosized HAP powder, *Key Eng. Mater.* 330–332 (2007) 259–262.
- [159]. Dj. Veljovic, B. Jokic, R. Petrovic, E. Palcevskis, A. Dindune, I.N. Mihailescu, Dj. Janackovic, Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1407–1413.
- [160]. C.Y. Tang, P.S. Uskokovic, C.P. Tsui, Dj. Veljovic, R. Petrovic, Dj. Janackovic, Influence of microstructure and phase composition on the nanoindentation characterization of bioceramic materials based on hydroxyapatite, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2171–2178.
- [161]. Y.W. Gua, K.A. Khora, P. Cheang, Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS), *Biomaterials* 25 (2004) 4127–4134.
- [162] R. Halouani, D. Bernache-Assollant, E. Champion, A. Ababou, Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 5 (1994) 563–568.
- [163]. Veljovic, B. Jokic, R. Petrovic, E. Palcevskis, A. Dindune, I.N. Mihailescu, Dj. Janackovic, Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1407–1413.
- [164]. S. Vijayan, H. Varma, Microwave sintering of nanosized hydroxyapatite powder compacts, *Mater. Lett.* 56 (2002) 827–831.
- [165]. Allen, A.J., Kruegger, S., Skandan, G., Long, G.G., Hahn, H., Kerck, H.M., Parker, J.C., Ali, M.N., 1996. Microstructural evolution during the sintering of nanostructured ceramic oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1201–1212.
- [166]. Kim, S.W., Khalil, K.A.R., 2006. High-frequency induction heat sintering of mechanically alloyed alumina–yttria-stabilized zirconia nano-bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 1280–1285.
- [167]. Godlinski, D., Kuntz, M., Grathwohl, G., 2002. Transparent alumina with submicrometer by float packing and sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2449–2456.
- [168]. Krell, A., Blank, P., Ma, H., Hutzler, T., van Bruggen, M.P.B., Apetz, R., 2003. Transparent sintered corundum with high hardness and strength. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 12–18.
- [169]. Jiang, D., Hulbert, D.M., Kuntz, J.D., Anselmi-Tamburini, U., Mukherjee, A.K., 2007. Spark plasma sintering: a high strain rate low temperature forming tool for ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 463, 89–93.

- [170]. Clark D, Sutton WH. Microwave processing of hard metals. *Annu Rev Mater* 1996;26:299–331.
- [171]. Katz JD. Microwave sintering of ceramics. *Annu Rev Mater Sci* 1992;22:153–70.
- [172]. Agarwal DK, Cheng J, Fang Y, Roy R. Microwave processing of ceramics, composites and metallic materials. In: Clark DE, Folz DC, Folgar CE, Mahmoud MM, editors. *Microwave solutions for ceramic engineers*. Ohio: The American Ceramic Society; 2005. p. 205–28.
- [173]. D. Agrawal, Sohn MICROWAVE SINTERING, BRAZING AND MELTING OF METALLIC MATERIALS, International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials, vol. 4, 2006, pp. 183–192.
- [174]. P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, R. Roy, Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering *Materials Science and Engineering B* 98 (2003) 269–278.
- [175]. D. Agrawal, Microwave Sintering of Ceramics, Composite, Metals, And Transparent Materials, *Journal of Materials Education* 19, Nrs. 4-6, 49–58, (1997)
- [176]. D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, Processing materials with microwave energy, *Materials Science and Engineering A* 287 (2000) 153–158.
- [177]. C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, *Journal of Materials Processing Technology* 205 (2008) 489–496.
- [178]. C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, *Journal of Materials Processing Technology* 205 (2008) 489–496.
- [179]. R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies, *J. Mater. Proc. Technol.* 190 (2007) 223–229.
- [180]. Cheng J. Study on microwave sintering technique of ceramic materials. Ph. D. Thesis. Wuhan University of Technology, China; 1991.
- [181]. Cheng JP, Agarwal DK, Komarneni S, Mathis M, Roy R. Microwave processing of WC-Co composites. *Mater Res Innov* 1997;1:44–52.
- [182]. Breval E, Cheng JP, Agarwal DK, Gigl P, Dennis M, Roy R, et al. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites. *Mater Sci Eng A* 2005;391:285–95.
- [183]. Gerdes T & Porada MW, Microwave sintering of metal–ceramic and ceramic–ceramic composites. *Mater Res Soc Symp Proc* 1994;347:531–7.
- [184]. Rodinger K, Dreyer K, Gerdes T, Porada MW. Microwave sintering of hardmetals. *Int J Refract Metals Hard Mater* 1998; 16:409–16.
- [185]. Kolaska H, Porada MW, Rodinger K, Gerdes T. Composite and process for the production thereof. 2000: US patent no. 6124040.
- [186] Ramkumar J, Aravindan S, Malhotra SK, Krishnamurthy R. Enhancing the metallurgical properties of WC insert (K-20) cutting tool through microwave treatment. *Mater Lett* 2002;53:200–4.
- [187] Aravindan S, Ramkumar J, Malhotra SK, Krishnamurthy R. Enhancement of cutting performance of cemented carbide cutting tools by microwave treatment. In: Clark DE, Folz DC, Folgar CE, Mahmoud MM, editors. *Microwave solutions for ceramic engineers*. Ohio: The American Ceramic Society; 2005. p. 255–62.
- [188] Inoue (K.), US Patent, N° 3 241 956 (1966).

- [189] Mishra, R. S., Risbud, S. H. & Mukherjee, A. K. Influence of initial crystal structure and electrical pulsing on densification of nanocrystalline alumina powder. *Journal of Materials Research* 13, 86-89 (1998).
- [190] Yoshimura, M., Ohji, T., Sando, M. & Nihara, K. Rapid rate sintering of nano-grained ZrO₂-based composites using pulse electric current sintering method. *Journal of Materials Science Letters* 17, 1389-1391 (1998).
- [191] R. Chaim, M. Kalina, and J. Z. Shen, "Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics by Spark Plasma Sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 3331-3337 (2007).
- [192] H. Borodianska, L. Krushinskaya, G. Makarenko, Y. Sakka, I. Uvarova and O. Vasylykiv Si₃N₄-TiN Nanocomposite by Nitration of TiSi₂ and Consolidation by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9[11] (2009) 6381-6389 DOI:10.1166/jnn.2009.1344
- [193] O. VASYLKIV: "Nanoreactor engineering and SPS densification of multimetal oxide ceramic nanopowders" *J. European Ceram. Soc.* 28[5] (2008) 919-927
- [194] H. Borodianska, O. Vasylykiv and Y. Sakka Nanoreactor Engineering and Spark Plasma Sintering of Gd₂₀Ce₈₀O_{1.90} Nanopowders *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8[6] (2008) 3077-3084 DOI:10.1166/jnn.2008.087
- [195] P. Angerer, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Krumpel, Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders *Mater. Sci. Eng. A* 381 (2004) 16.
- [196] K. Kakegawa, N. Uekawa, Y.J. Wu, Y. Sasaki, Change in the compositional distribution in perovskite solid solutions during the sintering by SPS, *Mater. Sci. Eng. B* 99 (2003) 11-14.
- [197] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763-777.
- [198] Y.J. Wu, N. Uekawa, K. Kakegawa, Sandwiched BaNd₂Ti₄O₁₂/Bi₄Ti₃O₁₂/BaNd₂Ti₄O₁₂ ceramics prepared by spark plasma sintering *Mater. Lett.* 57 (2003) 4088-4092.
- [199] W.W. Wu, G.J. Zhang, Y.M. Kan, P.L. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest, *Scripta Mater.* 57 (2007) 317-320.
- [200] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng. A* 287 (2) (2000) 183-188.
- [201] R. Chaim, R. Marder-Jaeckel, and J. Z. Shen, "Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering", *Mater. Sci. Eng. A* 429, 74-78 (2006).
- [202] Khalil Abdelrazek Khalil and Sug Won Kim, Effect of Processing Parameters on the Mechanical and Microstructural Behavior of Ultra-Fine Al₂O₃- (ZrO₂+8%Mol Y₂O₃) Bioceramic, Densified By High Frequency Induction Heat Sintering, *Int. Journal of Applied Ceramic Technology*, 3 [4], 322-330 (2006)
- [203] Khalil Abdelrazek Khalil and Sug Won Kim, High-Frequency Induction Heating Sintering of Hydroxyapatite-(ZrO₂+3%Mol Y₂O₃) Bioceramics, *Materials Science Forum Vols. 534-536* (2007) pp. 601-604.
- [204] Khalil Abdelrazek Khalil and Sug Won Kim, Synthesis and Densification of Ultra-Fine Al₂O₃-(ZrO₂+3%Mol Y₂O₃) Bioceramics by High-Frequency Induction Heat Sintering, *Materials Science Forum Vols. 534-536* (2007) pp. 1033-1036

- [205] Khalil Abdelrazek Khalil, Sug Won Kim, and Hak Yong Kim, Observation of Toughness Improvements of the Hydroxyapatite Bioceramics Densified by High-Frequency Ceramic Materials – Progress in Modern Ceramics Induction Heat Sintering, *Int. Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [1] 30–37 (2007)
- [206] Khalil Abdelrazek Khalil, Sug Won Kim, N. Dharmaraj, Kwan Woo Kim and Hak Yong Kim, Novel Mechanism to Improve Toughness of the Hydroxyapatite Bioceramics Using High-Frequency Induction Heat Sintering, *Journal of Materials Processing Technology* 187-188 (2007) 417–420.
- [207] Khalil Abdelrazek Khalil and Sug Won Kim, Mechanical Wet-Milling and Subsequent consolidation of Ultra-Fine Al₂O₃-(ZrO₂+3% Mol Y₂O₃) Bioceramics by using High-Frequency Induction Heat Sintering, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17(2007) 21-26.
- [208] Khalil Abdelrazek Khalil, Sug Won Kim and Hak Yong Kim, Consolidation and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite-(ZrO₂ + 3 mol% Y₂O₃) bioceramics by high-frequency induction heat sintering, *Materials Science and Engineering A* 456 (2007) 368–372.
- [209] Khalil Abdelrazek Khalil & Abdulhakim A. Almajid, Effect of high-frequency induction heat sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of nanostructured magnesium/hydroxyapatite nanocomposites, *Materials and Design*, in press, (2012)
- [210] J.R. Groza, *Nanosintering*, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 987–992.
- [211] W. Liu, M. Naka, In-situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering. *Scripta Materialia* 48 (2003) 1225-1230.
- [212]. K.A. Khor, X.J. Chen, S.H. Chan, L.G. Yu, Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique, *Mater. Sci. Eng. A* 366 (2004) 120-126.
- [213]. Lin, F.J.T., de Jonghe, L.C., Rahaman, M.N., 1997. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2269–2277.
- [214] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim Acta*, **47**, 3309, 2002.
- [215]. H.T. Zhang, X.G. Luo, C.H. Wang, Y.M. Xiong, S.Y. Li, X.H. Chen, Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi₂Te₃) synthesized by a hydrothermal method, *Journal of Crystal Growth* 265 (2004) 558–562.
- [216]. Guo'an Tai, Chunyang Miao, Yubo Wang, Yunrui Bai, Haiqian Zhang and Wanlin Guo, Solvothermal synthesis and thermoelectric properties of indium telluride nanostring-cluster hierarchical structures, *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:329.
- [217]. **I. Badea**, S. Novaconi, P. Vlazan, I. Grozescu, P. Sfirloaga, Synthesis and characterization of undoped / Se-doped Bi₂Te₃ semiconductors, 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), Chisinau, 2012.
- [218]. P. Sfirloaga, P. Vlazan, St. Novaconi, **I. Badea**, A. Segneanu, I. Grozescu, The influence of reaction time on the formation process of tin telluride, Brasov, 2012.
- [219]. S. Novaconi, P. Vlazan, I. Malaescu, **I. Badea**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, Doped Bi₂Te₃ nano-structured semiconductors obtained by ultrasonically assisted hydrothermal method, *Central European Journal of Chemistry*, accepted 2013.
- [220]. St. Novaconi, P. Vlazan, **I. Badea**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nano-structured Bi₂Te₃ semiconductors for thermal energy recovery: THE 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, ROCAM, Brasov, Romania, 2012.