

Obținerea nanoparticulelor de PbTe prin metoda solvatotermală și studiul proprietăților termoelectrice.

T.Guțul, Iu. Mîrzac, V.Fiodorov, V.Suman

Institute of Electronic Engineering and Nanotechnology, Academiei str. 3/3, MD – 2028,

Chișinău, Republic of Moldova

tatiana.g52@mail.ru

Abstract - Solvato-thermal method is used to synthesize nanoparticles and other solid substances in a closed system (autoclave), using the organic compounds as solvent, at high temperatures. Using this method and varying the synthetic conditions, for example: the molar ratio of surfactants, temperature, we can obtain various types of nanomaterials: nanowires, nanoboxes. In this paper, we bring out the comparative study of thermoelectric properties of nano – PbTe and bulk crystals.

Termeni cheie — PbTe, nanoparticule, proprietăți termoelectrice.

I. INTRODUCERE

Aspectele specifice ale proprietăților semiconductorilor IV-VI față de alți semiconductori sunt cele mai pronunțate în compușii cu telurul PbTe, SnTe, PbSnTe etc [1-2]. Din aceste considerente se preconizează dezvoltarea metodelor nanotehnologice de structurare la scară nanometrică însoțite de cercetarea complexă a proprietăților nanocompozitelor pe baza teluridelor de plumb și staniu.

II. METODA DE SINTEZĂ

În primul vas au fost dizolvate 0,2 g polietilenglicol (PEG –Ms=6000) în 3- 4 ml apă. În al doilea vas în 1 ml apă au fost dizolvate 0,8 g NaOH utilizând un amestecător magnetic, apoi în acest vas au mai fost adăugate 8 ml etanol și 0,04 g Te. În vasul cu polietilenglicol s-a adăugat 0,14 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Conținutul primului vas a fost plasat în vasul al doilea. Ca rezultat soluția obținută era transparentă, iar pe fundul vasului era Te. Au fost adăugate 3 ml $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, după care soluția este plasată în autoclav. Autoclavul este menținut ulterior 24 h în cuptor la temperatura 180°C [3].

Probele obținute în procesul de sinteză prezintă un sistem polidispers alcătuit din nanoparticule de diferite dimensiuni, polimer și produsele rezultante ale reacției. Separarea nanoparticulelor după criteriul dimensiunii a fost realizată utilizând metoda precipitării selective după dimensiuni, care constă în centrifugarea consecutivă a soluțiilor obținute în baza probelor cu nanoparticule și a diferitor dizolvanți, spre exemplu etanol [4]. Astfel, în soluția ce conținea nanoparticule se adăuga etanol, apă distilată și se efectua centrifugarea. Nanocristalele cele mai mari se depuneau sub formă de precipitat, care ulterior era separat de soluție prin centrifugare. Centrifugarea se realiza la viteza de 3000 rot/min. Precipitatul obținut era dispersat în etanol și apă distilată și era din nou centrifugat [5]. Această operație a fost repetată de 5-10 ori. În

acest mod a fost realizată purificarea nanoparticulelor de alți produși ai sintezei și separarea lor după criteriul dimensiunii. Pentru măsurarea parametrilor electrici a nanopulberii de PbTe obținute, din pulbere se confecționează probă de formă paralelipipedică prin presare. Nanoparticulele se introduc în orificiul din presa (dimensiunea orificiului este de 10×2 mm), și asupra acesteia se acționează cu o presiune de 120 atm la presa hidraulică, adică asupra orificiului în care se găsește pulberea de PbTe acționează o presiune de 158440 atm.

III. PROPRIETĂȚILE GALVANOMAGNETICE ȘI EFECTELE TERMoeLECTRICE ALE NANO-PbTe

Proba dată a fost făcută din nanopulbere de PbTe sintetizată prin metoda solvatotermală. Pulberea de nanoparticule a fost presată pentru a obține o probă paralelipipedică, careia să-i măsurăm parametrii caracteristici. În cazul măsurării parametrilor electrici ai probelor din nanopulbere de PbTe, situația este complicată de faptul că acestor probe nu li se pot pune nemijlocit contactele de măsurare, astfel se utilizează contacte arcuite, care sunt însă nestabile și nu asigură exactitatea necesară experimentului. Din acest motiv, în majoritatea măsurărilor parametrilor probei nano, am extrapolat datele obținute în vederea observării tendinței generale a evoluției parametrului corespunzător.

În **Fig. 1.** este prezentată evoluția comparativă a concentrației purtătorilor de sarcină a probei nano PbTe și a celei cristaline. La temperaturi joase concentrația gurilor și în crystal, și în nano PbTe este practic aceeași $\approx 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Din graficul dat se observă că la temperaturi joase, până la $T \approx 120 \text{ K}$, creșterea concentrației în ambele probe este relativ mică. Cu creșterea de mai departe a temperaturii, concentrația se mărește mai rapid, în cazul probei nano această majorare fiind mai bruscă. Astfel, la temperatura de 330 K concentrația în proba nano este cu un ordin mai mare decât în proba cristalină. Energia de activare a probei cristaline este de $E_{a1}=0,19 \text{ eV}$, iar cea a probei nano $E_{a2}= 0,21 \text{ eV}$.

În **Fig. 2.** este arătată dependența mobilității de temperatură a probelor nano și cea cristalină. Din cauza contactelor nestabile ale probei nano, punctele experimentale obținute în timpul măsurării sunt destul de împrăștiate, însă oricum se observă tendința generală de creștere.

Astfel, dacă în proba cristalină la temperaturi joase până la $T \approx 100 \text{ K}$ mobilitatea se micșorează mai lin, iar apoi urmează o scădere aproape liniară a acesteia, atunci pentru proba nano, conform extrapolării efectuate, regiuni cu micșorare lină a mobilității nu se observă.

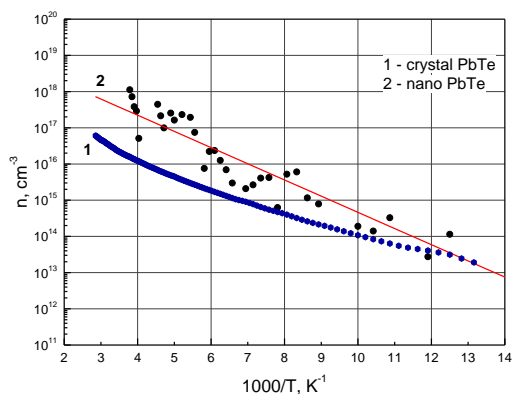


Fig. 1. Dependenta comparativă a concentrației de temperatură: 1-proba cristalină, 2- proba de nano PbTe.

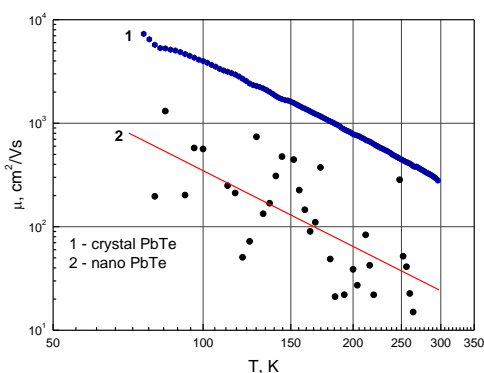


Fig. 2. Dependenta comparativă a mobilității de temperatură: 1-proba cristalină, 2- proba de nano PbTe.

De asemenea, atât în proba cristalină, cât și în cea nano, în intervalul de temperaturi 80 -300 K, mobilitatea se micșorează cu două ordine, valoarea acesteia variind în intervalul $10^3 - 10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ în cazul probei nano și $10^4 - 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pentru proba cristalină. Înclinările ambelor curbe sunt foarte asemănătoare și din ele determinăm valoarea coeficientului de împrăștiere. Am obținut astfel pentru proba cristalină $\nu_1 \approx -2$, și $\nu_2 = -2,1$, valori care vor fi utilizate ulterior la determinarea energiei de activare cu ajutorul conductibilității electrice.

Variația electroconductibilității funcție de temperatură este prezentată în **Fig. 3**. Din datele respective observăm că la temperaturi joase, pînă la $T \approx 90 \text{ K}$ conductibilitatea probei nano este mai mică decît a probei cristaline cu un ordin. Dat fiind faptul că conductibilitatea probei nano crește mai rapid, astfel diferența de un ordin se micșorează rapid și de la $T \approx 130 \text{ K}$ conductibilitățile ambelor probe sunt de același ordin (10^{-1}), iar la $T \approx 160 \text{ K}$ conductibilitățile se egalează (la $\sigma \approx 0,4 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). În continuare conductibilitatea probei nano devine mai mare decît a celei cristaline și la temperatura camerei și mai sus diferența este destul de esențială. De asemenea trebuie să remarcăm faptul că, dacă conductibilitatea probei cristaline variază cu aproximativ două

ordine (în intervalul $10^{-2} - 10^0$), atunci a probei nano variază cu 4 ordine (în intervalul $10^{-3} - 10^0$).

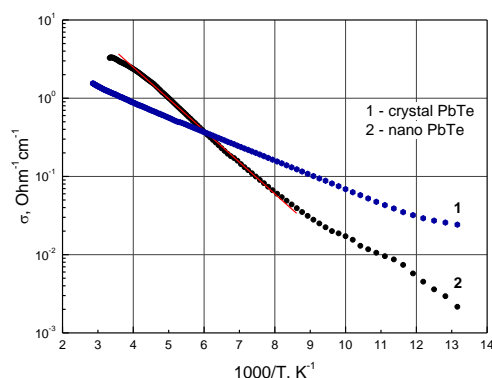


Fig. 3. Dependenta electroconductibilității de temperatură în proba: 1- proba cristalină, 2 – proba de nano PbTe.

Energia de activare determinată luînd în considerație coeficientul de împrăștiere determinat anterior este $E_{a1} = 0,19 \text{ eV}$ și $E_{a2} = 0,2 \text{ eV}$.

IV. CONCLUZII

Au fost obținute nanocristale de PbTe utilizînd metoda chimică solvatomtermală. Din difractograme au fost evaluate dimensiunile nanoparticulelor obținute, care variază între 20-30 nm, și compoziția corespunde PbTe. Concentrația la 80 K este de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ și mobilitatea - de $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ concentrația de sinteza la temperatură înaltă din faza de soluție. Din nanopulberea PbTe obținută prin metoda solvatomtermală au fost presate probele, cărora li s-au măsurat parametrii galvanomagnetici și termoelectrice. Din măsurările galvanomagnetice ale cristalului a fost obținută energia de activare de $E_{a1} = 0,19 \text{ eV}$ și $E_{a2} = 0,17 \text{ eV}$, care corespunde lățimii benzii interzise în cristalul de PbTe.

BIBLIOGRAFIE

- [1] V.G. Kantser, "Thermoelectricity of low-dimensional nanostructured materials/ chapter, Book, "Nanoscale Devices-Fundamentals and Applications", Springer pp. 291-307 (2006)
- [2] Min-Seok Kim, Woo-Jin Lee, Ki-Hyun Cho, Jae-Pyoung Ahn, and Yun-Mo Sung, "Spinodally Decomposed PbSe-PbTe Nanoparticles for High-Performance Thermoelectrics: Enhanced Phonon Scattering and Unusual Transport Behavior", ACS Nano, 10 (7), pp 7197-7207, 2016.
- [3] T.Gutsul, A.Todosiciuc. Solution-Phase Synthesis of Mixtures of PbTe and Te Nanoparticles. The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, of the Moldavian Academy of Sciences, May 26 - 28, 2009, Chișinău, Moldova.
- [4] Kantser, V. G. Meglei, D. F. Rusu, A. I., "Double glass drag spinning method of fabrication of thermoelectric coaxial cables and microthermocouples", Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol.8, Nr.2. – pp. 601-603 INOE & INFM, 2006.
- [5] C. J. Vineis, T. C. Harman et al., "Carrier concentration and temperature dependence of the electronic transport properties of epitaxial PbTe and PbTe/PbSe nanodot superlattices", Physical Review B 77, pp. 235202 – 235207, 2008.