

University of Groningen

Effect of morphology and microstructure on the thermal conductivity of chalcogenide thermoelectric materials

Lian, Hong

DOI:

[10.33612/diss.180380682](https://doi.org/10.33612/diss.180380682)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2021

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Lian, H. (2021). *Effect of morphology and microstructure on the thermal conductivity of chalcogenide thermoelectric materials*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.180380682>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

In dit proefschrift heb ik de structuur en morfologie onderzocht van een aantal typische thermo-elektrische materialen en de invloed hiervan op de prestaties van de materialen. In onze wereld zijn de energiecrisis en milieuvervuiling twee grote problemen die men dient te adresseren. Thermo-elektrische materialen hebben veel aandacht ontvangen in dit opzicht door hun vermogen om direct warmte-energie en elektrische-energie om te zetten in elkaar, op een vervuilingsvrij, zeer betrouwbaar en onderhoudsvrije manier.

Dit proefschrift beschrijft de synthese van vier materialen, $\text{Pb}_{0.49}\text{Ge}_{0.51}\text{Te}$, Pb_{1-x}Te , Cu_2S en $\text{Cu}_{2+x}\text{X}_{0.01}\text{Se}$, die vervaardigd zijn door hoog-temperatuur vaste stof methodes met gecontroleerde koel-procedures. Het hoofddoel is om de Seebeck-coëfficiënt en thermische geleiding te reguleren door de structuur en morfologie van de materialen te beheersen, met als ultiem doel om de thermo-elektrische prestaties te verbeteren en om het vooruitzicht te vergroten deze materialen te gebruiken in applicaties.

Hoofdstuk 1 geeft een introductie van de betrokken thermische effecten en de factoren die de prestaties van de thermo-elektrische materialen beïnvloeden. Ook biedt het een overzicht van de huidige stand van zaken van een aantal veelbelovende materialen. Hoofdstuk 2 geeft een introductie van de methodes die gebruikt zijn voor de preparatie en karakterisatie van de materialen in dit proefschrift.

In Hoofdstuk 3 ligt de focus op het reguleren van het fasescheidingseffect en de invloed hiervan op de thermische geleiding van $\text{Pb}_{0.49}\text{Ge}_{0.51}\text{Te}$. Hier wordt aangetoond dat de fasescheiding kan worden beheerst door de gebruikte koel-procedure van de vloeibare fase tijdens de preparatie van de monsters. Het PbTe-GeTe systeem ondergaat spinodale ontbinding, wat leidt tot een complexe microstructuur dat bestaat uit Ge- en

Pb-rijke domeinen. De veranderingen die plaatsvinden in de microstructuur zijn onderzocht, vanaf het begin tot het eind van het proces van spinodale ontbinding, door middel van een combinatie van röntgendiffractie, rasterlektronenmicroscopie en transmissie-elektronenmicroscopie. Deze technieken laten toe om de structuur en morfologie van de materialen met precisie te analyseren en ook om de elementaire composities van de verschillende domeinen te bepalen.

Hoofdstuk 4 beschrijft de groei van niet-stoichiometrische $Pb_{1-x}Te$ monokristallen met verschillende morfologieën, en polykristallijne materialen met dezelfde compositie, door het spoedig koelen van vloeibaar Pb-Te in vacuüm. Eerdere studies over PbTe concentreerden zich bijna exclusief op stoichiometrische monsters, dus het feit dat Pb-arme $Pb_{1-x}Te$ kan worden gestabiliseerd biedt een grotere reikwijdte en meer opties voor de optimalisatie van thermo-elektrische materialen gebaseerd op PbTe.

In Hoofdstuk 5 wordt gebruik gemaakt van dezelfde simpele methode van snel koelen vanuit de smelt om Cu_2S monsters te stabiliseren die beide monoklien en tetragonale fases bevatten. De gebruikte koel-procedure bepaalt de microstructuur en verdeling van de twee fases, wat een significante invloed heeft op de thermische geleiding. De stabiliteit en thermo-elektrische eigenschappen van deze monsters met gemengde fases worden onderzocht.

In Hoofdstuk 6 worden koper selenide monsters met rhombohedrale symmetrie en een overmaat Cu ($Cu_{2+x}Se$, waar $x = 0.12$ tot 0.15) verkregen door spoedig af te koelen vanaf hoge temperatuur. Daarnaast wordt hier aangetoond dat doperen met de zeldzame aardmetalen Gd, Ho en Yb de Seebeck-coëfficiënt verbetert, en dus ook de ZT waarde, door beïnvloeding van de energie banden. Hoofdzakelijk de vermogensfactor S^2/ρ , wordt erg verbeterd in de temperatuurregio onder 400 K, wat leidt tot thermo-elektrische prestaties bij kamertemperatuur die beloven even goed te zijn als Bi_2Te_3 , de beste bekende materiaal voor dit temperatuurbereik.

Samenvattend, dit proefschrift biedt nieuwe inzichten in hoe de koel-procedure en koelsnelheid gedurende het proces van het prepareren van het materiaal, gebruikt kan worden om de chemische compositie en microstructuur, van systemen die neigen te segregeren naar verschillende chemische en/of structurele fasen, te beheersen. Dit is een effectieve wijze om de warmtegeleiding te beïnvloeden en biedt een manier om de thermo-elektrische prestaties van verscheidene materialen te optimaliseren.