

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**  
**KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**  
**BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG**

-----❦-----

**LÊ VĂN PHỤ**  
**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**KHẢO SÁT QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU**  
**KHỐI  $ZnO$  ĐỒNG PHA TẠP Ga-In CHO**  
**ỨNG DỤNG NHIỆT ĐIỆN**

**Giảng viên hướng dẫn:**  
**PGS.TS. PHAN BÁCH THẮNG**

***Tp.HCM, 2018***

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN  
KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU  
BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG**

-----❦-----

**LÊ VĂN PHỤ**  
**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**KHẢO SÁT QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU  
KHỐI  $ZnO$  ĐỒNG PHA TẠP Ga-In CHO  
ỨNG DỤNG NHIỆT ĐIỆN**

**Giảng viên hướng dẫn:  
PGS.TS. PHAN BÁCH THẮNG**

***Tp.HCM, 2018***

## **LỜI CẢM ƠN**

Đầu tiên, em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến thầy Phan Bách Thắng, người đã truyền dạy những kiến thức quý báu, sự tận tình chỉ bảo và truyền ngọn lửa nhiệt huyết trong quá trình học tập.

Em xin cảm ơn đến quý thầy cô giáo Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM nói chung và khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, bộ môn Vật liệu nano và màng mỏng nói riêng đã nhiệt tình chỉ dạy, truyền đạt kiến thức quý báu trong 4 năm học đại học.

Em xin cảm ơn đến cô Tạ Thị Kiều Hạnh, cô Phạm Kim Ngọc, anh Nguyễn Hữu Trương, anh Hoàng Văn Dũng và anh Phạm Thanh Tuấn Anh đã quan tâm hỗ trợ, chỉnh sửa kiến thức trong quá trình hoàn thành khóa luận. Em cũng cảm ơn đến phòng thí nghiệm VLKTC đã tạo mọi điều kiện hỗ trợ em trong quá trình làm hoàn thành khóa luận này.

Em xin cảm ơn chân thành Trung Tâm Nghiên Cứu Vật Liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR), Phòng thí nghiệm Vật Liệu Nano Màng Mỏng đã hỗ trợ em trong quá trình phân tích mẫu.

Em xin cảm ơn Thu Thảo, Hương Thảo, Hồng những người đã đồng hành cùng em hoàn thành khóa luận này và tất cả các bạn 14MM đã cùng nhau cố gắng trong 4 năm đại học.

Cuối cùng, cảm ơn cha mẹ đã dạy dỗ, động viên và là chỗ dựa tinh thần cho con!

Sinh viên

Lê Văn Phụng

14MM Khoa khoa học vật liệu.

# MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN .....	i
MỤC LỤC .....	ii
DANH SÁCH CÁC TỪ VIẾT TẮT .....	iv
DANH SÁCH HÌNH ẢNH .....	v
DANH SÁCH BẢNG BIỂU .....	vi
TÓM TẮT .....	vii
MỞ ĐẦU .....	viii
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ TÍNH CHẤT VÀ VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN.....	1
1.1 Hiện tượng và hiệu ứng nhiệt điện .....	1
1.1.1 Hiệu ứng Seebeck.....	1
1.1.2 Hiệu ứng Peltier .....	2
1.1.3 Giới thiệu về công nghệ pin nhiệt điện-Ứng dụng.....	4
1.1.4 Pin nhiệt điện.....	5
1.2 Các tính chất nhiệt điện cơ bản.....	6
1.2.1 Độ dẫn điện .....	7
1.2.2 Hệ số dẫn nhiệt ( $\kappa$ ).....	8
1.2.3 Hệ số Seebeck .....	8
CHƯƠNG 2. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU .....	10
2.1 Tổng quan về vật liệu ZnO khối .....	10
2.1.1 Cấu trúc tinh thể .....	10
2.1.2 Tính chất và ứng dụng.....	10
2.1.3 Vật liệu ZnO pha tạp .....	11
2.2 Tổng quan về vật liệu có cấu trúc Delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ .....	12

2.2.1	Cấu trúc vật liệu .....	12
2.2.2	Tính chất điện của vật liệu .....	13
2.3	Các nghiên cứu về các loại vật liệu nhiệt điện hiện nay. ....	14
<b>CHƯƠNG 3: THỰC NGHIỆM.....</b>		<b>16</b>
3.1	Quy trình chế tạo vật liệu gốm.....	16
3.1.1	Chế tạo vật liệu loại N IGZO .....	17
3.1.2	Chế tạo vật liệu loại P $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ .....	19
3.2	Lắp ráp linh kiện .....	20
3.3	Thiết lập hệ và đo dòng thế của linh kiện pin nhiệt điện .....	22
<b>CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.....</b>		<b>24</b>
4.1	Phân tích cấu trúc vật liệu bằng nhiễu xạ tia X. ....	24
4.2	Phân tích tính chất nhiệt của các loại vật liệu loại n.....	27
4.3	Khảo sát sự hoạt động của linh kiện. ....	31
4.4	Kết quả đạt được. ....	32
4.5	Hướng phát triển tương lai.....	33

## DANH SÁCH CÁC TỪ VIẾT TẮT

Kí hiệu viết tắt	Tên đầy đủ	Ý nghĩa
<b>IGZO</b>	Indium Gallium doped Zinc oxide	Kẽm oxit pha tạp Indium và Gallium
<b>M1</b>	Mẫu 1	Bột ép nung 1400°C
<b>M2</b>	Mẫu 2	Bột ép khối nung 1000°C- nghiền bột-ép khối nung 1400°C.
<b>M3</b>	Mẫu 3	Bột nung 1000°C- ép khối nung 1400°C
<b>MCCO</b>	Magie Crom doped Copper (I) oxit	Đồng (I) oxide pha tạp Magie và Crom
<b>TEG</b>	Thermoelectric Generator	Pin nhiệt điện
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

# DANH SÁCH HÌNH ẢNH

Hình 1. 1 Mô tả hiệu ứng nhiệt điện.....	1
Hình 1. 2 Mô tả thiết bị nhiệt điện dạng khối hoạt động dựa trên hiệu ứng Seebeck.....	2
Hình 1. 3 Mô tả hiệu ứng Peltier.....	3
Hình 1. 4 Mô tả thiết bị nhiệt điện dạng khối hoạt động dựa trên hiệu ứng Peltier. <sup>[5]</sup> ..	3
Hình 1. 5 Mô tả hướng di chuyển của hạt tải n, p và dòng điện <sup>[10]</sup> .....	6
Hình 2. 1 Cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO .....	10
Hình 2. 2 Cấu trúc Delafossite của CuCrO <sub>2</sub> .....	13
Hình 3. 1 Sơ đồ Quy trình thực nghiệm.....	18
Hình 3. 2 Trái: Chu trình nung 1000°C, Phải: Chu trình nung 1400°C.....	18
Hình 3. 3 Hình ảnh các mẫu vật liệu khối loại n sau khi tổng hợp.....	19
Hình 3. 4 Sơ đồ chế tạo vật liệu loại p .....	19
Hình 3. 5 Hình ảnh mẫu vật liệu loại P sau khi được tổng hợp.....	20
Hình 3. 6 Mô đun nhiệt điện.....	21
Hình 3. 7 Sơ đồ chế tạo linh kiện in nhiệt điện .....	21
Hình 3. 8 Trái: Tạo điện cực cho chân n, p, đế ceramic, Phải: Kẹp linh kiện chuẩn bị nung .....	22
Hình 3. 9 Trái: sơ đồ mạch điện, Phải: Sơ đồ thực tế.....	22
Hình 3. 10 Bếp gia nhiệt.....	23
Hình 4. 1 Giảm độ nhiễu xạ tia X của các tiền chất và IGZO sau khi sấy 120°C. ....	24
Hình 4. 2 So sánh giảm độ nhiễu xạ của các mẫu M1, M2, M3. ....	25
Hình 4. 3 Kết quả tính chất nhiệt điện của M1, M2, M3.....	27
Hình 4. 4 Đồ thị biểu diễn độ dẫn điện của M1, M2, M3. ....	28
Hình 4. 5 Đồ thị biểu diễn hệ số Seebeck của 3 mẫu M1, M2, M3. ....	29
Hình 4. 6 Đồ thị biểu diễn hệ số công suất của 2 mẫu M1, M2, M3.....	30
Hình 4. 7 Đồ thị công suất – nhiệt độ.....	32

## DANH SÁCH BẢNG BIỂU

Bảng 2. 1 Tính chất điện của Delafossite <sup>[15]</sup> .....	13
Bảng 2. 2 Tính chất vật liệu của Delafossite CuCrO <sub>2</sub> sau khi pha tạp. <sup>[15]</sup> .....	14
Bảng 3. 1 Quy trình thực nghiệm chế tạo thực nghiệm bia vật liệu loại n, p. ....	16
Bảng 3. 2 Bảng danh sách các hóa chất dùng trong tổng hợp bia gốm loại n, p. ....	16
Bảng 3. 3 Khối lượng các oxit thành phần của vật liệu loại n.....	17
Bảng 3. 4 Bảng khối lượng oxit thành phần.....	19
Bảng 4. 1 Kích thước hạt.....	26
Bảng 4. 2 Bảng số liệu về dòng và thế khi áp nhiệt của linh kiện nhiệt điện sử dụng vật liệu loại nM3 kết hợp với loại p. ....	31



## TÓM TẮT

Với mục tiêu đề tài là tạo ra một linh kiện nhiệt điện có khả năng chuyển từ năng lượng nhiệt sang năng lượng điện dựa trên vật liệu ZnO pha tạp và Delafossite. Khóa luận này phân tổng quan nêu lên các tính chất về vật liệu nhiệt điện và các yêu cầu tính chất đối với vật liệu để có được các linh kiện nhiệt điện có hiệu quả chuyển đổi tốt nhất. Tiếp theo là đề cập về loại vật liệu nghiên cứu cho đề tài là bán dẫn và các nghiên cứu đi trước về vật liệu này cho linh kiện nhiệt điện. Cũng như tình hình các nghiên cứu về vật liệu nhiệt điện hiện nay và khảo sát các tính chất của linh kiện. Trong phần thực nghiệm, bước đầu tập trung chế tạo vật liệu loại n - IGZO bằng phương pháp bột nhào ứng dụng vào linh kiện nhiệt điện.

Chương 1: Tổng quan tính chất và vật liệu nhiệt điện. Đưa ra khái niệm về hiện tượng nhiệt điện, các hiệu ứng nhiệt điện xảy ra trong vật liệu và tính chất nhiệt điện cơ bản. Giới thiệu về công nghệ pin nhiệt điện được quan tâm và cũng như tính cấp thiết của đề tài pin nhiệt điện góp phần vào vấn đề năng lượng của các nước trên thế giới hiện nay.

Chương 2: Tổng quan về tính chất và ứng dụng của vật liệu được sử dụng. Trình bày được các tính chất và ứng dụng của vật liệu được sử dụng cho nghiên cứu chế tạo linh kiện nhiệt điện. Cho thấy được vật liệu đáp ứng được các yêu cầu về độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt và hệ số Seebeck. Đưa ra một số nghiên cứu đã được thực hiện của các tác giả nước ngoài về loại vật liệu IGZO và cấu trúc Delafossite được sử dụng trong nghiên cứu này, để có thể cho thấy được mức độ tình hình nghiên cứu về loại vật liệu này ở các nước ngoài.

Chương 3: Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất. Đưa ra phương pháp chế tạo, và các kỹ thuật khảo sát riêng biệt được sử dụng về cấu trúc vật liệu, các hệ số về độ dẫn điện và hệ số Seebeck. Từ đó, có thể tìm ra điều kiện cần được cải tiến.

Chương 4: Kết quả và thảo luận

## MỞ ĐẦU

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

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

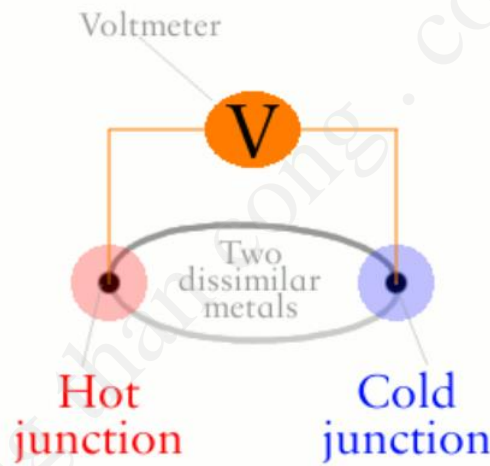
Nhưng hiện nay công nghệ pin nhiệt điện còn hiệu suất thấp chỉ chuyển hóa khoảng 10% năng lượng nhiệt chúng nhận ngoài ra những loại pin thương mại như hiện nay chỉ hoạt động ở nhiệt độ thấp dưới 250 °C. Để khắc phục tình trạng này các nhà khoa học đã nghiên cứu nhiều loại vật liệu mới, thừa hưởng từ các nghiên cứu trước về tổng hợp vật liệu nhiệt điện chúng tôi chọn đề tài: **Khảo sát quy trình tổng hợp vật liệu khối ZnO đồng pha tạp Ga-In cho ứng dụng nhiệt điện.**

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ TÍNH CHẤT VÀ VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN.

## 1.1 Hiện tượng và hiệu ứng nhiệt điện

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

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



Hình 1.1 Mô tả hiệu ứng nhiệt điện

### 1.1.1 Hiệu ứng Seebeck

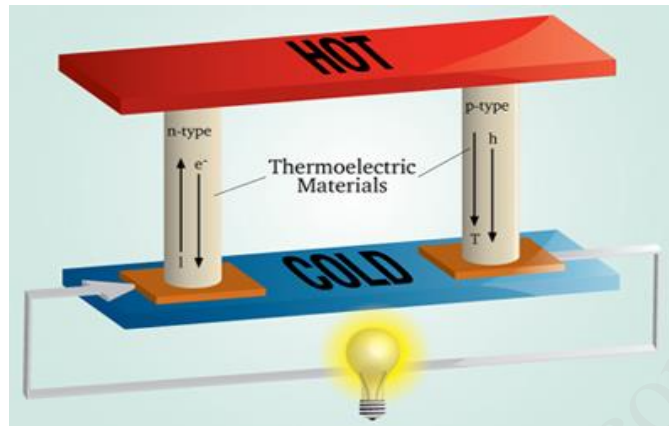
Hiệu ứng Seebeck là sự chuyển hóa chênh lệch nhiệt độ thành điện thế, và được đặt theo tên nhà vật lý người Đức, Thomas Seebeck, phát hiện vào năm 1821. Điện thế  $V$  tạo ra có thể tính theo công thức:

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

Trong đó:  $S_A, S_B$  là hệ số Seebeck của kim loại A, B và là một hàm của nhiệt độ;  $T_1, T_2$  là nhiệt độ của hai mối nối. Hệ số Seebeck không phải là một hàm tuyến tính theo nhiệt độ, nó phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối của vật dẫn. Nếu hệ số Seebeck không thay đổi trong dải nhiệt độ đo, công thức (1.1) có thể viết lại gần đúng như sau:

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

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



**Hình 1. 2** Mô tả thiết bị nhiệt điện dạng khối hoạt động dựa trên hiệu ứng Seebeck.

Hình ảnh mô tả cách các lỗ trống của loại p và các điện tử của loại n chuyển động khi có nguồn nhiệt cấp vào. Khi gia nhiệt vào một đầu vật liệu loại N, các điện tử nhận năng lượng nhiệt sẽ có xu hướng di chuyển đến vùng có năng lượng thấp hơn (đầu còn lại). Lúc này, bên phía mặt có nhiệt độ thấp hơn tích tụ các điện tích nên điện thế tại đầu này mang dấu âm ( $V_e < 0$ ), còn đầu nóng do mất đi các điện tử nên điện thế là dương ( $V_h > 0$ ). Đối với vật liệu loại P, lỗ trống cũng di chuyển tương tự điện tử, làm cho đầu vật liệu tiếp xúc với nguồn nhiệt mang điện thế là âm, đầu lạnh ngược lại. Điện cực tại đầu lạnh loại n sẽ tích thế ( $V_n < 0$ ) trái dấu với điện cực tại đầu lạnh của loại p ( $V_p > 0$ ). Thiết bị nhiệt điện tạo ra một hiệu điện thế giữa hai đầu điện cực, khi nối với tải (điện trở, đèn led...) sẽ xuất hiện dòng điện.

### 1.1.2 Hiệu ứng Peltier

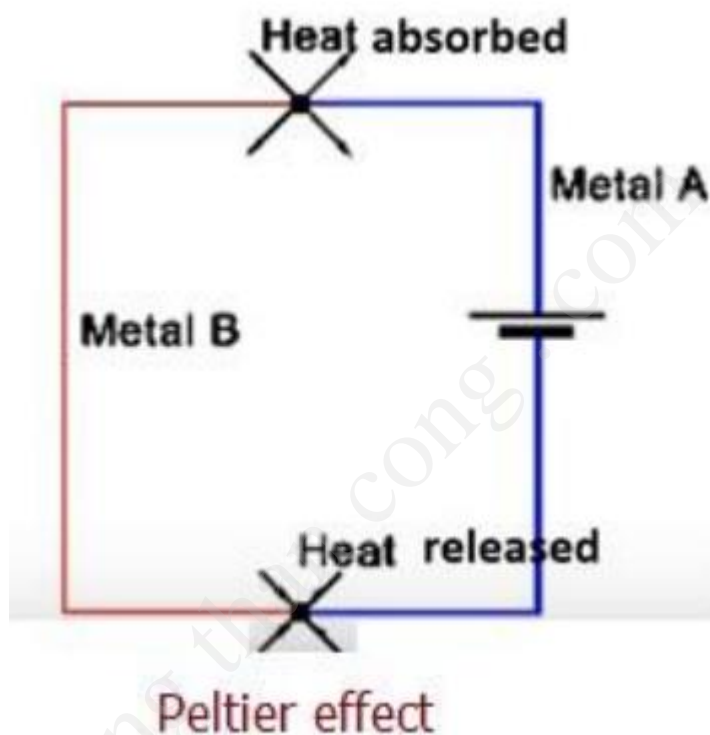
Hiệu ứng Peltier là nhiệt tỏa ra hoặc thu vào ở mối nối giữa hai vật khác nhau khi có dòng điện chạy qua, và được đặt theo tên của nhà vật lý người Pháp, Jean Charles Peltier, người đã phát hiện ra hiện tượng này vào năm 1834.

Khi có một dòng điện đi qua mối nối giữa hai kim loại A và B, sẽ có nhiệt tỏa ra hoặc thu vào mối nối. Nhiệt lượng Peltier Q tỏa ra bởi chỗ nhiệt độ T1 trong một đơn vị thời gian là:

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

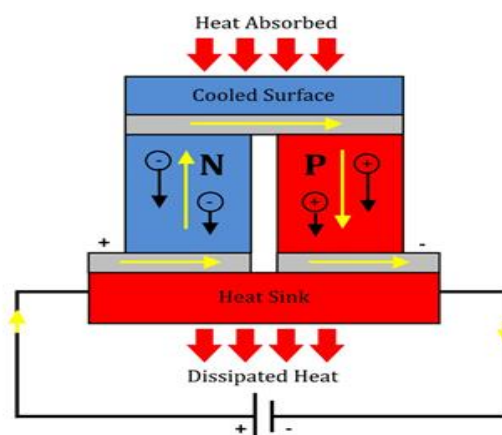
Trong đó:

- +  $Q$  là nhiệt lượng chuyển đổi (J).
- +  $\Pi_{AB}$  là hệ số Peltier của cặp kết hợp giữa A và B (J/A).
- +  $\Pi_A, \Pi_B$  là hệ số Peltier của vật liệu A và B (J/A).
- +  $I$  là cường độ dòng điện đi qua lớp chuyển tiếp (A).



**Hình 1. 3** Mô tả hiệu ứng Peltier.

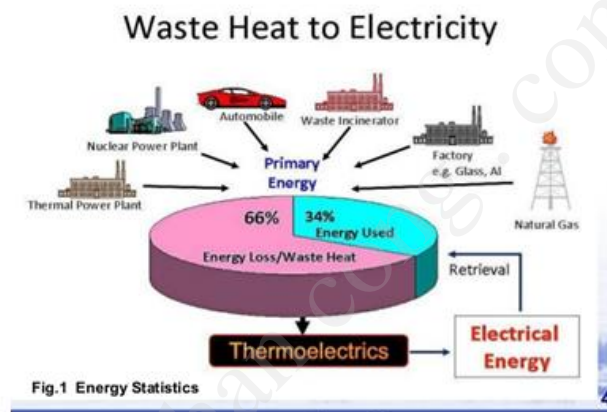
Các phân tử nhiệt điện ứng dụng hiệu ứng này làm bộ phận làm mát cho các thiết bị chuyên dụng và dân dụng.



**Hình 1. 4** Mô tả thiết bị nhiệt điện dạng khối hoạt động dựa trên hiệu ứng Peltier.[5]

### 1.1.3 Giới thiệu về công nghệ pin nhiệt điện-Ứng dụng

Những thay đổi mạnh mẽ trong việc biến đổi khí hậu đã thúc đẩy nhu cầu ngày càng tăng các nghiên cứu về các năng lượng thay thế. Những thay đổi nhanh chóng về khí hậu chủ yếu là do việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch để vận chuyển và tập năng lượng. Do những thách thức về khí hậu, một số nước trên thế giới cam kết giảm thiểu tiêu thụ năng lượng sơ cấp thông qua việc tăng hiệu quả trong sản xuất, phân phối và sử dụng, hạn chế tối đa lượng khí thải carbon dioxide và tăng cường sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo [4].



**Hình 1. 5** Hiệu suất năng lượng sử dụng.

Sự phát triển nhanh chóng của công nghệ năng lượng điện tử đã cho phép thực hiện các hệ thống tiết kiệm năng lượng cao như xe điện [3]. Cục quản lý năng lượng Hoa Kỳ trong năm 2011 đã ước tính rằng gần hai phần ba tổng nhu cầu xăng dầu là từ ngành vận tải. Với giả định rằng sản lượng dầu hàng ngày giữ ổn định ở mức 63.5 triệu thùng, dự trữ dầu toàn cầu được dự đoán là sẽ kéo dài khoảng năm mươi năm [2]. Trong ngành công nghiệp Pháp, 75% năng lượng cuối cùng được sử dụng cho các mục đích như lò nung, lò phản ứng, nồi hơi, máy sấy. Tuy nhiên, khoảng 30% nhiệt này được giả định là lãng phí dưới dạng khí thải nóng thải ra, nước làm mát và sản phẩm được làm nóng [1]. Do đó, việc thu hồi và sử dụng nhiệt thải được cho là đóng góp một số năng lượng cho nhu cầu năng lượng của xã hội.

Hiện nay, các loại pin nhiệt điện đã được công nghiệp hóa các linh kiện này có kích thước nhỏ nhẹ và hiệu suất chuyển đổi chưa cao. Thế hệ pin nhiệt điện lần thứ nhất là từ những năm 1960 đến 1990 cho thấy được hệ số phẩm chất của vật liệu

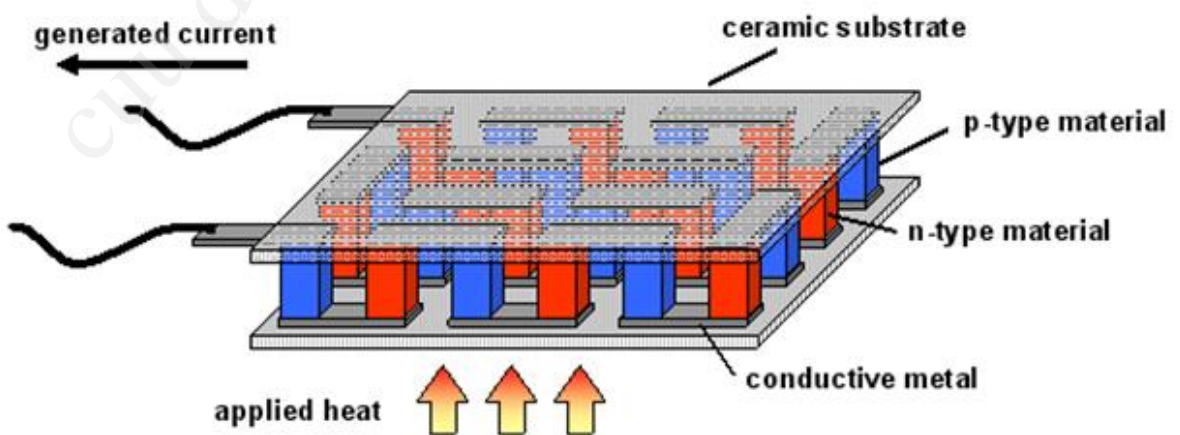
( $ZT=1$ ) và hiệu suất chuyển đổi tối đa khoảng 5% [6]. Thế hệ pin nhiệt điện thứ 2 được tiến hành cho đến năm 2010, trong đó giá trị hiệu suất là khoảng 11%-15% với giá trị  $ZT$  khoảng 1.8 [7]. Thế hệ thứ ba bao gồm các nghiên cứu về các phương pháp tiếp cận mới và các khái niệm khác nhau đã được thực hiện từ năm 2010 cho đến nay, trên vật liệu nhiệt điện khối cho thấy được sự tăng hiệu số giá trị phẩm chất của vật liệu  $ZT \geq 2$  và với hiệu suất đạt khoảng 20% [8]. Các nhà khoa học đang chạy đua để nghiên cứu tìm ra vật liệu và phương pháp tiếp cận mới để có thể cải thiện hiệu suất cũng như nhằm giúp thiết bị có thể hoạt động ở nhiệt độ cao để có thể hoạt động ở nhiệt độ cao trên 1000 °C để chuyển hóa lượng nhiệt thải từ các lò luyện thép, các buồng đốt pit tông.

#### **1.1.4 Pin nhiệt điện**

##### **1.1.4.1 Cấu tạo pin nhiệt điện**

*Cấu tạo một cặp pin nhiệt điện:*

- + Khối bán dẫn loại n
- + Khối bán dẫn loại p
- + Điện cực dẫn
- + Đế ceramic



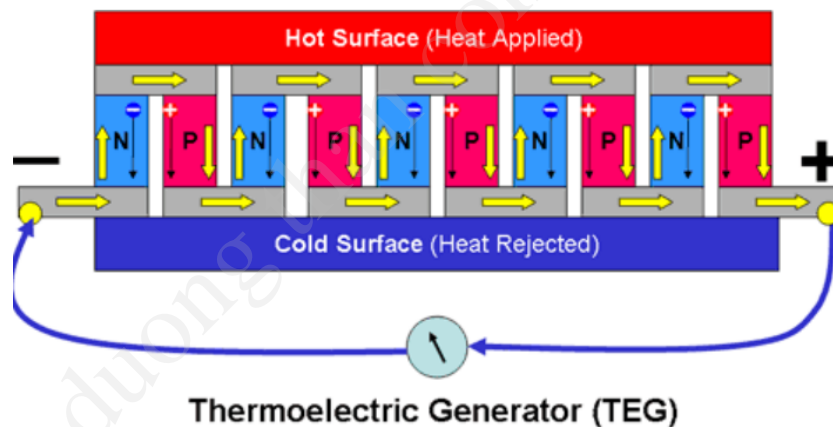
**Hình 1. 5** Cấu tạo một thiết bị nhiệt điện.( [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))



#### 1.1.4.2 Nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động của module nhiệt điện được mô tả trong hình ảnh. Hiệu ứng Seebeck hoạt động dựa trên sự chênh lệch nhiệt độ trên mô-đun bằng cách nung nóng một bên của mô-đun và làm mát bên còn lại. Đầu nóng ta sẽ tạo ra được các cặp electron và lỗ trống mang năng lượng cao. Chúng sẽ di chuyển từ nơi có năng lượng cao sang nơi có năng lượng thấp hơn (mặt lạnh). Ở tại điện cực dẫn chúng sẽ tái hợp với nhau và tạo ra dòng điện [9]. Do ở hai đầu có sự chênh lệch nồng độ chúng sẽ tạo ra được suất điện động gọi là hiệu điện thế Seebeck. Điện tử và lỗ trống sẽ đi ngược chiều nhau.

Để tăng độ lớn của điện thế trong pin nhiệt điện, người ta thường lắp nhiều cặp nhiệt điện nối tiếp với nhau khoảng 10-100 cặp. Khi mắc nối tiếp các hạt tải điện sẽ tập trung ở hai đầu điện cực tạo ra hiệu điện thế lớn như mô tả trong hình ảnh bên dưới.



**Hình 1.6** Mô tả hướng di chuyển của hạt tải  $n$ ,  $p$  và dòng điện [10].

### 1.2 Các tính chất nhiệt điện cơ bản

Để thấy được tiềm năng của một vật liệu có thể ứng dụng trong nhiệt điện ta đo lường hệ số phẩm chất ( $ZT$ ) trong vật liệu đó. Hệ số  $ZT$  là một giá trị mô tả hiệu suất chuyển đổi nhiệt năng thành điện năng, được xác định qua công thức:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (1.4)$$

Trong đó:

- +  $S$ : Hệ số Seebeck (V/K) là tính chất đặc trưng cho vật liệu.



- +  $\sigma$ : Độ dẫn điện của vật liệu (S/m).
- +  $\kappa$ : Độ dẫn nhiệt của vật liệu (W/mK).
- + T: nhiệt độ trung bình giữa nguồn nóng ( $T_H$ ) và nguồn lạnh ( $T_C$ ).

Hệ số công suất, PF ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) của vật liệu:

$$PF = \sigma S^2 \quad (1.5)$$

Hiệu suất của một thiết bị nhiệt điện:

$$\eta_{max} = \frac{T_C - T_H \cdot \sqrt{1 + ZT} - 1}{T_H \cdot \sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.6)$$

Trong đó:

$T_C$ : nhiệt độ mặt lạnh (K)

$T_H$ : nhiệt độ mặt nóng (K)

$ZT$ : hệ số phẩm chất của vật liệu

Thông qua công thức ta có thể thấy rằng: để tăng hiệu suất chuyển đổi nhiệt điện của thiết bị vật liệu cần có các yếu tố sau:

- + Hệ số Seebeck cao **S**- để có được điện áp đầu ra tối đa trên một mức độ chênh lệch nhiệt độ.
- + Hệ số dẫn điện cao  **$\sigma$** - để các electron và lỗ trống có thể di chuyển dễ dàng tạo thành dòng trong vật liệu.
- + Hệ số dẫn nhiệt thấp  **$\kappa$** : để hạn chế sự khuếch tán nhiệt trên thiết bị để duy trì một gradient nhiệt độ lớn.

### 1.2.1 Độ dẫn điện

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

$$\vec{J}_e = \sigma \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

Với  $J_e$  là mật độ dòng điện,  $E$  là cường độ điện trường và  $\sigma$  là độ dẫn điện. Độ dẫn điện là nghịch đảo của điện trở suất,  $\rho$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.8)$$

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

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

### 1.2.2 Hệ số dẫn nhiệt ( $\kappa$ )

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

Hệ số dẫn nhiệt  $\kappa$  là hệ số, có biểu thức tính như sau:

$$\kappa = \frac{J_Q}{|\nabla T|} \quad [\text{W/mK}] \quad (1.9)$$

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

Hệ số dẫn nhiệt của một vật dẫn rắn bao gồm: dẫn nhiệt do điện tử và dẫn nhiệt do mạng tinh thể, có dạng:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{latt}} \quad (1.10)$$

với  $\kappa_e$ ,  $\kappa_{\text{latt}}$  tương ứng là độ dẫn nhiệt của điện tử và độ dẫn nhiệt của mạng tinh thể. Trong các vật liệu dẫn điện theo cơ chế điện tử thì khi tăng độ dẫn điện sẽ làm tăng độ dẫn nhiệt của điện tử, do đó hệ số phẩm chất  $Z$  sẽ không tăng lên được.

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

### 1.2.3 Hệ số Seebeck

Thế nhiệt điện động xuất hiện trong hiệu ứng nhiệt điện có thể biểu diễn thông qua biểu thức dưới đây:

$$\varepsilon = S(T_1 - T_2) \quad (1.11)$$

Hay:

Với  $S = \frac{dV_T}{dT}$  là thế nhiệt điện động riêng hay còn được gọi là hệ số Seebeck.

$$\varepsilon = \int_{T_1}^{T_2} S_T dT \quad (1.12)$$

Hệ số Seebeck, kí hiệu là  $S$  hoặc  $\alpha$  của một vật liệu đo độ lớn của điện thế tạo ra khi có sự chênh lệch nhiệt độ, có đơn vị là V/K. Trong nhiều trường hợp hay dùng đơn vị  $\mu\text{V/K}$ . Sự thay đổi thế nhiệt động  $\Delta V$  tương ứng với sự thay đổi nhỏ của nhiệt độ  $\Delta T$  được gọi là hệ số Seebeck vì sai:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.13)$$

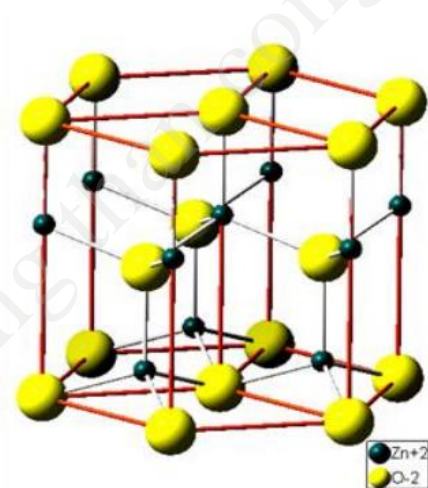
Độ lớn của  $S$  phụ thuộc vào bản chất của vật liệu và nhiệt độ chênh lệch giữa hai đầu vật liệu, tức là ứng với các vật liệu khác nhau các giá trị của thế nhiệt điện động ( $S$ ) sẽ khác nhau.

## CHƯƠNG 2. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU

### 2.1 Tổng quan về vật liệu ZnO khối

#### 2.1.1 Cấu trúc tinh thể

ZnO là một loại bán dẫn được hình thành từ liên kết hóa học giữa nguyên tử kẽm (Zn) và nguyên tử Oxi. ZnO có ba dạng cấu trúc tinh thể: hexagonal wurtzite, zincblende và rock salt. Trong đó, cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO là cấu trúc ổn định, bền vững ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Ở cấu trúc hexagonal wurtzite, mỗi nguyên tử kẽm (Zn) liên kết với 4 nguyên tử ôxi (O) nằm ở 4 đỉnh của tứ diện. Ở nhiệt độ phòng ZnO có các thông số như sau: hằng số mạng lần lượt là:  $a = b = 2,2458$  ;  $c = 5,2060$  ; tương ứng với thể tích một ô cơ sở có giá trị  $V = 47,623$  ; khối lượng riêng  $5,606 \text{ g/cm}^3$  và khối lượng phân tử 81,38.



Hình 2. 1 Cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO

#### 2.1.2 Tính chất và ứng dụng

##### ❖ Tính chất điện của ZnO

ZnO là bán dẫn loại n, độ rộng vùng cấm 3,4 eV ở 300 K. ZnO tinh khiết là chất cách điện, ở nhiệt độ thấp. Dưới đáy vùng dẫn tồn tại 2 mức donor cách đáy vùng dẫn lần lượt là 0,05 eV và 0,15 eV. Ở nhiệt độ thường, electron không đủ năng lượng để nhảy lên vùng dẫn. Vì vậy, ZnO dẫn điện kém ở nhiệt độ phòng. Khi nhiệt độ tăng đến khoảng 200°C- 400°C, các electron nhận được năng lượng nhiệt đủ lớn chúng có thể di

chuyển lên vùng dẫn, lúc đó ZnO trở thành chất dẫn điện.

### ❖ *Tính chất nhiệt của ZnO*

Độ dẫn nhiệt của vật liệu được quyết định bởi sự dao động mạng và sự di chuyển của các electron tự do, độ dẫn nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường xung quanh. Các nghiên cứu cho thấy độ dẫn nhiệt của pha tinh thể Wurtzite ZnO dao động ở khoảng 37-147 W/mK.

### ❖ *Ứng dụng*

ZnO bán dẫn chuyển tiếp thẳng, độ rộng vùng cấm lớn được ứng dụng vào linh kiện quang điện tử như LED, laser, màng mỏng dẫn điện trong suốt dùng trong pin mặt trời và màn hình cảm ứng thay cho vật liệu ITO (Indium pha tạp thiếc) truyền thống đắt tiền [21]. Với dạng nanorod trên bề mặt ZnO có nhiều sai hỏng được ứng dụng nhiều trong cảm biến khí. ZnO có các tính chất áp điện dùng trong các hệ vi cơ điện tử, với tính ổn định công suất cao ít bị nhiễu, hệ nano tạo ra điện, cảm biến ứng suất. Đặc biệt ZnO được nghiên cứu nhiều làm khối bán dẫn loại n ứng dụng trong pin nhiệt điện. Với giá thành thấp, không độc, thân thiện với môi trường, hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao có thể tận dụng nguồn nhiệt thải của các lò nung ở nhiệt độ cao, hứa hẹn sẽ mở ra một hướng nghiên cứu triển vọng cho công nghệ pin nhiệt điện [11].

#### **2.1.3 Vật liệu ZnO pha tạp**

Thông thường ZnO là bán dẫn loại n do điện tử sinh ra từ các nút khuyết oxi trong mạng tinh thể. Nhưng nhìn chung nồng độ hạt tải riêng là nhỏ và không ổn định ( $n_i=10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ở 1000 °C).

Để làm tăng tính dẫn điện của ZnO, người ta thường pha tạp các nguyên tố nhóm IIIA như Al, Ga, In,... Khi đó các ion 3+ thay thế vào vị trí  $\text{Zn}^{2+}$  sẽ là dư một điện tử và bán dẫn trở thành bán dẫn loại n với nồng độ hạt tải tăng lớn hơn nhiều lần. Khi các kim loại chuyển tiếp thay thế vào vị trí  $\text{Zn}^{2+}$  không làm thay đổi cấu trúc Wurtzite của bán dẫn ZnO.

Với các yêu cầu về vật liệu nhiệt điện giữ hệ số Seebeck, độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt thấp và hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao để ứng dụng vào chế tạo linh kiện pin nhiệt điện thì nhiều nhóm nghiên cứu đã quyết định pha tạp Gallium và Indium vào

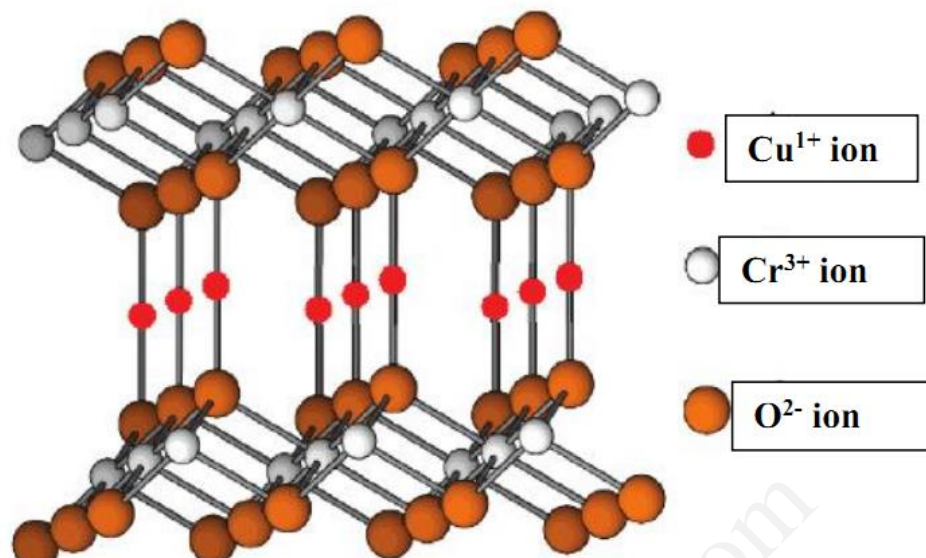
kẽm oxit [12]. Độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt điều phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể của vật liệu. Độ dẫn điện của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ hạt tải và độ linh động của hạt tải và nồng độ của hạt tải có thể điều khiển bằng pha tạp đối với chất bán dẫn. Độ linh động của hạt tải phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể và các sai hỏng tồn tại bên trong cấu trúc tinh thể sẽ gây ra tán xạ, làm giảm độ linh động của hạt tải cũng như độ dẫn điện giảm đồng thời cũng làm cho độ dẫn nhiệt giảm [13]. Chính vì thế trong nghiên cứu này, ngoài việc cải tạo độ dẫn điện của ZnO bằng cách pha tạp Ga và In, thì chúng tôi cũng muốn điều khiển độ tinh thể của ZnO thông qua sự chênh lệch bán kính  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , và  $\text{In}^{3+}$  do  $\text{Zn}^{2+}$  có bán kính lớn hơn  $\text{Ga}^{3+}$  và nhỏ hơn  $\text{In}^{3+}$ . Khi pha tạp In và Ga đều thuộc nhóm IIIA, đều đóng vai trò donor khi pha tạp nên nồng độ hạt tải sẽ cao làm cho độ dẫn điện sẽ tốt hơn và tốt hơn khi đơn pha tạp. Ngoài ra khi đồng pha tạp Ga và In thì cũng làm tăng các mật độ trạng thái năng lượng từ những  $\text{Ga}^{3+}$  và  $\text{In}^{3+}$  [14].

## **2.2 Tổng quan về vật liệu có cấu trúc Delafossite $\text{CuCr1-xMgxO}$**

### **2.2.1 Cấu trúc vật liệu**

Các hợp chất Delafossite thuộc họ oxit được cấu tạo bởi ba nguyên tố với công thức chung là  $\text{ABO}_2$ . Trong đó A là cation dương +1 (Pd, Pt, Cu, Ag) và B là các ion dương nhóm 3+ (Ga, In, Al, Cr, Fe, Co).

Gần đây, các nhà nghiên cứu tập trung vào vật liệu cấu trúc delafossite là  $\text{CuCrO}_2$ . Do họ đã thấy rằng sự tương tác của các điện tử lớp ngoài cũng của nguyên tố Cu giống với sự lai hóa của obitan O 2p, chúng có thể làm giảm năng lượng vùng cấm và tạo ra nhiều lỗ trống để sản xuất bán dẫn loại p.



**Hình 2. 2** Cấu trúc Delafossite của  $\text{CuCrO}_2$

### 2.2.2 Tính chất điện của vật liệu

Các hợp chất Delafossite tồn tại tính chất dẫn điện khác nhau, từ cách đến đến dẫn điện như kim loại tùy thuộc vào thành phần của nó. Hợp chất Delafossite với các cation A có cấu hình điện tử lớp  $d^{10}$ , có một vùng hóa trị được lấp đầy do đó trong cấu trúc đã tồn tại trạng thái bán dẫn.

Gần đây, các nhóm nghiên cứu đã có nhiều báo cáo đầy thú vị về tính chất nhiệt điện của hợp chất khối  $\text{CuCrO}_2$ . Một trong những kết quả gây ấn tượng mạnh đó là sự pha tạp  $\text{Mg}^{2+}$  ở nồng độ thấp nhưng nó có ảnh hưởng rất lớn đến tính dẫn của vật liệu [16]. Theo các công bố hiện nay thì việc pha tạp  $\text{Mg}^{2+}$  vào cấu trúc delafossite  $\text{CuCrO}_2$  cho ra độ dẫn điện tốt ( $220 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [17].

**Bảng 2. 1** Tính chất điện của Delafossite [15].

Hợp chất	Dạng	$\sigma(\frac{S}{cm})$	$\mu(\frac{cm^2}{V.s})$
$\text{CuCrO}_2$	Bulk	$3.5 \times 10^{-5}$	
$\text{CuCrO}_2$	Film	1	0.1

Hợp chất	Dạng	Max x	$\sigma(\frac{S}{cm})$	Loại	$\mu(\frac{cm^2}{V.s})$
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	Bulk	0.05	220	p	N/A
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	Film	0.05	0.01 – 0.077	p	<0.1

**Bảng 2. 2** Tính chất vật liệu của Delafossite  $CuCrO_2$  sau khi pha tạp. <sup>[15]</sup>

### 2.3 Các nghiên cứu về các loại vật liệu nhiệt điện hiện nay.

Vật liệu nhiệt điện phổ biến cho đến bây giờ được sử dụng ứng dụng cho pin nhiệt điện thực tế là  $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$  và  $Si_{1-x}Ge_x$ .  $Bi_2Te_3$  cho hiệu suất cao nhất ở nhiệt độ phòng và được sử dụng cho các ứng dụng làm lạnh Peltier [18].

Bismuth telluride ( $Bi_2Te_3$ ) được biết bởi hệ số Seebeck cao ( $\approx 200 \mu V/K$ ), độ dẫn điện lớn ( $\sigma \approx 1000 \text{ } 1/\Omega cm$ ), độ dẫn nhiệt thấp ( $\kappa \approx 1.5 \text{ W/mK}$ ) và  $ZT \approx 1$  ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ cao, hệ số Seebeck giảm và do đó  $ZT$  giảm mạnh [18].

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

Các hợp kim  $SiGe$  là những vật liệu phù hợp nhất cho phát điện nhiệt điện. Việc thêm Ge vào Si để tăng giá trị  $ZT$ , chủ yếu là do tăng tán xạ phonon liên quan đến sự phân bố ngẫu nhiên nguyên tử Si, Ge trong hợp kim. Với  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ , giá trị chính xác của mức pha tạp tối ưu khác nhau một chút với thành phần và nhiệt độ, nhưng luôn nằm trong khoảng từ 1 đến  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  cho  $SiGe$  loại n, và khoảng từ 2 đến  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  cho  $SiGe$  loại p. [23]

Các loại vật liệu perovskite  $ABO_3$ , với A là các cation của các nguyên tố đất hiếm hay kim loại kiềm thổ (Y, La, Nd, Sm, Ca, Ba,...), B là cation của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp (Mn, Co, Fe...). Trường hợp chung, bán kính của cation A lớn



hơn bán kính của cation B. Trong một số loại ôxit ABO<sub>3</sub> loại n như SrTiO<sub>3</sub>, BaPbO<sub>3</sub> và CaMnO<sub>3</sub>, hệ CaMnO<sub>3</sub> hứa hẹn cho hệ số phẩm chất cao ở nhiệt độ cao. Trong CaMnO<sub>3</sub> và các vật liệu liên quan, có nhiều báo cáo về tính chất điện và tính chất từ, nhưng hầu hết những kết quả này xét ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ thấp. Đối với họ CaMnO<sub>3</sub>, Ohtaki và các đồng nghiệp đã báo cáo tính chất điện và hiệu suất nhiệt điện của hệ Ca<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> (với M là Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi). Từ những số liệu đo đạc, Ohtaki đã tính được hệ số phẩm chất, Z của các mẫu từ  $0.7 \times 10^{-4}$  -  $0.75 \times 10^{-4}$  trong dải nhiệt độ rộng từ 873 - 1173K. [22]

## CHƯƠNG 3: THỰC NGHIỆM

### 3.1 Quy trình chế tạo vật liệu gốm

Nhóm chúng tôi đã chọn phương pháp nung thiêu kết các oxit kim loại để chế tạo vật liệu bia gốm loại n và p. Quy trình và các thiết bị sử dụng được trình bày qua bảng bên dưới:

**Bảng 3. 1** Quy trình thực nghiệm chế tạo thực nghiệm bia vật liệu loại n, p.

Bước	Công việc	Quy cách
1	Cân bột trộn	Sử dụng cân tiểu li
2	Nghiền ướt 5 giờ	Sử dụng máy nghiền bi
3	Sấy khô $\geq 24$ giờ	Sử dụng lò sấy chân không
4	Nghiền tay, rây	Sử dụng công cụ hỗ trợ và rây tay
5	Trộn nước cát 2 lần theo tỉ lệ thích hợp, rây	Sử dụng công cụ hỗ trợ, nước cát và rây tay
6	Ép định hình vật liệu khối với lực ép từ 15-30 tấn	Sử dụng máy ép thủy lực 170 tấn
7	Nung thiêu kết vật liệu khối ở $1400^{\circ}\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt 2,5 độ/phút	Sử dụng lò nung VMK1800
8	Mài bề mặt vật liệu khối	Sử dụng máy mài chuyên dụng.

**Bảng 3. 2** Bảng danh sách các hóa chất dùng trong tổng hợp bia gốm loại n, p.

ST T	Hóa chất	CTPT	Công ty	Độ tinh khiết
1	Zinc oxide	ZnO	Emsure	99,9%
2	Gallium(III) oxide	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Adlrich	99,99%
3	Indium(III) oxide	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Adlrich	99,99%
4	Copper (I) oxide	Cu <sub>2</sub> O	Sigma Adlrich	99,99%
5	Chromium (III) oxide	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Adlrich	99,99%

<b>6</b>	Magnesium (II) oxide	MgO	Sigma Adlrich	99,99%
----------	----------------------	-----	---------------	--------

Ngoài ra, nhóm còn sử dụng nước cất trong quá trình nghiền ướt và dung dịch Acetone, Ethanol để vệ sinh dụng cụ thí nghiệm.

Toàn bộ quy trình chế tạo khối bán dẫn loại n, p đều được thực hiện tại phòng thí nghiệm Vật Liệu Kỹ Thuật Cao – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM.

### **3.1.1 Chế tạo vật liệu loại N IGZO**

Từ vật liệu bột ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với độ tinh khiết trên cao, chúng tôi tiến hành tổng hợp 03 bìa gồm ZnO pha tạp với tỉ lệ Zn:Ga:In = 95:4.5:0.5 % at bằng 03 quy trình nung khác nhau phục vụ cho quá trình thực nghiệm tạo vật liệu khối loại n.

#### **3.1.1.1 Quy trình thực nghiệm:**

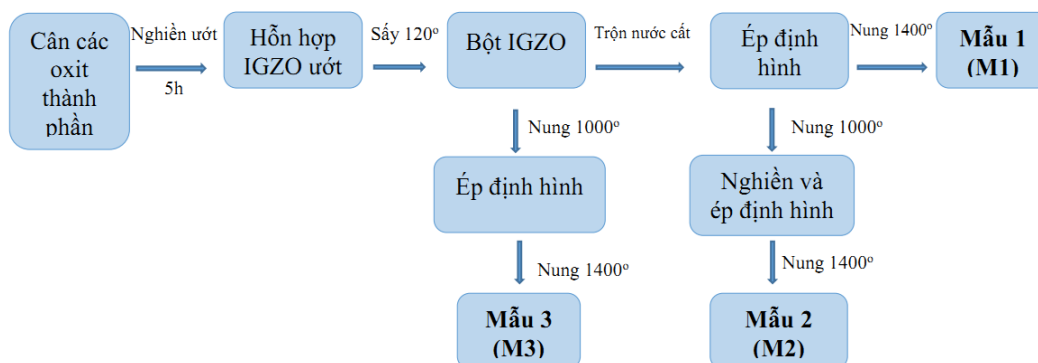
- **Tổng hợp vật liệu IGZO**

Tiến hành cân 120 (g) bột oxit ba thành phần (ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) với tỷ lệ và khối lượng được thống kê ở Bảng bên dưới:

**Bảng 3. 3** Khối lượng các oxit thành phần của vật liệu loại n

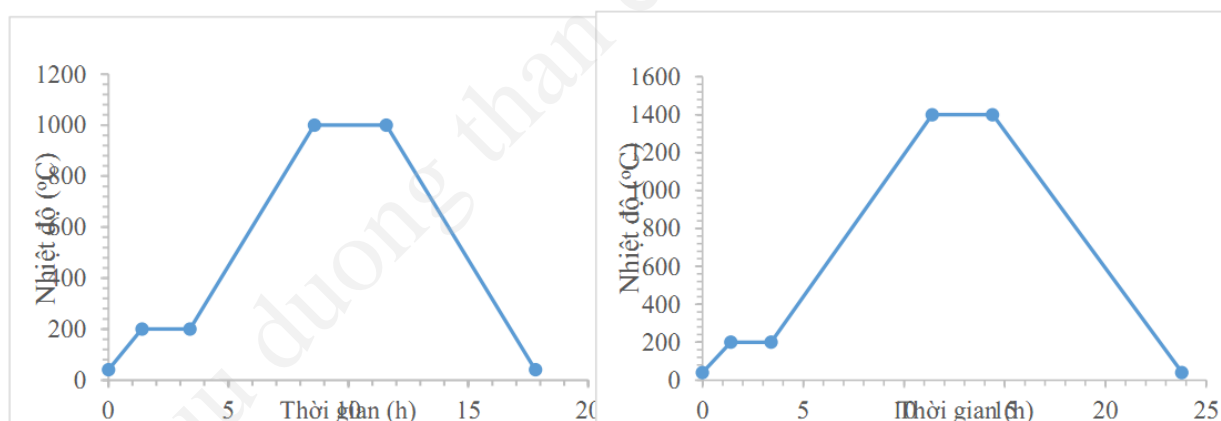
	<b>ZnO</b>	<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>% Nguyên tử (Zn:Ga:In)</b>	95	4.5	0.5
<b>Khối lượng (g)</b>	112.83255	6.15456	1.01289

Quy trình thực nghiệm chế tạo 03 bia gốm IGZO được mô tả qua sơ đồ sau:



**Hình 3. 1** Sơ đồ Quy trình thực nghiệm

Sau khi thực hiện quá trình ép thì tiến hành quan sát kiểm tra bề mặt mẫu không có vết nứt thì mẫu được cho vào nung với 2 chu trình nung khác nhau tùy ở mỗi nhiệt độ:



**Hình 3. 2** Trái: Chu trình nung 1000°C, Phải: Chu trình nung 1400°C



**Hình 3. 3** Hình ảnh các mẫu vật liệu khối loại n sau khi tổng hợp.

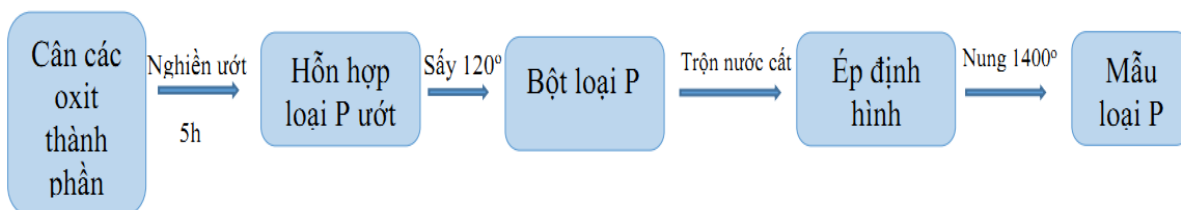
### 3.1.2 Chế tạo vật liệu loại P $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$

Tương tự như tổng hợp loại n, nhóm chúng em tiến hành cân 60(g) hỗn hợp các oxit  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  với tỉ lệ  $\text{Cu}:\text{Cr}:\text{Mg}=1:0.95:0.05\%$  để tạo ra vật liệu loại p có cấu trúc Delafossite.

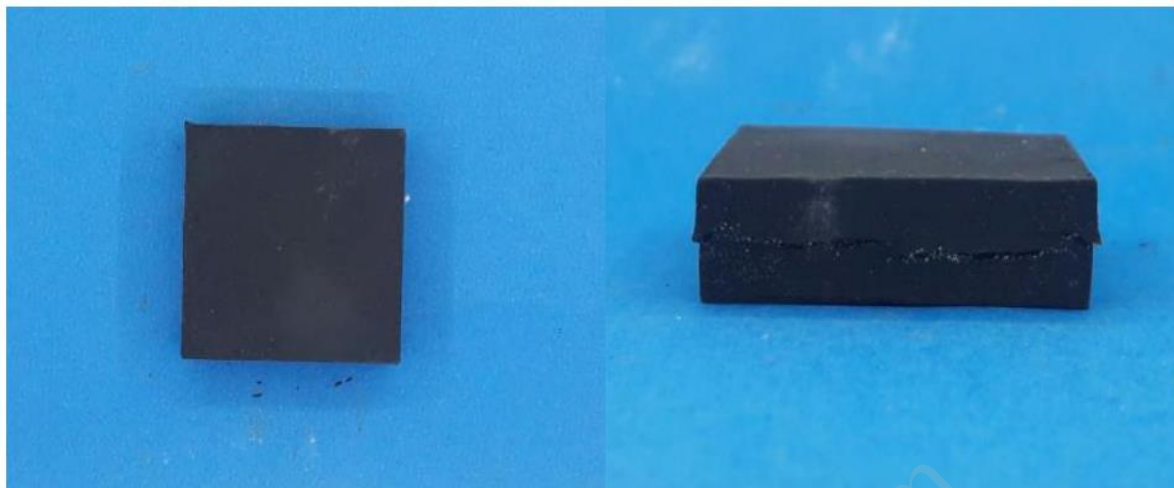
**Bảng 3. 4** Bảng khối lượng oxit thành phần

	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
% Nguyên tử (Cu:Cr:Mg)	1	0.95	0.05
Khối lượng (g)	29.4516	29.7189	0.8296

Khối lượng hỗn hợp sử dụng ở loại p chỉ 60g và được chia thành 2 mẫu. Hai mẫu loại sau khi sấy sẽ được ép và nung lên  $1400^\circ\text{C}$ , chu trình nung vật liệu loại p cũng giống như chu trình nung vật liệu loại n ở  $1400^\circ\text{C}$ .



**Hình 3. 4** Sơ đồ chế tạo vật liệu loại p



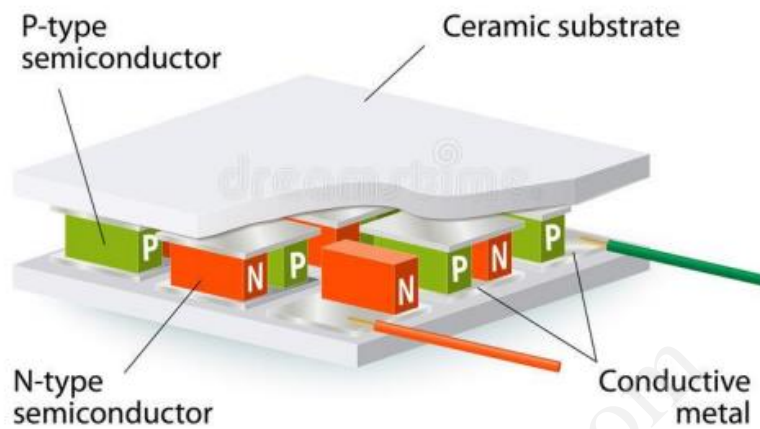
**Hình 3. 5** Hình ảnh mẫu vật liệu loại P sau khi được tổng hợp

### **3.2 Lắp ráp linh kiện**

Sau khi thực hiện các quá trình tổng hợp các loại vật liệu loại n và p, chúng tôi tiến hành bước tiếp theo là sử dụng các vật liệu vừa chế tạo ứng dụng vào pin nhiệt điện. Pin nhiệt điện được chế tạo theo 2 cặp và 4 cặp nhiệt điện sử dụng các vật liệu loại n (M3) và loại p tuân theo mô hình bên dưới.

Vật dụng cần chuẩn bị: các chân n, p, đế ceramic, dây đồng, lớp kim loại kết nối. Lớp kim loại kết nối đòi hỏi các tính chất dẫn điện tốt, không bị oxi hóa ở nhiệt độ cao nên nhóm chúng tôi quyết định sử dụng kim loại Bạc ở dạng keo dán để làm lớp dẫn kim loại giữa các chân n, p.

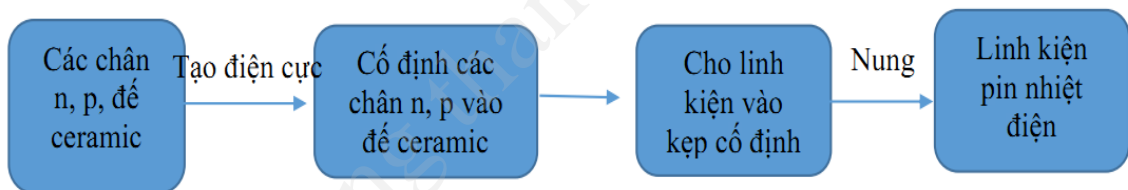
## THERMOELECTRIC MODULE



**Hình 3. 6** Mô đun nhiệt điện

**Quy trình chế tạo linh kiện pin nhiệt điện:**

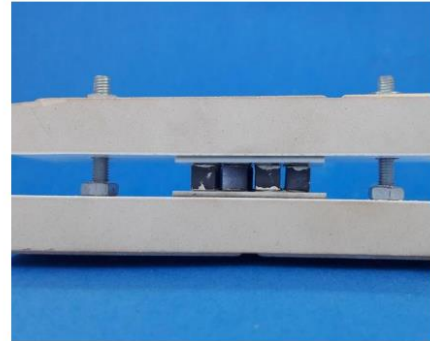
**Sơ đồ chế tạo:**



**Hình 3. 7** Sơ đồ chế tạo linh kiện in nhiệt điện

Quá trình lắp ráp linh kiện đòi hỏi các chi tiết phải có độ chính xác cao để đảm bảo các chân không bị nằm sai vị trí, sự tiếp xúc giữa các chân linh kiện với điện cực dẫn được ưu tiên hàng đầu để có thể đảm bảo được dòng điện không bị mất khi hoạt động và cũng nhằm cố định các chân n, p trên đế ceramic được tốt nhất vì đó cũng là yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của linh kiện. Chính vì thế kẹp được sử dụng để ép các bề mặt dính chặt lại với nhau để đảm bảo về mặt tiếp xúc.

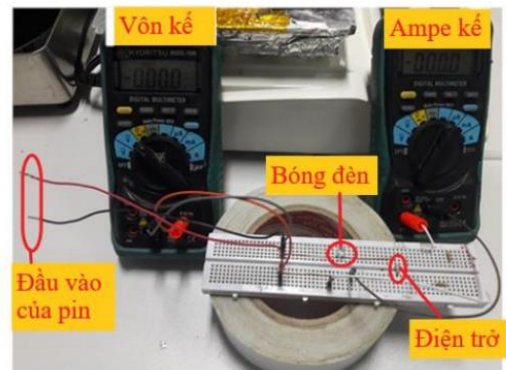
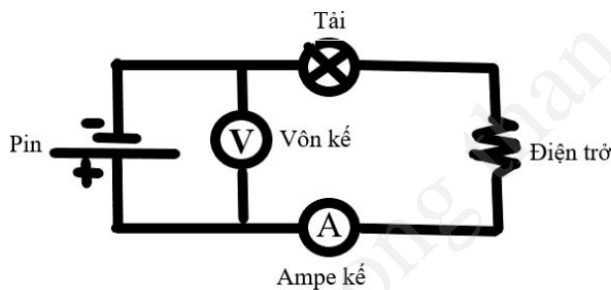




**Hình 3.8** Trái: Tạo điện cực cho chân n, p, đế ceramic  
Phải: Kẹp linh kiện chuẩn bị nung

### 3.3 Thiết lập hệ và đo dòng thế của linh kiện pin nhiệt điện

Khi đã chế tạo linh kiện thành công thì nhóm tiến hành thiết lập hệ đo dòng và thế của linh kiện để có thể xem vật liệu mà nhóm chúng tôi tổng hợp có đáp ứng được các yêu cầu về nhiệt điện. Mạch điện đo dòng và thế được thiết lập theo sơ đồ dưới đây:



**Hình 3.9** Trái: sơ đồ mạch điện    Phải: Sơ đồ thực tế

Trong mạch bao gồm 2 đồng hồ điện tử được lắp dùng để đo điện thế và dòng điện tạo ra của pin. Bóng đèn được dùng làm tải trong hệ mạch này để tạo điều kiện đo dòng của hệ.

Sau khi đã thiết lập hệ đo dòng và thế cho linh kiện pin nhiệt điện. Nhóm bắt đầu thực hiện việc đo dòng, thế của pin bằng cách áp nhiệt vào 2 bên bề mặt pin tạo sự chênh lệch nhiệt độ ở 2 mặt. Khi đã có sự chênh lệch nhiệt độ ở 2 mặt của pin thì bắt đầu đọc các thông số giá trị dòng và thế hiển thị trên đồng hồ điện tử theo sự tăng nhiệt độ của mặt nóng với bước nhảy nhiệt độ mỗi lần là  $50^{\circ}\text{C}$  và khảo sát từ  $100^{\circ}\text{C}$  đến  $300^{\circ}\text{C}$ . Sau nhiệt độ đạt đến điểm nhiệt độ mong muốn chúng tôi ngừng cấp nguồn



nóng để nhiệt độ giảm từ từ và đọc giá trị dòng và thế trên đồng hồ để xem độ ổn định của pin trong quá trình tăng và giảm nhiệt độ. Hệ cấp nhiệt nguồn nóng chúng tôi dùng bếp gia nhiệt có tốc độ gia nhiệt vừa phải, và giới hạn nhiệt độ đến  $370^{\circ}\text{C}$ , nhưng do ở mức độ khảo sát nên chúng tôi quyết định ngừng ở  $300^{\circ}\text{C}$ . Hệ cấp nhiệt nguồn lạnh được sử dụng là nước đá với nhiệt độ khoảng  $0^{\circ}\text{C}$  để tạo ra sự chênh lệch nhiệt độ cao hơn nhằm thu được các giá trị dòng thế tốt nhất.

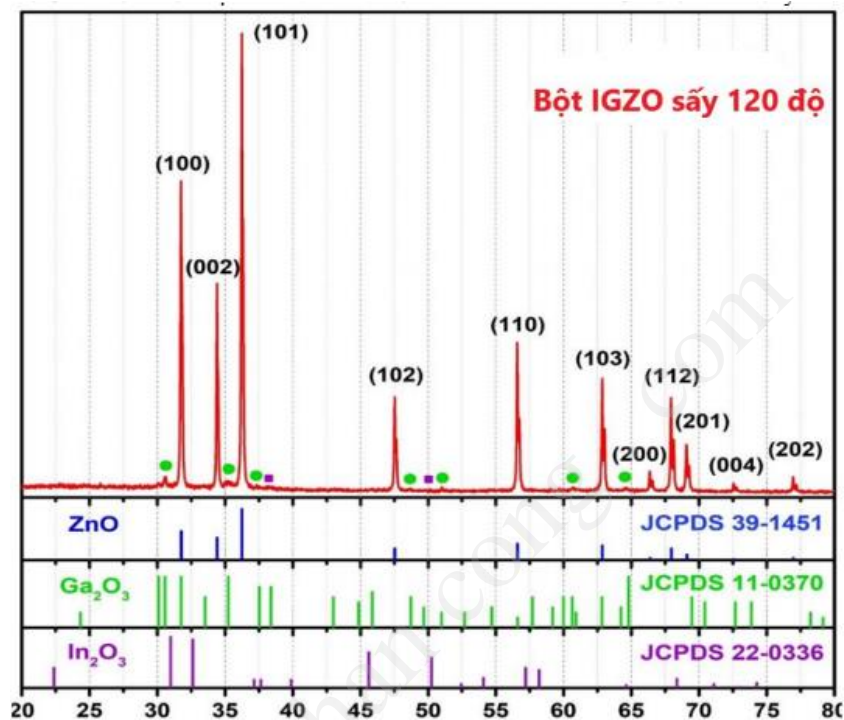
Thiết bị bếp nâng nhiệt được sử dụng trong khảo sát hoạt động của linh kiện.



**Hình 3. 10** Bếp gia nhiệt

## CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

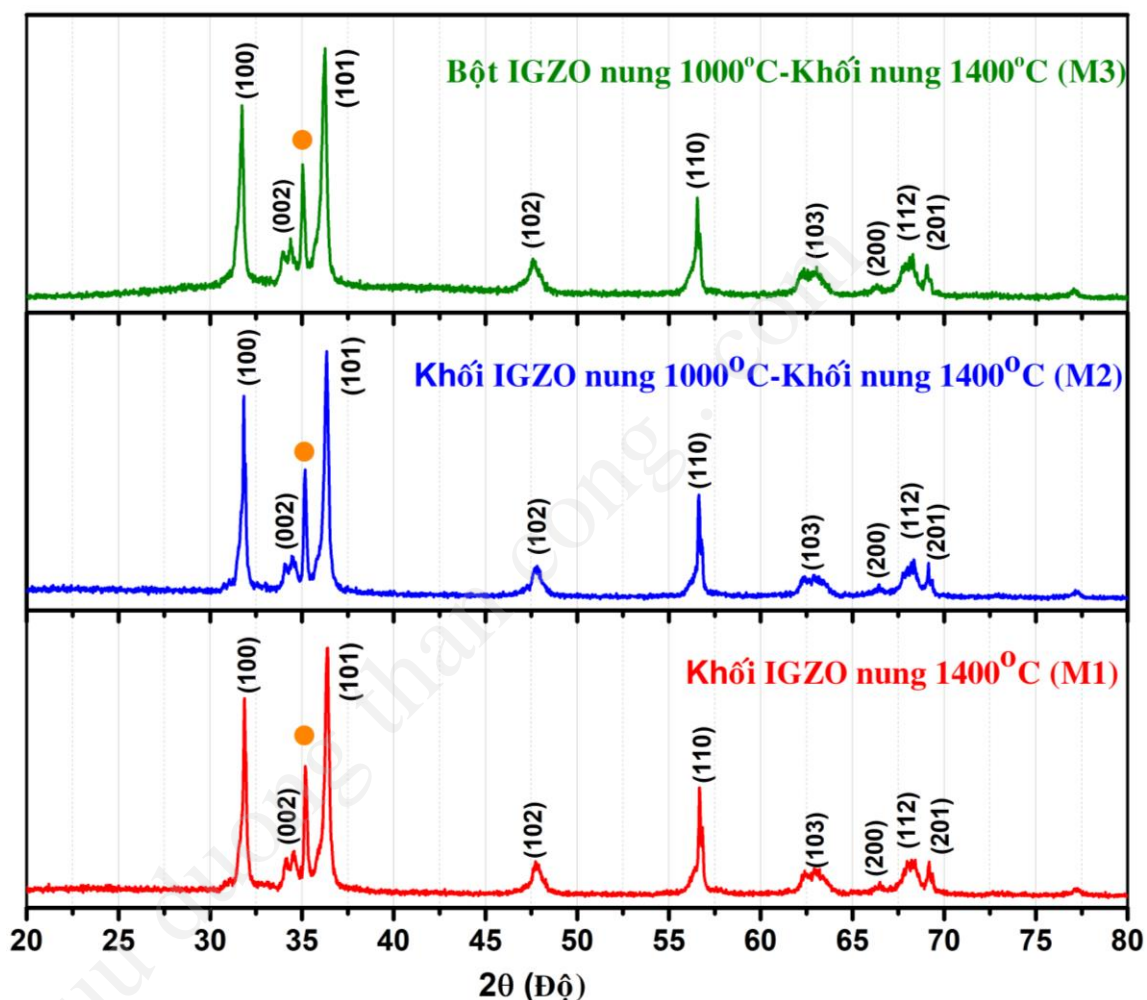
### 4.1 Phân tích cấu trúc vật liệu bằng nhiễu xạ tia X.



**Hình 4. 1** *Giản đồ nhiễu xạ tia X của các tiền chất ban đầu và IGZO sau khi sấy 120°C.*

Qua giản đồ nhiễu xạ tia X trên cho ta thấy được các đỉnh phổ đặc trưng cao nhất ở các vị trí góc  $2\theta$  là  $34.4^\circ$  ở vị trí mặt mạng (002),  $31.8^\circ$  ở vị trí mặt mạng (100),  $36.3^\circ$  thuộc mặt mạng (101), tại  $47.5^\circ$  và  $56.6^\circ$  thuộc mặt mạng (102) và (110) thì có thể cho ta thấy được đây là tất cả các đỉnh đặc trưng tương đương với giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc tinh thể lục giác Wurtzite của vật liệu ZnO. Điều này cũng cho thấy rằng đối với việc pha tạp IGZO thì vẫn chưa làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể Wurtzite đặc trưng này. Bằng phương pháp so sánh các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ nhiễu xạ IGZO ban đầu với nhiễu xạ của  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  và  $\text{In}_2\text{O}_3$  ta có thể thấy rằng, đỉnh phổ tại các vị trí góc  $2\theta$  khoảng  $30.5^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $48.7^\circ$ ,  $52.6^\circ$  thì dường như trùng khớp với các đỉnh nhiễu xạ của  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  cho thấy được với hàm lượng nhỏ như vẫn xuất hiện trong mẫu. Tiếp tục phân tích các đỉnh nhiễu xạ trong hỗn hợp IGZO thì thấy có xuất hiện một số đỉnh lạ được chú thích trên hình, có thể là đỉnh

nhieu xạ của  $\text{In}_2\text{O}_3$ , nhưng tác giả cũng không khẳng định là đỉnh nhieu xạ của  $\text{In}_2\text{O}_3$  vì hàm lượng pha tạp của  $\text{In}_2\text{O}_3$  vào hỗn hợp là quá thấp để thấy được đỉnh nhieu xạ nên nhóm tác giả cũng không chắc chắn về điều đó.



**Hình 4. 2** So sánh giản đồ nhieu xạ của các mẫu M1, M2, M3.

Qua quan sát giản đồ nhieu xạ tia X của các mẫu IGZO khi xử lí qua các chu trình khác nhau thì chúng tôi quan sát thấy rằng có sự xuất hiện của đỉnh phổ lạ tại vị trí  $2\theta$  khoảng 36 độ. Theo như nhóm nghiên cứu và tìm hiểu về các công bố về việc đồng pha tạp Ga-In thì chúng tôi có nhận định đó là đỉnh phổ của  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ <sup>[20]</sup>.

Thông qua đó thì chúng tôi có nhận định là sau khi thực hiện các quá trình nung thiêu kết nhiệt thì các oxit ban đầu có xu hướng hòa hợp tốt vào nhau và hình thành pha mới trong cấu trúc của vật liệu. Ngoài ra, ta còn thấy cường độ đỉnh

nhieu xạ của đỉnh (002) bị giảm cũng cho thấy được khi nung kết khối ở nhiệt độ cao thì các oxit có xu hướng kết hợp với nhau và giảm định hướng ưu tiên tại đỉnh nhieu xạ (002).

Từ các giá trị từ giản đồ nhieu xạ tia X của các mẫu ta tính được kích thước tinh thể trong vật liệu thông qua công thức Sherrer thông qua độ bán rộng của các đỉnh nhieu xạ với bước sóng của Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0,15406$  nm.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

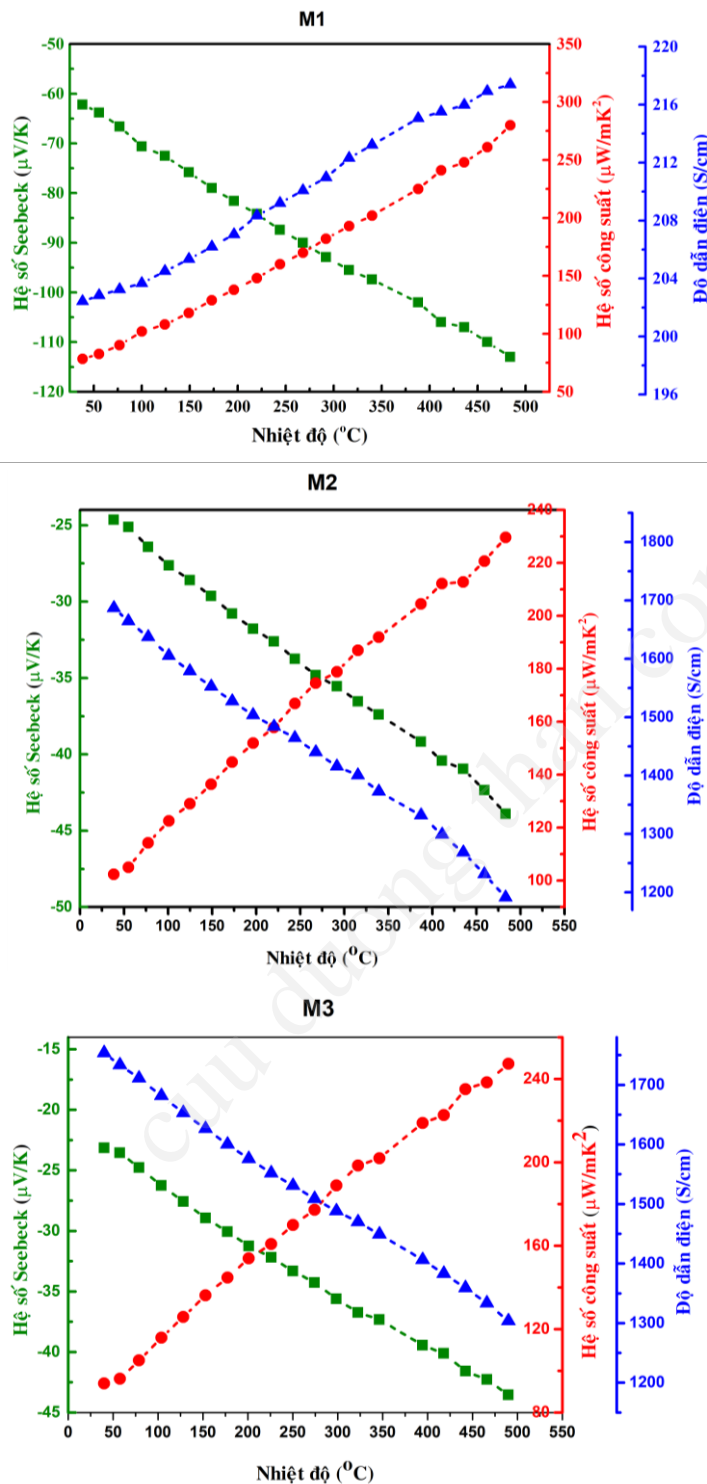
Với  $\beta$  là độ bán rộng của đỉnh phổ (FWHM).

Độ bán rộng (FWHM) của các đỉnh phổ là thông số quan trọng để đánh giá độ tinh thể của cấu trúc vật liệu. Từ giản đồ nhieu xạ có thể cho ta thấy được rằng mẫu M1 có độ tinh thể cao nhất do có độ bán rộng nhỏ nhất vì thế nên hạt tinh thể sẽ phát triển theo hướng mặt mạng ưu tiên theo một hướng nhất định dẫn đến kích thước hạt càng lớn.

**Bảng 4. 1** Kích thước hạt

	B1400-P				B1000-B1400-P				P1000-B1400-P			
	2phi		FWHM	KTTT(nm)				KTTT (nm)				KTTT (nm)
(100)	31.87839	15.9392	0.19804	41.70224	31.83944	15.91972	0.18709	44.13871	31.72261	15.86131	0.29588	27.90156
(002)	34.56563	17.28282	0.81688	10.18105	34.44879	17.2244	0.83014	10.01525	34.3709	17.18545	0.92465	8.989684
(101)	36.39607	18.19804	0.2789	29.97241	36.35712	18.17856	0.27863	29.9981	36.25976	18.12988	0.33799	24.72275
(102)	47.72922	23.86461	0.55608	15.61575	47.82658	23.91329	0.56164	15.46698	47.59291	23.79646	0.8066	10.76004
(110)	56.64775	28.32388	0.13871	65.03653	56.62827	28.31414	0.13801	65.36042	56.55038	28.27519	0.27604	32.66589
(103)	62.91798	31.45899	1.44781	6.430107	62.87903	31.43952	1.60042	5.815747	63.05429	31.52715	1.32488	7.031851
(200)	66.50097	33.25049	0.36651	25.90881	66.42308	33.21154	0.51397	18.46725	66.32571	33.16286	0.5612	16.90367
(112)	68.23404	34.11702	0.93987	10.20572	68.35088	34.17544	0.84112	11.41179	68.29246	34.14623	0.83993	11.424
(201)	69.18821	34.59411	0.20421	47.2396	69.14926	34.57463	0.15504	62.20678	69.07137	34.53569	0.37638	25.61248
			0.549668	28.03247			0.56734	29.209			0.638172	18.44577

#### 4.2 Phân tích tính chất nhiệt của các loại vật liệu loại n.

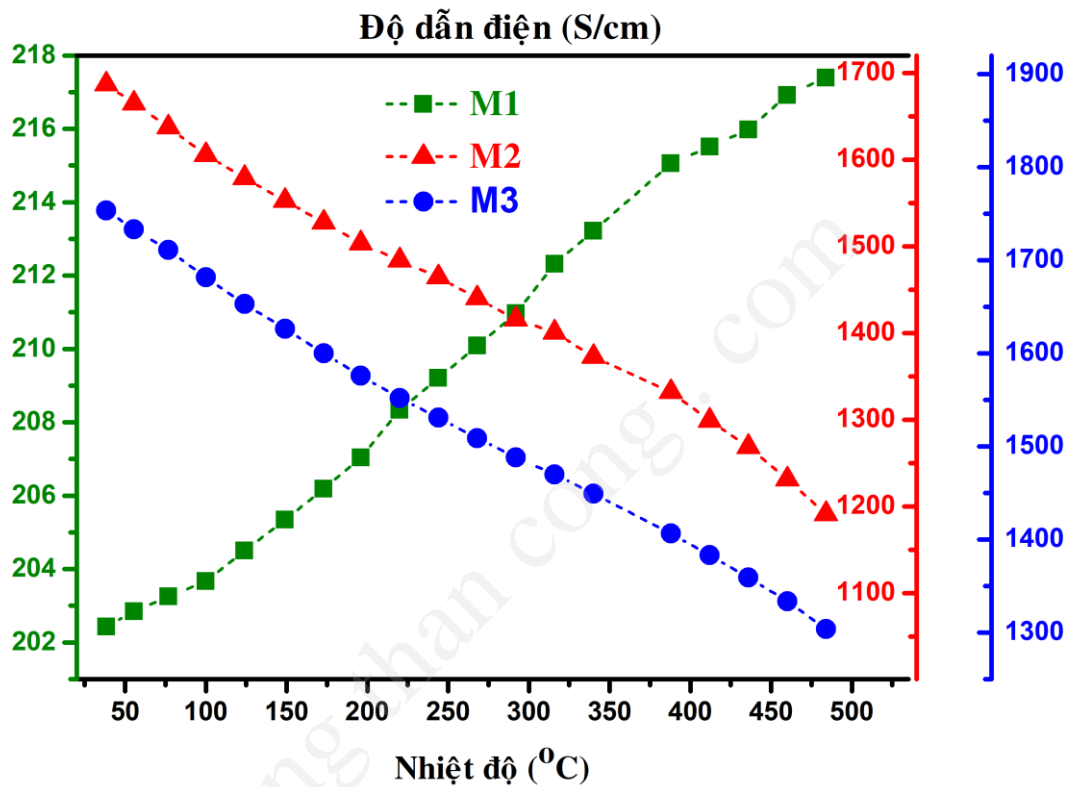


**Hình 4.3** Kết quả tính chất nhiệt điện của M1, M2, M3

Qua các bước xử lý mẫu loại n trước khi được đưa vào phân tích các tính chất nhiệt điện để chuẩn bị cho chế tạo linh kiện.

Nhóm đã khảo sát tính chất nhiệt điện của vật liệu loại n với các quy trình tổng hợp khác nhau. Qua kết quả phân tích tính chất nhiệt điện của vật liệu ta thu được các số liệu về hệ số Seebeck, độ dẫn điện và hệ số công suất mà vật liệu có thể đạt được. Từ các kết quả đó để chúng tôi có thể đánh giá được chất lượng của vật liệu loại n có đủ các yếu tố của một vật liệu nhiệt điện để ứng dụng vào chế tạo linh kiện.

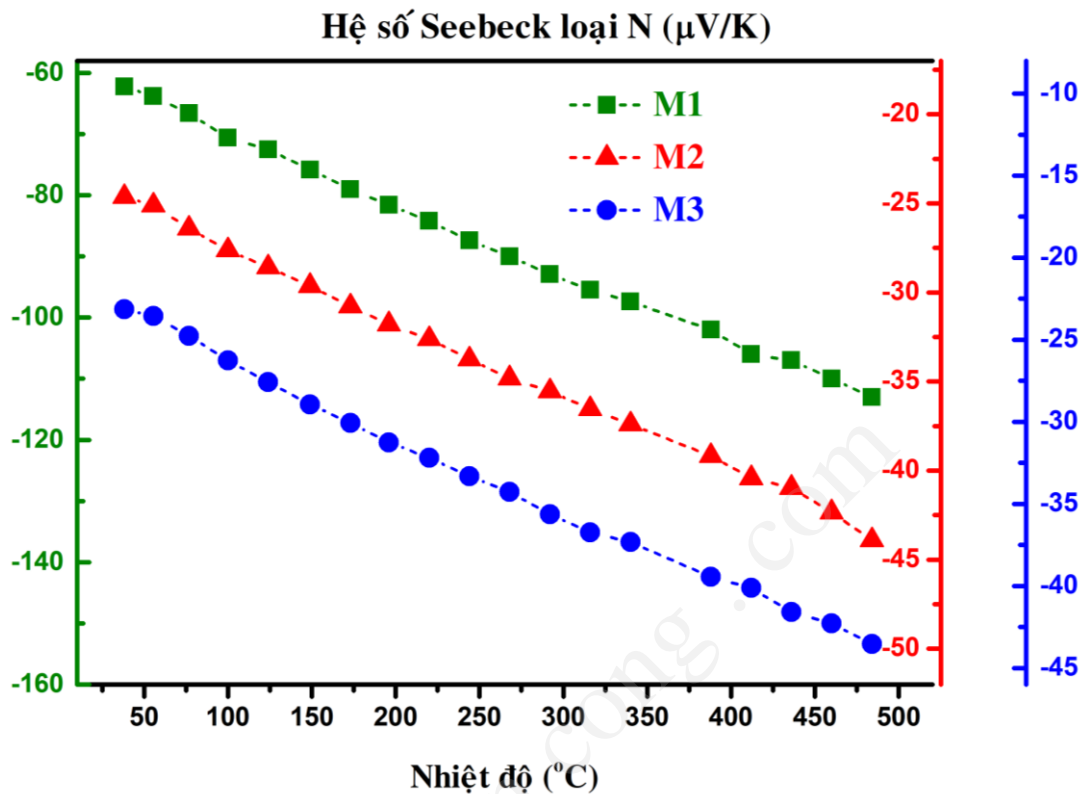
Các giá trị hệ số Seebeck thể hiện giá trị âm bởi chịu sự của dòng electron khuếch tán từ đầu nóng sang đầu lạnh đến khi điện áp được hình thành. Chính vì thế các bán dẫn loại n chỉ bao gồm các electron nên có giá trị âm, ngược lại loại p là dương.



**Hình 4. 4** Đồ thị biểu diễn độ dẫn điện của M1, M2, M3.

Trên cơ sở kết quả đồ thị biểu diễn giá trị độ dẫn điện các mẫu, M3 có độ dẫn điện cao nhất là 1750 (S/cm) tại nhiệt độ phòng và giảm dần trong quá trình tăng nhiệt xuống còn 1300 (S/cm) khi ở nhiệt độ 490°C và M1 có độ dẫn điện nhỏ nhất là 202 (S/cm) và tăng nhẹ lên 217 (S/cm), độ dẫn điện của M2 tại nhiệt độ phòng là 1700 (S/cm) và giảm còn 1200 (S/cm) khi tăng đến nhiệt độ 490°C. Các giá trị độ dẫn điện M1 tăng liên tục, M2 và M3 giảm theo nhiệt độ cho thấy được rằng nhiệt độ cũng có sự ảnh hưởng lớn đến độ dẫn của vật liệu.

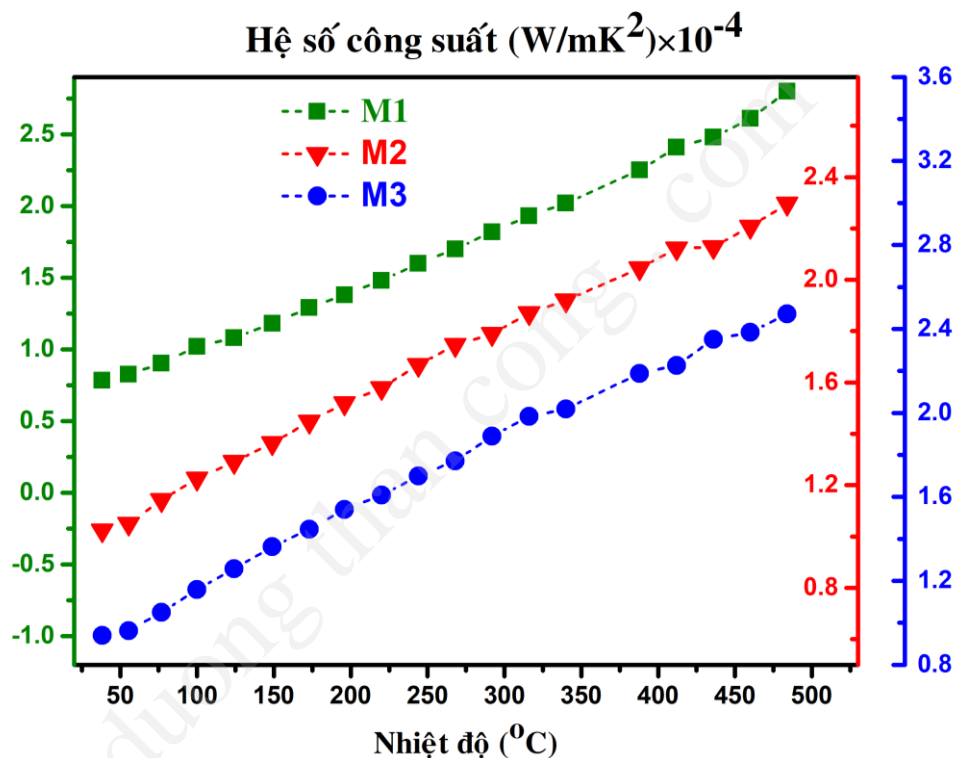




**Hình 4. 5** Đồ thị biểu diễn hệ số Seebeck của 3 mẫu M1, M2, M3.

Giá trị hệ số Seebeck  $S$  thay đổi khác nhau với mẫu M1 M2 M3, phù hợp với các giá trị dẫn điện: vật liệu dẫn điện tốt có hệ số  $S$  thấp. Giá trị  $S$  của mẫu M3 là nhỏ nhất do nó có độ dẫn điện cao nhất với giá trị hệ số  $S$  ban đầu là  $-22.5\mu\text{V/K}$  tăng lên giá trị  $-45\mu\text{V/K}$  tại giá trị nhiệt  $490^\circ\text{C}$ , trong khi giá trị  $S$  của M1 là lớn nhất bởi vì nó có độ dẫn điện thấp nhất, từ khoảng giá trị  $-60\mu\text{V/K}$  đến giá trị  $-110\mu\text{V/K}$  tại nhiệt độ đỉnh, hệ số Seebeck của M2 là khoảng giá trị  $-25\mu\text{V/K}$  tăng lên giá trị khoảng  $-45\mu\text{V/K}$ . Trong ba mẫu, giá trị Seebeck của M2 nhỏ hơn nhiều so với Seebeck của mẫu M1 nhưng lớn hơn một chút so với mẫu Seebeck của M3. Trong toàn bộ phạm vi nhiệt độ, giá trị Seebeck của ba mẫu tăng liên tục và không có dấu hiệu giảm. Người ta cũng biết rằng hệ số Seebeck tỷ lệ thuận với khối lượng hiệu dụng và tỉ lệ nghịch với nồng độ hạt tải. Các biến thể của nồng độ electron và giá trị hệ số Seebeck trong các mẫu M1 M2 M3 có thể được giải thích thông qua các trạng thái biến đổi do mật độ lệch pha tinh thể. Sự kết hợp của các thành phần pha tạp gây ra tán xạ đáng kể của các hạt tải có trong mạng ZnO và ảnh hưởng đến

các tính chất điện. Ngoài ra, các thành phần pha tạp Ga và In chiếm các vị trí Zn trong cấu trúc mạng. Độ âm điện của Ga và In gần nhưng không bằng nhau. Sự khác biệt này có nghĩa là các electron bị dao động tán xạ trong cấu trúc nguyên tử. Tính chất dao động trong cấu trúc này có thể làm giảm tính di động của electron, dẫn đến khối lượng hiệu dụng cao [24]. Do đó, các mẫu M1 có hệ số Seebeck cao hơn các mẫu M2 và M3.



**Hình 4. 6** Đồ thị biểu diễn hệ số công suất của 2 mẫu M1, M2, M3.

Hệ số công suất (PF), đại diện cho sự đóng góp điện cho pin nhiệt điện, được tính toán từ các kết quả trong hình 4.6. Như trong hình 4.6, PF của cả ba mẫu đều tăng trên toàn bộ phạm vi nhiệt độ. Độ dẫn điện ở 490°C là  $0.217 \times 10^5$ ,  $1.19 \times 10^5$  và  $1.30 \times 10^5$  (S/m) đối với các mẫu M1, M2, M3 tương ứng. Hệ số Seebeck ở 490°C là  $-113$ ,  $-43.9$  và  $-43.5$  ( $\mu\text{V/K}$ ) cho các mẫu M1, M2, M3 tương ứng. Do đó, giá trị PF ở nhiệt độ phòng là  $27.7 \times 10^{-5}$ ,  $22.9 \times 10^{-5}$  và  $24.6 \times 10^{-5}$  ( $\text{W/mK}^2$ ) cho các mẫu M1, M2, M3, tương ứng. Trong số ba mẫu loại n đã tổng hợp, thì mẫu M1 cung cấp năng lượng lớn nhất tại nhiệt độ cao do có sự gia tăng độ dẫn điện và hệ số Seebeck.



### 4.3 Khảo sát sự hoạt động của linh kiện.

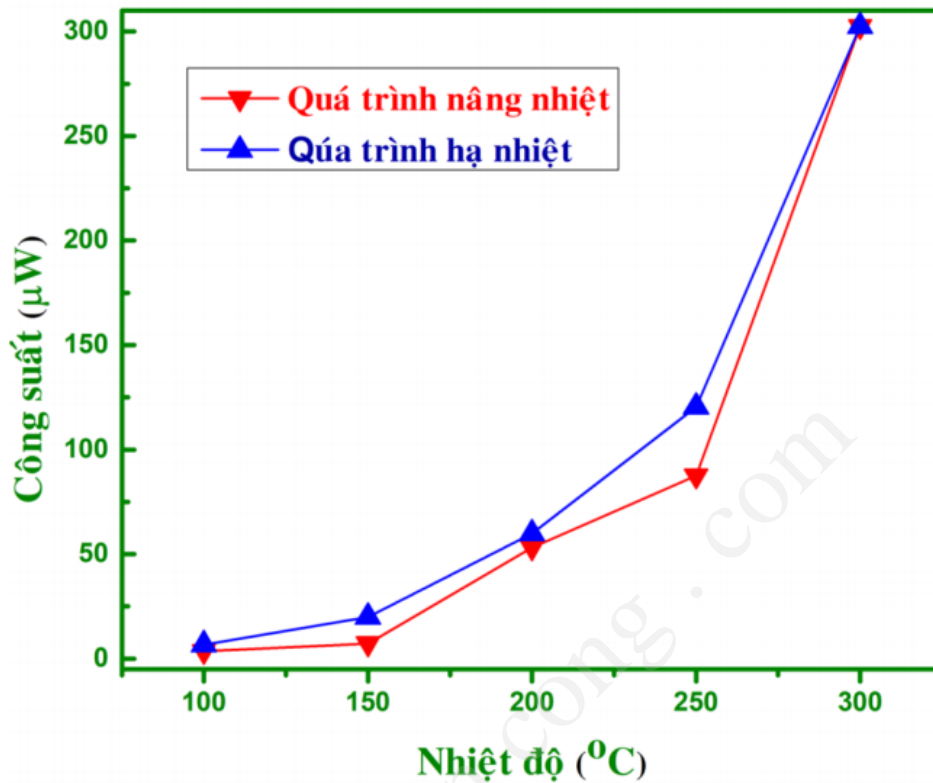
Sau khi đã phân tích và tìm hiểu về các loại vật liệu loại n với quy trình tổng hợp khác nhau, nhóm chúng tôi quyết định chọn M3 ( bột nung 1000 °C, ép khối nung 1400°C) và kết hợp với vật liệu loại p tiến hành chế tạo linh kiện pin nhiệt điện.

Linh kiện pin nhiệt điện được chế tạo với 4 cặp chân n, p với điện trở của linh kiện là  $R=52\Omega$ . Giá trị điện trở của linh kiện bằng tổng điện trở của các chân n,p cộng lại cho thấy được sự tiếp xúc tốt giữa các chân n,p và với bề mặt ceramic. Dưới đây là các thông số dòng và thế của pin nhiệt điện được chế tạo từ n(M3)-P sau khi đã chế tạo thành công và thử nghiệm.

**Bảng 4. 2** Bảng số liệu về dòng và thế khi áp nhiệt của linh kiện nhiệt điện sử dụng vật liệu loại nM3 kết hợp với loại p.

	M3-P-4cặp-R=52Ω				M3-P-4cặp-R=52Ω	
	Nâng nhiệt		Hạ Nhiệt		Nâng nhiệt	Hạ Nhiệt
	U(mV)	I(μA)	U(mV)	I(μA)	P ( μW)	P ( μW)
100	31	114	36	187	3.534	6.732
150	44	165	62	320	7.26	19.84
200	120	443	135	443	53.16	59.805
250	160	547	172	700	87.52	120.4
300	240	1260	240	1260	302.4	302.4

Qua bảng số liệu ta có thể thấy được rằng từ vật liệu đã tổng hợp sau khi được lắp ráp thành linh kiện đã có thể cho ra dòng và thế. Và cũng có nhận định rằng khi giá trị điện trở ban đầu của linh kiện càng nhỏ thì khi hoạt động nhiệt điện linh kiện sẽ cho ra giá trị dòng và thế tương đối lớn càng tốt. Nên để tạo ra linh kiện có các giá trị dòng và thế tốt hơn nhóm tác giả sẽ cố gắng nghiên cứu làm giảm giá trị điện trở của các chân để giúp tổng trở của linh kiện giảm nhằm cải thiện công suất của pin đáp ứng được các nhu cầu ứng dụng thực tế.



**Hình 4. 7** Đồ thị công suất – nhiệt độ

Theo như đồ thị biểu diễn công suất theo sự tăng giảm nhiệt độ ta nhận ra 2 điều. Thứ nhất, linh kiện pin nhiệt điện chế tạo ra có sự lặp lại với nhau về công suất trong quá trình tăng và giảm nhiệt độ cho thấy được sự ổn định trong các loại vật liệu nhiệt điện n, p mà chúng tôi tổng hợp. Quá trình nâng nhiệt cao hơn có thể là do nguồn cấp nhiệt nóng giảm nhưng các chân linh kiện n,p là gốm nên vẫn còn giữ nhiệt. Thứ hai, linh kiện tạo ra có công suất tương đối tốt hứa hẹn sẽ mở ra một hướng phát triển vật liệu nhiệt điện này.

#### 4.4 Kết quả đạt được.

Trong quá trình thực hiện khóa luận tôi đã đạt được các kết quả:

- Tổng hợp thành công vật liệu bán dẫn loại n IGZO và vật liệu bán dẫn loại p  $\text{CuCr}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ .
- Lắp ráp thành công linh kiện pin nhiệt điện dựa trên vật liệu tổng hợp được.

- Thiết lập hệ đo dòng thế của linh kiện khi có sự chênh lệch nhiệt độ.
- Bước đầu đã đo được các giá trị dòng, thế và công suất của linh kiện cao nhất với giá trị điện thế  $U = 240 \text{ mV}$ , dòng  $I = 1260 \text{ }\mu\text{A}$ , công suất  $P = 302 \text{ }\mu\text{W}$  tại  $300^\circ\text{C}$  với  $\Delta T = 270^\circ\text{C}$ .
- Khảo sát các tính chất nhiệt điện của vật liệu loại n với 3 quy trình tổng hợp khác nhau.

#### **4.5 Hướng phát triển tương lai**

- Nhận thấy được tiềm năng của các vật liệu loại n IGZO có các tính chất của hiệu ứng nhiệt điện, nên khả năng ứng dụng vào lĩnh vực phát triển pin nhiệt điện.
- Để nâng cao hiệu quả của pin nhiệt điện cần nâng cao các giá trị dòng và thế đầu ra, thông qua việc cải thiện các tính chất nhiệt điện của vật liệu nhiệt điện như là hệ số Seebeck, độ dẫn điện, nồng độ hạt tải...
- Cần thiết lập lại hệ đo dòng thế, cần thêm bề mặt lạnh và hệ để tạo ra sự tăng sự chênh lệch nhiệt độ của 2 bề mặt pin nhằm thu được các giá trị dòng và thế tốt hơn.

## Mục lục tài liệu tham khảo

- [1] Haddad C, Périllhon C, Danlos A, François M-X, 2014. *Descombes G. Some efficient solutions to recover low and medium waste heat: competitiveness of the thermoacoustic technology*. Energy Procedia 2014;50:1056–69.
- [2] Varnhagen S, Same A, Remillard J, Park JW, 2011. *A numerical investigation on the efficiency of range extending systems using Advanced Vehicle Simulator*. J Power Sources 2011;196(6):3360–70.
- [3] Tie SF, Tan CW, 2013. *A review of energy sources and energy management system in electric vehicles*. Renew Sustain Energy Rev 2013;20:82–102.
- [4] Morini M, Pinelli M, Spina PR, Venturini M, 2013. *Optimal allocation of thermal, electric and cooling loads among generati*  
*on technologies in household applications*. Appl Energy 2013;112:205–14
- [5] <https://sites.suffolk.edu/khalidosman/2015/10/20/the-sterling-engine-the-peltier-effect/>
- [6] Heremans, J.P.; Dresselhaus, M.S.; Bell, L.E.; Morelli, D.T, 2013. *When thermoelectrics reached the nanoscale*. Nat. Nanotechnol. 2013, 8, 471–473.
- [7] Hsu, K.F.; Loo, S.; Guo, F.; Chen, W.; Dyck, J.S.; Uher, C.; Hogan, T.; Polychroniadis, E.; Kanatzidis, M.G, 2004. *Cubic AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit*. Science 2004, 303, 818–821.
- [8] Pei, Y.; Shi, X.; LaLonde, A.; Wang, H.; Chen, L.; Snyder, G.J, 2011. *Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics*. Nature 2011, 473, 66–69.
- [9] Assessment T. *Thermoelectric Materials, Device and Systems: Technology*

*Assessment.*

[10] <https://www.mpoweruk.com/thermoelectricity.htm>

[11] Tran Nguyen NH, Nguyen TH, Liu Y, et al. *Thermoelectric Properties of Indium and Gallium Dually Doped ZnO Thin Film*. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(49):33916-33923

[12] *In and Ga Codoped ZnO Film as a Front Electrode for Thin Film Silicon Solar Cells*

[13] *Chế tạo và khảo sát cấu trúc tinh thể và hình thái học của màng mỏng ZnO pha tạp (Ga và In)*

[14] Hicks, L.; Dresselhaus, M.S. *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*. *Phys. Rev. B* 1993, 47, 16631

[15] Hanh TTK. Luận văn Thạc Sĩ. *Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên*. 2010

[16] *Thermoelectric and Transport Properties of Delafossite CuCrO<sub>2</sub>:Mg Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*

[17] *Facile chemical solution synthesis of p-type delafossite Ag-based transparent conducting AgCrO<sub>2</sub> films in an open condition*

[18] Mildred S. Dresselhaus et al., 2007. *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*, *Advanced materials*

[19] DiSalvo FJ. *Thermoelectric Cooling and Power Generation*

.*Science*(80).1999;285(5428):703-706.

[20] Yih, S; et al., 2012. *Relationships between the crystalline phase of an IGZO target and electrical properties of a-IGZO channel film*. *Ceramics International* 38S

(2012) S595–S599.

[21] Trương NH. Luận văn Thạc Sĩ. *Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên*. 2014.

[22] Ohtaki, M.; Araki, K.; Yamamoto, K. High Thermoelectric

Performance of Dually Doped ZnO Ceramics. *J. Electron. Mater.* 2009,

38, 1234–1238.

[23] Kong L.B; Waste Energy Harvesting: Mechanical and Thermal Energies.

[24] Thang PB; et al., 2016. *Thermoelectric Properties of Indium and Gallium Dually Doped ZnO Thin Films*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 33916–33923.