

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
Фізико-математичний факультет
Кафедра фізики

Дипломна робота (проект)
магістра

з теми: **«ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОМШОК НА
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ»**

Виконав:

студент 2 курсу Fb1-M18 групи
спеціальності 014 Середня освіта
(Фізика)

Ярошук Роман Сергійович

Керівник:

кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики
Оптасюк С.В.

Рецензент:

кандидат педагогічних наук, доцент
Білик Р.М.

Кам'янець-Подільський – 2019 р.

Зміст

Вступ.....	3
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ.....	6
1.1 Класифікація напівпровідників.....	6
1.2 Носії заряду в напівпровідниках.....	9
1.3 Плюмбум телурид.....	14
1.4. Теорія термоелектричних явищ.....	15
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ	23
2.1 Технологія приготування матеріалів	23
2.2. Методи вирощування монокристалів.....	29
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ	33
3.1. Теплопровідність PbTe	33
3.2. Коефіцієнт Зеєбека PbTe	34
3.3. Електропровідність PbTe	38
РОЗДІЛ 4. ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ	40
4.1 Технологія отримання дослідних зразків.....	40
4.2. Методика вимірювання термо-ЕРС зразків	44
4.3. Дослідження термо-ЕРС Pb Te :Bi	47
4.4. Дослідження температурних залежностей термоелектричних параметрів PbTe:Sb	50
ВИСНОВКИ	56
Список використаних джерел.....	58

Вступ

Актуальність теми. Отримання і перетворення енергії — один з найважливіших напрямків діяльності сучасної цивілізації. Оскільки найбільш зручна і універсальна форма енергії для практичних застосувань — електрична, то особливе значення має розробка найбільш ефективних методів її отримання, і пошук таких методів ніколи не зупинявся. В останні роки гостро постало питання про підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну через брак викопних видів палива і викиду тепловими електростанціями величезної кількості газів, що викликають парниковий ефект і глобальна зміна клімату [1]. Тому звернено увагу на термоелектричні перетворювачі, що здатні перетворювати теплову енергію в електричну. Твердотільні перетворювачі енергії мають ряд переваг перед традиційними електричними генераторами: простота конструкції, відсутність рухомих частин, безшумність роботи, висока надійність, можливість мініатюризації без втрати ефективності. Крім того, такі елементи можуть використовуватись в холодильних установках завдяки зворотному термоелектричному ефекту.

Проте ефективність сучасних термоелектричних матеріалів нижча, ніж у електричних генераторів або холодильників звичайної конструкції, і тому вони поки не отримали широкого поширення в промисловості. У той же час є ряд областей застосування, де їх переваги переважають недоліки. Твердотільні перетворювачі енергії використовуються як джерела електрики на космічних апаратах і в наручних годинниках, в портативних холодильних агрегатах в побуті, в електронному, медичному та науковому обладнанні, зокрема для охолодження інфрачервоних приймачів і оптоелектронних пристроїв, і навіть для кондиціонування сидінь в автомобілях вищого класу. Однак, для посправжньому широких промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотне підвищення їх ефективності [2-4].

Сполуки $A^{IV}B^{VI}$ — перспективні напівпровідникові матеріали для створення термоелектричних пристроїв, які працюють в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 К. Серед плумбум халькогенідів відрізняється своїми

властивостями плумбум телурид: багатогранний характер енергетичного $\chi_{\Gamma} = 2.09 \cdot 10^{-2} \text{ Вм} \cdot \text{К}^{-1} \text{ см}^{-1}$; порівняно високі рухливості носіїв спектру (N=4); низькі значення граткової теплопровідності; найбільше значення величини $\mu\chi^{-1}$ що веде до суттєвого зростання максимального значення термоелектричної добротності (Z_{\max}).

Збільшення відношення рухливості носіїв струму до теплопровідності речовини можна досягти введенням ізовалентних атомів заміщення за рахунок зростання розсіювання фотонів і суттєвого зменшення коефіцієнта теплопровідності (χ_{Γ}). Ще одним важливим моментом підвищення Z є зростання коефіцієнта термо-е.р.с. для області сильного виродження за рахунок селекції носіїв за енергією бар'єрами на границях кристалітів чи на блоках зерен, що особливо ефективно для тонкоплівкового матеріалу. У зв'язку із цим, задача підвищення термоелектричної добротності включає не тільки розробку технологічних методів покращення об'ємних параметрів плівок, але і методи цілеспрямованого створення визначних властивостей міжкристалічних та міжзеренних границь.

Мета роботи: встановлення впливу типу і концентрації легуючих домішок на термоелектричні характеристики телуриду свинцю.

Мета роботи полягала у розв'язанні таких наукових завдань:

1. здійснити синтез сполук у вакуумованих кварцових ампулах прямим сплавленням компонентів з їх примусовим перемішуванням;
2. дослідити вплив легуючих домішок Sb та Bi на термоелектричні параметри PbTe;
3. провести аналіз основних методів синтезу халькогенідів свинцю
4. з'ясувати вплив хімічного складу на структуру сполук PbTe;

Об'єкт дослідження: телурид свинцю легований домішками Sb(Bi).

Предмет дослідження: електрофізичні властивості PbTe, легovanого Sb(Bi), $\text{Sb(Bi)}_2\text{Te}_3$.

Практичне значення отриманих результатів. Дослідження впливу типу і концентрації легуючих домішок на термоелектричні властивості PbTe мають важливе значення в оптимізації матеріалів для термоелектричних генераторів та мікрохолодильників Пельтьє.

ВИСНОВКИ

В даній роботі розглянуто кристалічні структури на основі телуриду свинцю, які володіють складним хімічним зв'язком, що має ковалентно-іонно-металічний характер. Телурид свинцю є яскравим представником напівпровідникової групи $A^{IV}B^{VI}$ і володіє рядом особливих фізичних і фізико-хімічних властивостей, що відрізняє його від решти напівпровідникових матеріалів. Телурид свинцю та сплави на його основі є ефективним термоелектричним матеріалами в інтервалі температур (800-900) К. $PbTe$ має кубічну кристалічну решітку типу $NaCl$. На діаграмі стану спостерігається одна хімічна сполука — $PbTe$, яка кристалізується при 927 °С.

В роботі висвітлено основні аспекти фізичної теорії термоелектричного ефекту. Також показано зв'язок між основними термоелектричними коефіцієнтами: термо-ЕРС α , електропровідністю χ та теплопровідністю σ . Зроблено огляд основних фізичних та фізико-хімічних властивостей телуриду свинцю та сплавів на його основі. Показано, що значна термоелектрична ефективність телуриду свинцю пов'язана зі складною формою поверхні Фермі сполуки, що визначає велику рухливість зарядів при великій термо-ЕРС.

В ході роботи здійснено синтез та дослідження термоелектричних зразків $PbTe$ та $Pb_{1-x}Bi_xTe$ ($x=0,01 \dots 0,05$). Зразки були отримані методом прямого сплаву Pb , Bi , Te в необхідному співвідношенні з використанням описаної технологічної установки.

За результатами досліджень для кожного зразка було визначено коефіцієнт термо-ЕРС α . В цілому значення α добре узгоджуються з літературними даними. Виникають лише питання щодо зразка $Pb_{1-x}Bi_xTe$ ($x=0,05$). Пояснити аномально великий коефіцієнт термо-ЕРС цього зразка можна недосконалістю технологічних умов синтезу.

Із введенням домішок значення теплопровідності знижується в усьому температурному інтервалі. З дослідження концентраційної та температурної залежності коефіцієнта Зеєбека можна говорити про складний вигляд структури валентної зони. Низькотемпературну область $\sigma(T)$ можна пояснити

розсіюванням носіїв заряду на довгохвильових акустичних фонах. В області середніх і високих температур домінуючим механізмом є міжзеренне розсіювання носіїв заряду.

Список використаних джерел

1. Равич Ю. М., Ефимова Б. А., Смирнов Н. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.- М.:Наука.-1968.-384 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений АВ.-М.:Наука,1975.-194.
3. Девяткова Е.Д., Маслаковец Ю.П., Стильбанс Л.С.//Док.АН СССР.-1953.-Т.85.-Вып.3-С54-62.
4. Фреик Д.М.// Неорган. Материали.-1982.-Т.18.-№ 8.-С.1237-1247.
5. Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок.-Львов:Вища школа.-1988.-152 с.
6. Бойков Ю. А., Гольцман Б.М., Синенко С.Ф.//Приборы и техника экспериментаю-1975.-№2.-С.-230-232.
7. Палатник Л.С., Сорокин В.К., Правдина О.В.//Изв.АН СССР.Неорган. материалы.-1981.-Т.17.-№6.-С.958-961.
8. Бойков Ю.А., Кутасов В.А.//ФТТ.-1983.-Т.28.-№ 12.-С.3489-3491.
9. Фреїк Д.М., Запукхляк Р.І., Калинюк М.В., Межиловська Л.Й.//Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка.-1999.-№ 34.-С. 133-137.
10. Гудков Л.А., Дашевский З.М., Коломоец Н.В. и др.// Изв. АН СССР .Неорган.материалы.-1980.-Т.16.-№9.-С.1676-1678.
11. Лидоренко Н.С.Пленочные термоэлементы: Физика и применение.- М.:Наука.-1985.-232 С.
12. Freik D.M., Lysak A.V., Chobanyuk V.M, Zapukhlyak R.I.// Journal of Thermoelectricity.-1999.-№ 2.-P. 69-75.
13. Бойков Ю.А., Кутасов В. А.// ФТТ.-1986.-Т. 28.-№1.-С.197-300.
14. Фреїк Д.М., Рувінський Б.М., Рувінський М.А., Матеїк Г.Д.//УФЖ.-1998.-Т.43.-№1.-С.-77-79.
15. Фреїк Д.М., Рувінський Б.М., Рувінський М.А.//УФЖ.-1998.-Т.43.-№1.-С.-100-102.

16. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения.-М.:Енергия,1973.-225 с.
17. Межиловська Л.Й., Прокопів В.В., Перкатюк І.Й., Запухляк Р.І., Павлечко Н.І. // Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення Українського фізичного товариства та Прикарпатського університету.-1999.-№7.-С.94-101.
18. Аскеров Б.М., Кулиев Б.И.// ФТП.-1981.-Т.15.-Вып. 1.-С.149-155.
19. Запухляк Р.І. //Вісник Прикарпатського університету.Математика.Фізика.Хімія.-1999.-Вип.ІІ.-С.-70-74.
20. Palmeshofes L.// Appl.Phys.-1984.-V.A 34.-№3.-P.139-153.
21. Зломанов В.П.,Ладыгин Е.А.,Пирогов Б.П. и др.// ФТП.-1978.-Т.19.-Вып. 1.-С.51-57.
22. Wang C.C.,Tao T.F., Sukier T.W.// J. Appl. Phys.-1974.-V.45.-№9.-P.3981-3987.
23. Брудный В.Н.,Войцеховский А.В., Кривов И.А. и др.// ФТП.-1989.-Т.23.-Вып.:-С.1015-1018.
24. Фреик Д.М., Миколайчук Ф.Г.,Огородник Я.В. и др.//ФТТ.-1990.-Т.32.-№9.-С.2742-2745.
25. Фреик Д.М., Салий Я.П., Фреик А.Д. и др.//Письма ЖТФ.-1989.-Т.15.-Вып.23.-С.49-53.
26. Атакулов Ш.М., Конанбаев Н.М.//ЖТФ.-1989.-Т.56.-Вып.7.-С.1430-1431.
27. Атакулов Ш.М., Конанбаев Н.М.//ФТП.-1987.-Т.21.-Вып.1.-С.150-152.
28. Межиловська Л.Й., Прокопів В.В., Перкатюк І.Й. та ін.// Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення ІФТ та Прикарпатського університету.-1999.-№2.-С. 94-101.
29. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл – халькоген .-М.:Наука , 1978.-208с.
30. Siedman D.N.// Trans.Metalurq.Soc.AIME.-1966.-V.236.-№9.-P.1361.
31. Nozato R.,Iqaki K.// Bull. Naniwa Univ.(Japan).-1955.-V.3.-P.125.

32. Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Harman T.C. // Appl. Phys. Lett. - 1993. - V. 63. - P. 3230-3232.
33. Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Harman T.C., Sun X. // Phys. Rev. - 1996. - V. B53, Issue 16. - P. 10493.
34. Ачкурин Р.Х., Уфимцев В.В. // Физ. Химия. - 1979. - Т. 53. - №6. - С. 1441-1445.
35. Fujimoto M., Sato Y. // Japan J. Appl. Phys. - 1966. - V. 5. - №2. - P. 128.