

Міністерство освіти та науки України
Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
Фізико-математичний факультет
Кафедра фізики

Кваліфікаційна робота
магістра на тему:

**«Синтез та дослідження перспективних матеріалів
для термоелектричних перетворювачів енергії»**

Виконав:

здобувач вищої освіти

II курсу, групи F1-M23

Спеціальності 014 Середня освіта (Фізика та астрономія)

Макарчук Андрій Валерійович

Керівник:

Оптасюк Сергій Васильович,

кандидат фізико-математичних наук, доцент

ЗМІСТ

Вступ.....	3
Розділ 1. Теоретичні основи термоелектрики.....	5
1.1. Основні принципи роботи термоелектричних перетворювачів.....	5
1.2. Сучасний стан досліджень термоелектричних матеріалів.....	12
1.3. Перспективні напрямки розвитку термоелектричних матеріалів.....	15
Розділ 2. Методологія дослідження.....	18
2.1. Синтез дослідницьких матеріалів.....	18
2.2. Методи аналізу та тестування.....	21
2.3. Методика та установка для вимірювання питомої електропровідності.....	25
Розділ 3. Експериментальні дослідження.....	30
3.1. Синтез вибраних матеріалів.....	30
3.2. Термоелектричні властивості.....	33
Розділ 4. Застосування результатів у середній освіті.....	47
4.1. Розробка навчальних матеріалів з фізики та інформатики.....	47
4.2. Міжпредметний підхід.....	59
Висновки.....	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	63

Вступ

Сучасний світ стикається зі зростаючими викликами в енергетиці, пов'язаними із виснаженням традиційних джерел енергії, такими як нафта, вугілля та газ, а також екологічними проблемами, спричиненими їх використанням. Одним із перспективних напрямків є розвиток технологій, які дозволяють ефективно перетворювати тепло, зокрема низькопотенційне, у електричну енергію. Термоелектричні перетворювачі (ТЕП) здатні забезпечити це, використовуючи температурний градієнт для генерації електрики [1-5].

ТЕП знаходять застосування у різних сферах:

- Утилізація тепла в автомобільній промисловості (відпрацьовані гази двигунів).
- Відновлення енергії у промислових процесах[8].
- Забезпечення автономного живлення в космічній галузі. Проте ключовою перешкодою для масового впровадження ТЕП є необхідність розробки матеріалів із високим коефіцієнтом ефективності (ZT), які є економічно вигідними, термічно стабільними та екологічно безпечними.

Більшість комерційно доступних термоелектричних матеріалів (наприклад, Bi_2Te_3 та PbTe мають такі обмеження [4]:

- Токсичність (особливо свинцеві матеріали).
- Висока вартість.
- Обмеження за температурним діапазоном роботи. Це стимулює пошук нових перспективних матеріалів, таких як наноструктуровані композити, металеві оксиди та інші, що демонструють кращі характеристики при нижчих витратах.

Важливість досліджень у галузі синтезу і тестування нових термоелектричних матеріалів полягає у [8]:

- Вивченні наноструктурованих систем, які покращують термоелектричні властивості завдяки квантовим обмеженням.

- Розробці екологічно безпечних матеріалів, таких як композити на основі оксидів.
- Впровадженні нових методів синтезу, які забезпечують стабільність і ефективність матеріалів.

Застосування результатів у навчальному процесі дозволяє:

- Ознайомлювати учнів із сучасними науковими проблемами.
- Формувати міжпредметні зв'язки між фізикою, хімією та інформатикою.
- Розвивати практичні навички через створення навчальних лабораторій із демонстрацією термоелектричних ефектів.

Таким чином, дослідження перспективних матеріалів для ТЕП є важливим не лише для розвитку енергетики, але й для підвищення рівня STEM-освіти, що робить цю тему актуальною як з наукової, так і з педагогічної точки зору.

Мета і завдання дослідження

Розробка методів синтезу матеріалів з високою термоелектричною ефективністю.

Аналіз впливу фізичних та хімічних характеристик на термоелектричні властивості.

Об'єкт і предмет дослідження

Об'єкт: матеріали для термоелектричних перетворювачів.

Предмет: структурні, термічні, електричні властивості цих матеріалів.

Висновки

- Робота спрямована на вирішення сучасних енергетичних викликів, таких як виснаження традиційних джерел енергії та необхідність розробки ефективних термоелектричних матеріалів.
- Дослідження зосереджене на пошуку матеріалів із високим коефіцієнтом термоелектричної ефективності (ZT), що є екологічно безпечними, економічно вигідними та термічно стабільними.
- Висвітлено основні принципи роботи термоелектричних перетворювачів: ефекти Зеебека, Пельтьє, Томсона.
- Розглянуто проблеми та обмеження традиційних матеріалів (Bi_2Te_3 , PbTe) і визначено перспективні напрями розвитку, зокрема використання наноструктурованих і композитних матеріалів.
- Детально описано методики синтезу матеріалів (твердофазний синтез, хімічне осадження, зонне плавлення) та їх тестування.
- Використання сучасних автоматизованих систем для вимірювання електрофізичних характеристик матеріалів забезпечує високу точність і достовірність отриманих результатів.
- Проведено синтез і тестування серії зразків із різними умовами та легуванням.
- Проаналізовано вплив температури на термоелектричні параметри (ZT , електропровідність, теплопровідність) з використанням графічного аналізу.
- Розроблені матеріали можуть бути використані для створення термоелектричних генераторів, що дозволяють перетворювати низькопотенційне тепло в електричну енергію.
- Результати роботи інтегровані в освітній процес для популяризації STEM-дисциплін, що сприяє формуванню міждисциплінарних знань у студентів.
- Подальші дослідження можуть бути спрямовані на розробку нових нанокompозитів і гібридних матеріалів із покращеними властивостями.
- Впровадження результатів у промисловість і розробка масового виробництва термоелектричних пристроїв.

Список використаних джерел

1. Belotsky D.P. On the Relation of Electronic Properties and Structure to the Diagrams of State in Thermoelectric Materials. / D.P. Belotsky, O.N. Manik //J. Thermoelectricity, –1996. –№2. – p.23-57.
2. Bloem J. Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2°K/ J. Bloem, F.A. Kroger, H.L. Vink // Report Conf. on Defects in Crystal. Solids (Bristol, 1954). London. Phys. Soc. -1955. -P. 273.
3. Brebrick R. F. Progress in Solid State Chemistry. –V.3. H. Reiss (Ed.).N.-Y.:Pergamon Press. - 1966. - 217 p.
4. Dashevsky Z. Functionally draded PbTe-based compound for thermoelectric applications / Z. Dashevsky, M.P. Dariel, S. Shusterman //Semicond. Phys., Quant. Electron & Optoelecton. –2000. –V. 3. – №2. – p. 181-184.
5. Fedorov M.I. Materials for thermoelectric generators without tellurium/ M.I. Fedorov [//M.Fedorov@shuvpop.ioffe.rssi.ru](mailto:M.Fedorov@shuvpop.ioffe.rssi.ru). (title PRA0342), –2001.
6. Huang Yu. Interface shaps during vertical Bridgman growth of (Pb,Sn)Te crystals / Yu. Huang, William J. Debram, L. Fripp Archibald //J. Cryst. Growth. –1990. – V.104. –№ 2. – p.315-326.
7. Jacobsen C.J.H. Thermoelectric properties of PbTe prepared at high pressure and high temperature/ C.J.H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen, and H. Weihe. // Inorg. Chem. - 32. – 1993. - pp. 1216-1221.
8. Kinoshita Kyoichi, Yamada Tomoaki. Conditions for diffusion-controlled steady-state growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ under microgravity //J. Cryst. Growth. –1990. –V.99. – №1. – p.1276-1280.
9. Ohashi N. Some physical properties of the PbTe-MgTe alloy system/ N. Ohashi, K. Igaki // Nippon Kenzoku Gakkaishi. - 1964. -V. 28.-№ 7. -P. 366.
10. Власенко О.І. Вплив домішок на термоелектричні властивості телуриду свинцю/ О. І. Власенко, С. М. Левицький, Ц. А. Криськов //Фіз. і хім. тверд. тіла., - 2007. - Т.8. -№2. - с. 270-272.
11. Гаврілова О.С. Особливості синтезу термоелектричних напівпровідникових сполук/ О. С. Гаврілова, І. О. Коріневська, Т. С. Маринюк //Збірник тез

- конференції молодих вчених «Лашкарьовські читання - 2008» (Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова). – Київ. – 2008.- с. 109-110.
- 12.Єремчук В. Технологія синтезу і дослідження фізичних властивостей РbТе та твердих розчинів зі стибієм на його основі/ В. Єремчук, Ц. Криськов, О. Рачковський, В. Турніцький, Т. Люба, С. Чорна // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2012»: тези доповідей (Львів, 2012). – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – С. D65.
- 13.Іорданішвілі Є. К. Термоелектрика – від минулого в майбутнє / Є. К. Іорданішвілі Термоелектрика. - 2000. - № 1. - с. 7-21.
- 14.Киселюк М.П. Вплив домішок на тип провідності сполук на основі телуриду свинцю./ М.П. Киселюк, С.М. Левицький, Н.В. Мельник //Всеукраїнська конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2003». Львів, 21-23 травня 2003. – с.134.
15. Киселюк М.П., Левицький С.М., Мельник Н.В. Вплив домішок на тип провідності сполук на основі телуриду свинцю. / Киселюк М.П., Левицький С.М., Мельник Н.В. //Всеукраїнська конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2003». Львів, 21-23 травня 2003. – с.134.
16. Криськов Ц. Вплив домішок на тип провідності сполук на основі телуриду свинцю/ Ц. Криськов, М. Киселюк, С. Левицький, Н. Мельник //Вісник Львів. ун-ту. – Серія фізична. - Вип. 39. – 2006. – с. 82-87.
17. Криськов Ц.А. Вплив розмірів зерен та умов виготовлення зразків телуриду свинцю на їх термоелектричні властивості / Ц.А. Криськов, Т.С. Люба, О.М. Рачковський // Збірник тез ХХІ відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України. – Львів. – 2009. – с. 63.
- 18.Никируй Л.І. Вплив механізмів розсіювання на термоелектричні властивості телуриду свинцю n-типу/ Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, А.В.Лисак, В.М. Шперун //Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. - Т.5. - №3. – с. 504-508.

- 19.Талерчик Б. А. Синез халькогенідів свинцю, миш'яку і вісмуту з рідким капсулюванням / Б. А.Талерчик, С. Б. Бойко, С. В. Штельмах. // Фізика і техніка напівпровідників, 2011 том 45, вип. 9, 1290-1294.
- 20.Фреїк Д.М. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Tl / Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, О. Зуб. // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 11. - №1. – 2010. - с. 62-67.
- 21.Фреїк Д.М., Бойчук В.М., Матеїк Г.Д. Фізико-хімічні властивості і атомні дефекти у кристалах телуриду свинцю, леговані талієм// Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. -Т. 4. -№3. -с. 536-542.
- 22.Thermoelectric properties of nonstoichiometric PbTe prepared by HPHT / [S. Taichao, J. Xiaopeng, M. Hongan та ін.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – №468. – С. 410–413.
- 23.Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride $\text{Bi}_x(\text{PbTe})_{1-x}$ Prepared by Co-Ball-Milling / [O. Falkenbach, D. Hartung, P. J. Klar та ін.]. // Journal of Electronic Materials. – 2014. – Vol. 43, Issue 6– С. 1647–1680.
- 24.Correction to “High-Throughput Measurement of the Seebeck Coefficient and the Electrical Conductivity of Lithographically Patterned Polycrystalline PbTe Nanowires” / [Y. Yang, D. Taggart, M. Cheng та ін.]. // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – №2(9). – С. 944–954.
- 25.Electronic structure, structural properties, and dielectric functions of IV-VI semiconductors: PbSe and PbTe / [E. A. Albanesi, C. M. Okoye, C. O. Rodriguez та ін.]. // Physical Review B. – 2000. – №61. – С. 16589.
- 26.Xu L. Thermoelectric transport properties of PbTe under pressure / L. Xu, Y. Zheng, J. C. Zheng. // Physical Review B. – 2010. – №82. – С. 195102.
- 27.An J. Ab initio phonon dispersions for PbTe / J. An, A. Subedi, D. J. Singh. // Solid State Commun.. – 2008. – №148. – С. 417.
- 28.Lattice contribution to the high dielectric constant of PbTe / [Y. W. Leite Alves, A. R. Neto, L. M. Scolfaro та ін.]. // Phys. Rev. B. – 2013. – №87, 115204.

29. Механізми формування, структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал / [Д. М. Фреїк, І. С. Биліна, Л. Й. Межиловська та ін.]. // ФІП. – 2014. – Т. 12, №4. – С. 522–534.
30. Криськов Ц.А., Люба Т.С., Оптасюк С.В., Рачковський О.М., Циканюк Б.І. Пристрій для експрес-оцінки термоелектричних параметрів напівпровідникових сполук / Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна - 2014 », Київ, 25-28 березня 2014 року. - Київ, 2014. - С.17-18.
31. Effect of Ag or Sb addition on the thermoelectric properties of PbTe / [H. S. Dow, M. W. Oh, B. S. Kim та ін.]. // Journal of Applied Physics. – 2010. – №108. – С. 113709-1–113709-7.
32. Gather F. Modeling of interface roughness in thermoelectric composite materials / F. Gather, C. Heiliger, P. J. Klar. // J. Phys. D: Condens. Matter. – 2011. – №23. – С. 335301.
33. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen. // Energy Environ. Sci.. – 2009. – №2. – С. 466.
34. Itskevich E. S. Anomalies in the low-temperature thermoelectric power of p-Bi₂Te₃ and Te associated with topological electronic transitions under pressure / E. S. Itskevich, L. M. Kashirskaya, V. F. Kraidenov. // Semiconductors. – 1997. – №31. – С. 276–278.
35. The theory of electronic topological transitions / Y. M. Blanter, M. I. Kaganov, A. V. Pantsulaya, A. A. Varlamov. // Physics Reports. – 1994. – №245. – С. 160–257.
36. Kishimoto K. Influences of potential barrier scattering on the thermoelectric properties of sintered n-type PbTe with a small grain size / K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – №42. – С. 501–508.
37. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb₂Te₃ / [P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda та ін.]. // J. Phys.: Condens. Matter – 2005. – №17. – С. 7319-7326.
38. High Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ / [P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda та ін.]. // CHIN. PHYS. LETT. – 2005. – Vol. 22, №8. – С. 2103.