



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46281 (13) A

(51) B C30B1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДВидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК  $A^{IV}B^{VI}$ 

1

2

(21) 2001063725

(22) 01 08 2001

(24) 15 05 2002

(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р.

(72) Фреїк Дмитро Михайлович, Іванишин Ірина  
Мирославівна, Межилівська Любов Йосипівна,  
Никируй Любомир Іванович, Довгий Олег  
Ярославович(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.  
СТЕФАНИКА(57) Спосіб отримання термоелектричних сплавів  
на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в тому, що  
вихідну речовину розташовують в кварцовій  
вакуумованій ампулі, поміщають у піч,  
температура якої є вищою від температури

плавлення вихідних елементів, ампулу з  
вихідними елементами витримують при цій  
температурі, після чого охолоджують до кімнатної  
температури, який відрізняється тим, що як  
вихідну речовину використовують окремі  
елементи, співвідношення яких відповідає  
твердому розчину SnTe-MnTe, нагрівання ампули  
проводять до температури  $T=900^{\circ}\text{C}$ , після чого  
охолоджують до кімнатної температури і  
відпалюють при температурі  $600^{\circ}\text{C}$  протягом 100  
год

2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що як  
вихідну речовину використовують твердий розчин  
складу  $\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$

Винахід відноситься до технології  
напівпровідникових матеріалів і може бути  
застосований в приладобудуванні,  
термоелектриці, оптоелектроніці

Халькогенідні напівпровідники групи  $A^{IV}B^{VI}$   
PbTe, SnTe, PbSe, тверді розчини PbTe-SnTe,  
PbTe-PbSe, що використовуються як  
термоелектричні матеріали, отримують у вигляді  
моно- чи полікристалів з розплаву або з газової  
фази (Анатичук Л.И. Термоэлементы и  
термоэлектрические устройства. Справочник -  
Киев Наукова думка - 1979 - 768с.)

Однак, ці способи їх отримання складні,  
дорогі, не дозволяють плавно керувати  
електричними і термоелектричними параметрами

Найбільш близькими до запропонованого  
винаходу є спосіб отримання термоелектричних  
сплавів на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в  
тому, що як вихідну речовину використовували  
окремі елементи, які поміщали в кварцову  
вакуумовану ампулу, температура ампули  
вибиралася вищою від температури плавлення  
вихідних елементів. Ампулу з вихідними  
елементами витримують при цій температурі до  
здійснення синтезу, після чого охолоджують до  
кімнатної температури (Кирпасов С.С., Либенсон  
Г.А. Порошковая металлургия - М. Металлургия -  
1980)

В основу винаходу поставлене завдання  
створити спосіб отримання термоелектричних  
сплавів на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , в якому вибір  
матеріалу вихідної речовини і зміна параметрів  
технологічного режиму дозволили б отримати  
матеріал з наперед заданими оптимальними  
термоелектричними параметрами

Поставлене завдання вирішується тим, що в  
спосіб отримання термоелектричних сплавів на  
основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в тому, що  
вихідну речовину, розташовану в кварцовій  
вакуумованій ампулі, поміщають у піч,  
температура якої є вищою від температури  
плавлення вихідних елементів, ампулу з  
вихідними елементами витримують при цій  
температурі до здійснення синтезу, після чого  
охолоджують до кімнатної температури, згідно з  
винаходом як вихідну речовину використовували  
окремі елементи, співвідношення яких відповідає  
твердому розчину SnTe-MnTe, нагрів проводять до  
температури  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , отримані зразки  
охолоджували до кімнатної температури з  
наступним відпадом при  $600^{\circ}\text{C}$  протягом 100 год

Експериментально встановлено, що склад  $x =$   
15 мол % є оптимальним і приводить до  
максимального значення безрозмірної  
термоелектричної добротності ZT. Яка у свою  
чергу пов'язана з тим, що в області таких складів

(13) A

(11) 46281

(19) UA

термо-е р с матеріалу різко зростає і досягає максимуму за рахунок сильного зниження рухливості носіїв, а також через суттєву зміну енергетичного спектру валентних станів в SnTe при розчиненні MnTe, що супроводжується ростом ефективної маси дірок. Підвищення вмісту марганцю небажане, оскільки приводить до погіршення термоелектричних параметрів.

На фіг зображено залежність безрозмірної термоелектричної добротності твердого розчину  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  від вмісту марганцю.

Спосіб отримання термоелектричних сплавів на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  здійснювався таким чином. Як вихідну речовину використовували окремі елементи, співвідношення яких відповідає твердому розчину SnTeMnTe. Вихідні елементи розташовували в кварцевій вакуумованій ампулі, яку поміщали в піч і нагрівали до температури  $T =$

$900^\circ\text{C}$ , отримані зразки охолоджували до кімнатної температури з наступним відпалом при  $600^\circ\text{C}$  протягом 100 год.

Приклад конкретного виконання

Як вихідну речовину використовували Te зонно-очищеної марки ТА-1, опово ОВЧ-000 і електролітичний марганець. Для видалення окисів марганець піддавали вакуумній перегонці при  $1423\text{K}$ . Сплави синтезували у вакуумних кварцових ампулах, внутрішні стінки яких покривали півовуглецем. Термоелектричні параметри вимірювали при кімнатній температурі. Плавлені зразки піддавали відпалу при  $600^\circ\text{C}$  протягом 100 год. Діаграми стану системи SnTe-MnTe досліджувались за допомогою термічного, мікроструктурного і рентгенівського аналізів.

Основні параметри матеріалу наведені в таблиці.

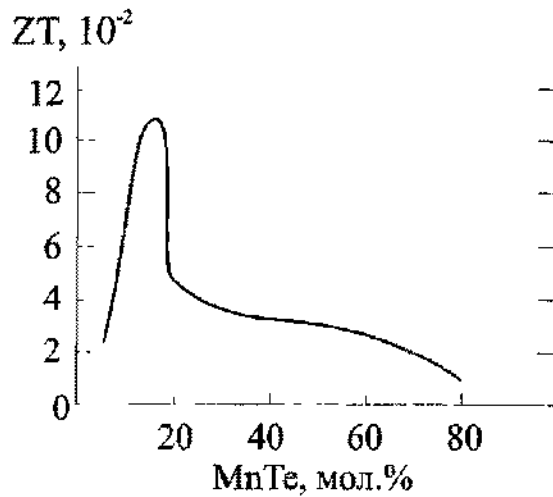
Таблиця

Параметри твердого розчину  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (при  $300\text{K}$ )

№ п/п	x, мол %	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\chi$ , $10^{-2}$ Вт·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$\alpha^2 \sigma$ , $10^8$ Вт·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Z, $10^3$ К <sup>-1</sup>	ZT, $10^2$
1	10	59.20	2032	3.26	7.12	0.22	2.6
2	15	72.39	1709	2.45	8.95	0.36	10.8
3	20	51	1935	3.19	5.03	0.16	4.8

Як бачимо з таблиці, склад  $x = 15$  мол % твердого розчину  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (позиція 2), забезпечує найбільше значення безрозмірної

термоелектричної добротності ZT. Одержаний матеріал може використовуватись для створення термоелементів, багатокаскадних термогенераторів.



Фіг.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сім'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71