



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56433

(13) A

(51) 7 C30B11/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДВидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_{1-x}\text{Te}_x$ 

1

2

(21) 2002043470

(22) 25 04 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Фреїк Дмитро Михайлович, Шперун Всеволод Михайлович, Никируй Любомир Іванович, Іванишин Ірина Мирославівна, Нижникевич Володимир Всеволодович

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ  
ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА(57) 1 Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину  $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_{1-x}\text{Te}_x$ , який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану в кварцевій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури пла-

влення вихідної речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури, який відрізняється тим, що як вихідну речовину використовують твердий розчин  $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_{1-x}\text{Te}_x$  складу  $x=0,50, 0,51$ , нагрів в першій зоні проводять до температури  $T=1240\text{ K}$ , швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає  $4,5-15\text{ мм/добу}$ , при температурному градієнті  $15-30\text{ град/см}$ , а охолодження проводять з швидкістю  $25\text{ град/год}$

2 Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину  $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_{1-x}\text{Te}_x$  за п. 1, який відрізняється тим, що оптимальні значення термоелектричних параметрів має склад  $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_{0,4935}\text{Te}_{0,5065}$  при температурах  $700-850\text{ K}$

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

Халькогенідні напівпровідники групи  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$   $\text{PbTe}$ ,  $\text{SnTe}$ , тверді розчини  $\text{PbTe-SnTe}$ , що використовуються як термоелектричні матеріали, отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або з газової фази (Абрикосов М Х, Шелимова Л Е Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  - М Наука - 1975)

Однак, у цих способах їх отримання не оптимізовані технологічні умови, які б дозволяли плавно керувати електричними і термоелектричними параметрами

Найбільш близькими до запропонованого винаходу є спосіб отримання чотирьохкомпонентного твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану в кварцевій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідної речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури (Деклараційний патент на винахід

№31810 А Україна МКВ С30В11/02 Спосіб отримання чотирьохкомпонентного твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Д М Фреїк, С С Варшава, Р І Запужляк (Україна) - Заявлено 30 10 1998 Опубл 15 12 2000 Бюл №7-II)

Однак, даний спосіб не дозволяє отримувати термоелектричний матеріал твердого розчину із оптимальними термоелектричними параметрами, зокрема для роботи при температурах ( $T > 300\text{ K}$ )

В основу винаходу поставлене завдання створити спосіб отримання твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , в якому зміна параметрів технологічного режиму та вибір матеріалу, як вихідної речовини, дозволили б отримати матеріал з наперед заданими оптимальними термоелектричними параметрами, зокрема для роботи при температурах ( $T > 300\text{ K}$ )

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , який полягає в тому, що вихідну речовину розташовану в кварцевій вакуумованій ампулі поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до

(13) A

(11) 56433

(19) UA

кімнатної температури (метод Бріджмена), згідно винаходу, як вихідну речовину використовують твердий розчин  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Te_x$  складу  $x = 0,50, 0,51$ , нагрів в першій зоні проводять до температури  $T = 1240K$ , швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає  $4,5 - 15mm/добу$ , при температурному градієнті  $15 - 30град/см$ , а охолодження проводять з швидкістю  $25град/год$

Експериментальне встановлено, що наведені вище режими є оптимальними, так як збільшення температурного градієнта приводить до погіршення структурної досконалості вирощених кристалів (через збільшення напруг у вирощуваному кристалі), зменшення градієнта також небажане, так як може відбутися концентраційне переохолодження розплаву, що приведе до появи мозаїчної структури дефектів. Поступове охолодження ампули з швидкістю  $25град/год$  не приводить до збільшення густини дислокацій, які виникають через механічні напруги, що дає можливість отримати термоелектричний матеріал з заданими термоелектричними параметрами, зокрема, для роботи при  $T > 300K$ . Приведені склад вихідної речовини (твердий розчин  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Te_x$ ) і температура  $T$  забезпечують порівняно найкращі термоелектричні властивості матеріалу.

На фіг 1, 2 зображено залежності термоелектричних параметрів  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\alpha^2\sigma$ ,  $Z$ ,  $ZT$  твердого розчину  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.4935}Te_{0.5065}$  від температури: фіг 1 - крива 1 - залежність термо-е р с ( $\alpha$ ) від температури, електропровідності ( $\sigma$ ) - крива 2, теплопровідності ( $\chi$ ) - крива 3, фіг 2 - залежності термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) - крива 1, термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2\sigma / \chi$ ) - крива 2 і безрозмірної термоелектричної добротності ( $ZT$ ) - крива 3.

Спосіб отримання термоелектричного матеріалу твердого розчину  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Te_x$  (за методом Бріджмена) здійснювався таким чином. Як вихідну речовину використовують твердий розчин  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Te_x$  складу  $x = 0,50, 0,51$ . Вихідну речовину розташовують в кварцовій вакуумованій

ампулі яку поміщають в двозонну печ, температура першої зони якої є  $T = 1240K$ , витримують і переміщають з швидкістю  $4,5 - 15mm/добу$  в другу зону печі, температура якої нижча від температури плавлення вихідного матеріалу. Температурний градієнт складає  $15 - 30град/см$ , а потім ампулу з матеріалом охолоджують до кімнатної температури з швидкістю  $25град/год$ .

Приклад конкретного виконання

Як вихідну речовину використовують високочистий свинець марки С-0000, олово ОВЧ-0000, телур ТВ-4. Причому, телур піддавався додатковій очистці шляхом трьохкратної дистиляції у вакуумі в пірексових ампулах, свинець і олово піддавались додатковій механічній очистці.

Вирощування кристалів проводилося в ампулах діаметром до  $13mm$  і довжиною  $13 - 17cm$ , які виготовлені із труб високочистого плавленого кварцу. Кінець ампули мав форму капіляра, з метою збільшення імовірності росту тільки одного центра кристалізації. В таку ампулу загрузали вихідні компоненти, взяті у відповідному співвідношенні (вага загрузки складала  $40 - 60g$ , її об'єм  $\sim 2 / 3$  об'єму ампули). Потім ампула відкачувалась до тиску порядку  $10^5 - 10^6 mm\text{ рт ст}$ , запаювалась і поміщалась в печ, температура в якій повільно (з метою запобігання вибуху ампули через високий тиск парів  $Te$ ) підвищувалась на  $40 - 60$  градусів вище температури солідуса (до  $\sim 1240K$ ). Температура солідуса визначалась згідно (Фрек Д М, Прокопів В В, Галушак М О, Пиц М В, Матейк Г Д Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$  - Івано-Франківськ Плай - 2000).

Теплові градієнти температур, які застосовувались при вирощуванні, підбирались експериментальне і складали, як правило,  $15 - 30град/см$ . Швидкість переміщення ампули була в межах  $4,5 - 15mm/добу$ . Вирощені нами кристали мали довжину  $50 - 70mm$ , густину дислокацій  $10 - 10cm^{-2}$ . Основні їх термоелектричні параметри наведені в таблиці.

Таблиця

Термоелектричні параметри твердого розчину  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{1-x}Te_x$  (при  $800K$ )

№ п/п	Склад, x	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\alpha^2\sigma$ , 10 <sup>6</sup> Вт К <sup>2</sup> см <sup>-1</sup>	$\chi$ , 10 <sup>2</sup> Вт К <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	Z, 10 <sup>3</sup> К <sup>-1</sup>
1	X = 0,5030	145	733	15,4	1,95	0,79
2	X = 0,5065	157	740	18,2	1,83	0,99
3	X = 0,5100	148	728	15,9	1,90	0,84

Як бачимо з таблиці, склад твердого розчину  $x = 0,5065$ , позиція 2, забезпечує найбільше значення термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  та термоелектричної добротності  $Z$  (криві 1 і 2 фіг 2 відповідно). Покращення термоелектричних параметрів твердого розчину із збагаченням його області гомогенності на телур згідно (Алексеева Г Т, Ведерников М В, Гуриєва Е А, Прокоф'єва Л В, Равич Ю И Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe < Te >$  // Физика и техника полупроводников - 2000 - Т 34 - Вып 8 - сс 935 - 939) пов'язано із зростан-

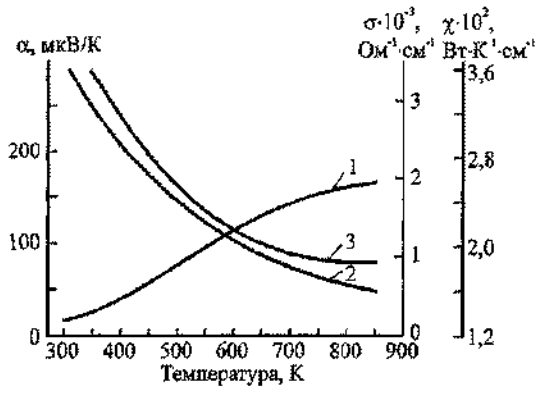
ням концентрації вакансій у катіонній підгратці, які є ефективним акцептором ( $V_{Sn}^{4-}$ ). Останнє обумовлює значне збільшення концентрації дірок і, відповідно, питомої електропровідності ( $\sigma$ ) при незначній зміні інших кінетичних коефіцієнтів ( $\alpha$ ,  $\chi$ ), що веде до покращення значень  $\alpha^2\sigma$ ,  $Z$  (див таблицю).

Одержані монокристали  $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.4935}Te_{0.5065}$  можуть використовуватись для термоелектричних перетворювачів при температурах  $700 - 850K$ . На їх базі можуть створюватись термоелементи, багатокаскадні термогенератори.

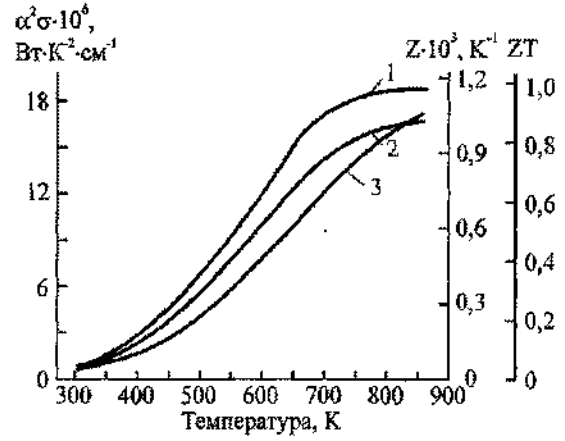
5

56433

6



Фиг. 1.



Фиг. 2.