



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27517 (13) U  
(51) МПК (2006)  
С30В 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ

1

(21) u200703960

(22) 10.04.2007

(24) 12.11.2007

(72) ФРЕЙК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ, UA,  
МЕЖИЛОВСЬКА ЛЮБОВ ЙОСИПІВНА, UA,  
ТКАЧИК ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА, UA,  
ТУРОВСЬКА ЛІЛІЯ ВАДИМІВНА, UA(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA

(56)

(57) 1. Спосіб отримання термоелектричного матеріалу на основі телуриду свинцю, який включає розташування вихідної речовини у кварцовій вакуумній ампулі, поміщення 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, отриману синтезовану речовину піддають гомогенізаційному відпалу, який

2

відрізняється тим, що як вихідну речовину використовують хімічно чисті свинець, сурму і телур, співвідношення між якими визначається хімічним складом твердих розчинів (PbTe) (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), синтез здійснюють при температурі T<sub>1</sub>=1250±5 K протягом 1 год., а відпалюють отримані зразки при температурі T<sub>2</sub>=950±10 K протягом 110 год.2. Спосіб отримання термоелектричного матеріалу на основі телуриду свинцю за п.1, який відрізняється тим, що оптимальні значення термоелектричних параметрів має твердий розчин (PbTe)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> складу x=(0,95-1,05) мол. % Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

3. Спосіб отримання термоелектричного матеріалу на основі телуриду свинцю за п.1, п.2, який відрізняється тим, що оптимальні значення термоелектричних параметрів матеріал має у температурному інтервалі 600-750 K.

Корисна модель відноситься до технології напівпровідникових приладів і може бути застосований у приладобудуванні, термоелектриці.

Напівпровідники A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>, тверді розчини на їх основі (PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe - Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) та сплави широко використовуються як термоелектричні матеріали, що функціонують у широкому температурному інтервалі (300-950)K. їх отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або газової фази [В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запухляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ. Плай.-2000. -247с.].

Однак ці способи не забезпечують отримання матеріалу із оптимальними термоелектричними параметрами і не визначають температурний інтервал їх експлуатації.

Найбільш близьким до запропонованого корисної моделі є спосіб отримання термоелектричного матеріалу на основі A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, який полягає у тому, що як вихідну речовину використовують окремі елементи, які розміщують у кварцову вакуумну ампулу, температуру ампули

вибирають вищою за температуру плавлення вихідних елементів. Ампулу з вихідними елементами витримують при цій температурі до здійснення синтезу, після чого її охолоджують до кімнатної температури, а далі отримані зразки піддають гомонізаційному відпалу [Спосіб отримання твердих розчинів на основі сполук A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Пат. №46281А Україна. 7С30В1/00/Д.М. Фрейк, І.М. Іванінішин, Л.Й. Межиловська, Л.І. Никируй, О.Я. Довгий (Україна); Прикарпатський університет.-№2001063725; Заявл. 01.06.2001; Обубл. 15.05.02; Бюл. №5].

Недоліком найближчого аналогу є те, що не визначено технологічні фактори синтезу, не уточнено склад твердих розчинів, а також температурні інтервали термоелектричного матеріалу.

В основу корисної моделі поставлене завдання створити спосіб отримання термоелектричних матеріалів на основі сполук A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, в якому вибір складу вихідної речовини та технологічних факторів дозволили б отримати матеріал з наперед заданими оптимальними термоелектричними параметрами.

(13) U

(11) 27517

(19) UA

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання термоелектричних матеріалів на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану у кварцовій вакуумній 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, а отримані зразки піддають гомонізаційному відпалу. Згідно корисної моделі, як вихідну речовину використовують окремі елементи Pb, Sb, Te, співвідношення між якими визначається складом твердого розчину  $(PbTe)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ , синтез проводять при температурі  $T=(1250\pm 5)K$  на протязі 1 год., отримані зразки охолоджують до кімнатної температури з наступним відпалом при  $(950\pm 5)K$  протягом 110 год.

Експериментально встановлено, що склади  $x=(0,95-1,05)$  мол.%  $Sb_2Te_3$  є оптимальними для експлуатації в інтервалі  $(600-750)K$  і мають максимальне значення термоелектричної добротності  $Z$  ( $Z=\alpha^2/\chi$ , де  $\alpha$  - коефіцієнт термо-е.р.с, а-питома електропровідність,  $\chi$  - коефіцієнт теплопровідності). Це пов'язано із значним зростанням коефіцієнта термо-е.р.с та зменшенням ґраткової теплопровідності твердого розчину.

Спосіб отримання термоелектричного матеріалу на основі  $PbTe-Sb_2Te_3$  здійснюється таким чином. Як вихідну речовину використовують окремі елементи Pb, Sb, Te, співвідношення яких відповідає твердому розчину певного складу  $(PbTe)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ , вихідні елементи розташовують у кварцовій вакуумній ампулі, яку поміщають у піч і нагрівають до температури  $T=(1250\pm 5)K$  і витримують протягом 1 год, отримані зразки охолоджують до кімнатної температури з наступним відпалом при  $T=(950\pm 10)K$  протягом 110 год.

Приклад конкретного виконання.

Як вихідну речовину використовують свинець, сурму і телур класу чистоти 99,9999%, які у відповідному співвідношенні, що відповідає певному складу  $x=(0,95-1,05)$  мол.%  $Sb_2Te_3$  твердого розчину  $(PbTe)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$  сплавляють у вакуумних кварцових ампулах при температурі  $T=(1250\pm 5)K$  протягом 1 год. Потім отриманий матеріал охолоджують на повітрі до кімнатної температури. Не розгерметизовуючи ампули, синтезовані зразки піддають гомогонізаційному відпалу при температурі  $(950\pm 10)K$  протягом 110 год.

Отримані зливки розрізають на шайби, шліфують їх поверхні, вирізають вірці розміром  $1mm \times 2mm \times 10mm$  і вимірюють термоелектричні параметри. Основні термоелектричні параметри матеріалу наведено у таблиці.

|   |      |      |     |
|---|------|------|-----|
| 2 | 0,82 | -245 | 2,г |
| 3 | 0,95 | -250 | 2,5 |
| 4 | 1,05 | -195 | 5,0 |

Як видно з таблиці, склади  $x=(0,95-1,05)$  мол.%  $Sb_2Te_3$  мають найбільші значення термоелектричної добротності  $Z$ . Синтезований матеріал може бути використаний для створення термоелектричних перетворювачів енергії.

Таблица

Термоелектричні параметри твердого розчину  $(PbTe)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$  – при 700K

| № п/п | X, мол. % | $\alpha$ , мкВ/К | $\sigma$ , $10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ | $\chi$ , $10^{-2} \text{ Втсм}^{-1} \text{ К}^{-1}$ | $Z$ , $10^{-3} \text{ К}^{-1}$ |
|-------|-----------|------------------|---|---|--------------------------------|
| 1     | 0,55      | -380             | 1,1   | 1,1   | 1,4                            |