



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38415 (13) U

(51) МПК (2006)

С30В 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ Bi-Te-Se-Sb

1

2

(21) u200810691

(22) 27.08.2008

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) КОПИЛ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, UA

(73) ІНСТИТУТ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ, UA

(57) Процес отримання термоелектричних матеріалів р-типу провідності на основі твердих розчинів халькогенідів Bi-Te-Se-Sb, що складається з етапів

завантаження, синтезу, вертикальної зонної перекристалізації та охолодження з подальшим контролюванням їх параметрів, який відрізняється тим, що не влаштовуючі по параметрах кінцеві частини злитка відрізають і повторно використовують замість надлишкового телуру для інших завантажень аналогічного складу в кількості 90÷110 грамів на кілограм вихідного матеріалу.

Корисна модель відноситься до технології напівпровідників і може бути використана у технології термоелектричних матеріалів, наприклад, кристалів твердих розчинів Bi-Te-Se-Sb, які використовують у виробництві термоелектричних охолоджувачів, генераторів та теплових насосів, а також різноманітних теплових і температурних сенсорів.

Існуючі процеси отримання кристалів цих твердих розчинів використовують такі відомі методи, як Чохральського, Бріджмена та зонної перекристалізації [1]. Вони дозволяють отримувати злитки певної якості та геометричних розмірів, що застосовуються для виготовлення різноманітних термоелектричних модулів, як генераторних так і холодильних.

Із відомих аналогів найбільш близьким за технічною суттю є процес отримання кристалів р-типу провідності на основі твердих розчинів Bi-Te-Se-Sb методом вертикальної зонної перекристалізації [2]. Він складається з етапів підготовки наважки, її подальшого синтезу, охолодження та вирощування монокристалічного злитку методом вертикальної зонної плавки. Така технологія дозволяє отримувати достатньо однорідні злитки певного складу діаметром 20-30мм, довжиною 300-400мм і значенням $Z(3-3,2) \times 10^{-3} K^{-1}$.

Недоліком такого процесу є досить малий процент виходу придатного матеріалу, який пов'язаний із неоднорідністю початкової та кінцевої частин злитку, обумовленої різними значеннями коефіцієнтів сегрегації застосовуваних вихідних матеріалів, яка досягає значень 20-30% від значення геометричних параметрів середини злитку. Наявність цієї неоднорідності приводить до відпо-

відного зниження коефіцієнта застосування отриманого термоелектричного матеріалу.

Тому досить актуальним є завдання створення технології термоелектричного матеріалу, яка б характеризувалась підвищеним процентом виходу придатного матеріалу.

Вказане завдання вирішується тим, що запропоновано процес отримання термоелектричного матеріалу р-типу провідності на основі кристалів твердих розчинів Bi-Te-Se-Sb, що складається з етапів завантаження, синтезу, охолодження та вертикальної зонної перекристалізації з подальшим контролюванням їх параметрів, який відрізняється тим, що невлаштовуючі по параметрах кінцеві частини злитка відрізають, і повторно використовують замість надлишкового телуру для інших завантажень аналогічного складу в кількості 90÷110 грамів на кілограм вихідного матеріалу. Така технологічна послідовність веде до підвищення проценту виходу придатного матеріалу.

З існуючого рівня техніки також не слідє можливість підвищення проценту виходу придатного матеріалу шляхом повторного використання кінцевих частин злитку замість надлишкового телуру в інших завантаженнях аналогічного складу в кількості 90÷110 грамів на кілограм вихідного матеріалу. До такого висновку нас привів результат великого об'єму технологічних досліджень. Ця обставина, в кінцевому рахунку, і забезпечує запропонованому рішення відповідний „винахідницький рівень”.

Промислове застосування запропонованого процесу не вимагає спеціальних технологій та прийомів. Його реалізація можлива на існуючих підприємствах електронного та приладобудівного

(13) U

(11) 38415

(19) UA

напрямоків.

Послідовність виконання запропонованого процесу наступна. Загрузка твердого розчину відповідного складу підготовлюється із застосуванням замість надлишкового телуру відрізаних початкових і кінцевих частин, наважених у співвідношеннях, які наведені у табл.. Подальший синтез проводять при перемішуванні розплаву впродовж 20 хвилин при температурі 1050К.

Злитки вирощувались в ампулах із кварцевого

скла з внутрішнім діаметром 30мм і довжиною 400мм, при швидкості вирощування 20мм/год.

Вимірювання коефіцієнтів термоЕРС α проводилося методом «гарячого зонда» ($\Delta T=10K$) а електропровідності σ - вздовж осі злитку двозондовим методом. Температура зонда і нагрівача підтримувалась за допомогою терморегулятора РІФ-101 з точністю 0,1К. Усереднені результати вимірювань представлені в табл..

Таблиця

№ злитку	Кількість кінцевих по напрямку росту частин злитку на один кілограм синтезованого матеріалу, г	Частка відходів в отриманому злитку.		% виходу придатного матеріалу
		в початковій частині злитку, %	в кінцевій частині злитку, %	
1	80	17	8	75
2	90	11	9	80
3	100	10	10	80
4	110	9	12	79
5	120	9	15	76

Аналіз наведених результатів показує, що найбільший вихід придатного термоелектричного матеріалу р-типу провідності (79-80%) спостерігається при введенні у завантаження 90÷110 грамів відрізаних невлаштовуючих по параметрах початкових і кінцевих частин на кілограм вихідного матеріалу, який синтезується.

Застосування запропонованого процесу дозволяє в кінцевому рахунку підняти вихід придатних термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів халькогенідів Bi-Te-Se-Sb до 80%, що веде до економії вихідних матеріалів та зменшен-

ня відходів.

Джерела інформації:

1. В.А. Гольцман, В.А. Кудинов, В.У.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . - М.: Наука, 1972. - 216 с.

2. Патент України UA 36796A. А.А. Ащеулов, Ю.Г. Добровольський, І.С. Романюк „Спосіб отримання монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту методом вертикальної зонної перекристалізації.