



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41450 (13) U  
(51) МПК (2009)  
С30В 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

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

1

2

(21) u200814190

(22) 09.12.2008

(24) 25.05.2009

(46) 25.05.2009, Бюл.№ 10, 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 включає етапи завантаження, синтезу, вертикальної зонної пере-

кристалізації та охолодження з подальшим контролем їх параметрів, який **відрізняється** тим, що в процесі вирощування температуру зонного нагрівача при проходженні першої чверті злитка рівномірно поступово по лінійному закону збільшують на 25÷30 K, а на останній чверті - рівномірно поступово по лінійному закону зменшують на ту ж величину.

Корисна модель відноситься до термоелектрики 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 та зонної перекристалізації [1]. Вони дозволяють отримувати злитки певної якості та геометричних розмірів, що застосовуються для виготовлення різноманітних термоелектричних модулів Пельтьє.

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 подальших синтезу, охолодження та наступного вирощування монокристалічного злитку методом вертикальної зонної плавки. Така технологія дозволяє отримувати достатньо однорідні злитки певного складу діаметром 20-30 мм, довжиною 300-400 мм і значенням  $Z(3-3,2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Недоліком такого процесу є відносно 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 використання 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 з етапів синтезу, охолодження, вертикальної зонної перекристалізації з подальшим контролем його параметрів, при цьому в процесі вирощування температура зонного нагрівача при проходженні першої чверті злитку рівномірно поступово по лінійному закону збільшується на 25÷30 K, а на останній чверті рівномірно поступово по лінійному закону зменшується на ту ж величину.

З існуючого рівня техніки також не слідує можливість підвищення проценту виходу придатного матеріалу тим, що в процесі вирощування температура зонного нагрівача при проходженні першої чверті злитку рівномірно поступово по лінійному закону збільшується на 25÷30 K, а на останній чверті - рівномірно поступово по лінійному закону зменшується на ту ж величину. До такого висновку нас привів результат великого об'єму технологічних досліджень.

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

Послідовність виконання запропонованого процесу наступна. Твердий розчин відповідного

(19) UA (11) 41450 (13) U

складу синтезується при необхідній температурі (1050 K) безперервним перемішуванням впродовж 20 хвилин.

Злитки вирощувались в ампулах із кварцевого скла з внутрішнім діаметром 30 мм і довжиною 400 мм, при швидкості вирощування 20 мм/год.

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

Таблиця 1

№ злитку	Частка злитка впродовж якої проводиться зміна температури нагрівача (в % від довжини)	Частка відходів в отриманому злитку (в %)		% виходу придатного матеріалу
		в початковій частині злитку	в кінцевій частині злитку	
1	20	10	11	79
2	25	8	7	85
3	30	10	10	80

Вибір меж зміни температури нагрівача ґрунтується на тому, що, зменшення величини менше 25 K погіршує ефективність способу, а більше 30 K часто призводить до непролаву злитку.

Аналіз наведених результатів показує, що найбільший вихід придатного термоелектричного матеріалу р-типу провідності (80-85 %) спостерігається при збільшенні на першій чверті або зменшення на останній чверті температури зонного нагрівача на 25-30 K.

Застосування запропонованого процесу дозволяє в кінцевому рахунку збільшити вихід придатних термоелектричних матеріалів на основі

твердих розчинів халькогенідів Bi-Te-Se-Sb до 85%, що веде до економії вихідних матеріалів та зменшення відходів.

Література:

1. В.А. Гольцман, В.А. Кудинов, В.У.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . -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.