



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 43949

(13) A

(51) 6 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) 2000010419

(22) 25 01 2000

(24) 15 01 2002

(46) 15 01 2002, Бюл. № 1, 2002 р.

(72) Фрейк Дмитро Михайлович, Запужляк  
Руслан Ігорович, Межиловська Любов Йо-  
сипівна, Никируй Любомир Іванович, Довгий  
Олег Ярославович(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ  
В. СТЕФАНИКА(57) 1. Спосіб отримання термоелектричних  
сплавів на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в  
тому, що вихідну речовину розташовують у квар-  
цовій вакуумованій ампулі, поміщають у піч, тем-

пература якої є вищою від температури плавлення  
вихідних елементів, ампулу з вихідними елемен-  
тами витримують при цій температурі, після чого  
охоплюють до кімнатної температури, який  
відрізняється тим, що як вихідну речовину вико-  
ристовують окремі елементи, співвідношення яких  
відповідає твердому розчину  $SnTe-MnTe$ , нагрів  
ампули проводять до температури  $900^{\circ}C$ , після  
чого охолоджують до кімнатної температури і  
відпалюють при температурі  $600^{\circ}C$  протягом 100  
год.

2. Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що як  
вихідну речовину використовують твердий розчин  
складу  $Sn_{0.85}Mn_{0.15}Te$ .

Винахід відноситься до технології напівпровід-  
никових матеріалів і може бути застосований в  
приладобудуванні, термоелектриці, оптоелектро-  
ніці.

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

Однак, ці способи їх отримання складні, доро-  
гі, не дозволяють плавно керувати електричними і  
термоелектричними параметрами.

Найбільш близькими до запропонованого ви-  
находу є способи отримання термоелектричних  
сплавів на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в  
тому, що в якості вихідної речовини викорис-  
товували окремі елементи, які поміщали в кварцову  
вакуумовану ампулу, температура ампули виби-  
ралася вищою від температури плавлення вихід-  
них елементів. Ампулу з вихідними елементами  
витримують при цій температурі до здійснення  
синтезу, після чого охолоджують до кімнатної тем-  
ператури (Кирпасов С. С., Либенсон Г. А. Порошко-

вая металлургия — М.: Металлургия - 1980).

В основу винаходу поставлене завдання ство-  
рити спосіб отримання термоелектричних сплавів  
на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , в якому вибір матеріалу як  
вихідної речовини і зміна параметрів технологічно-  
го режиму, дозволили б отримати матеріал з на-  
перед заданими оптимальними термоелектрични-  
ми параметрами.

Поставлене завдання вирішується тим, що в  
спосіб отримання термоелектричних сплавів на  
основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , який полягає в тому, що ви-  
хідну речовину розташовану в кварцовій вакуумованій  
ампулі поміщають у піч, температура якої є  
вищою від температури плавлення вихідних еле-  
ментів, ампулу з вихідними елементами витриму-  
ють при цій температурі до здійснення синтезу,  
після чого охолоджують до кімнатної температу-  
ри, згідно винаходу, як вихідну речовину викорис-  
товували окремі елементи, співвідношення яких  
відповідає твердому розчину  $SnTe-MnTe$ , нагрів  
проводять до температури  $900^{\circ}C$ , отримані зразки  
охолоджували до кімнатної температури з наступ-  
ним відпалом при  $600^{\circ}C$  протягом 100 год.

Експериментальне встановлено, що склад  $x =$   
 $15\text{мол. \%}$  є оптимальним і приводить до максима-  
льного значення безрозмірної термоелектричної

(13) A

(11) 43949

(19) UA

добротності ZT. Яка у свою чергу пов'язана з тим, що в області таких складів 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 доброти 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  $900^\circ\text{C}$ , отримані зразки охолоджували до кімнатної температури з наступним відпалом при  $600^\circ\text{C}$  протягом 100 год.

#### Приклад конкретного виконання

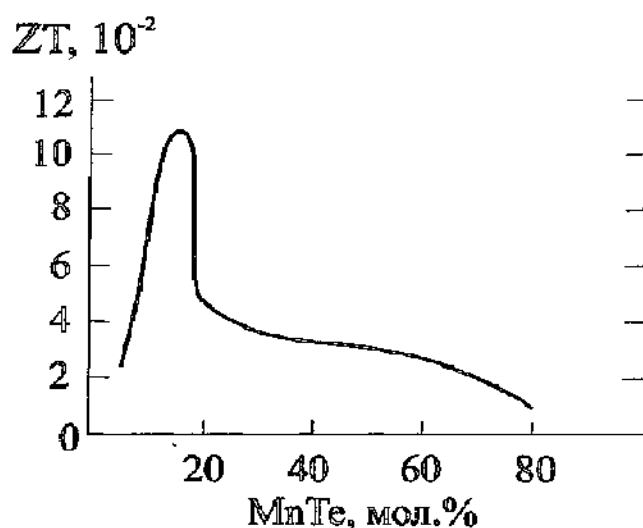
Як вихідну речовину використовували Te зонно-очищеної марки ТА-1, олово ОВЧ-000 і електролітичний марганець. Для видалення окисів марганець піддавали вакуумній перегонці при  $1423\text{K}$ . Сплави синтезували у вакуумних кварцових ампулах, внутрішні стінки яких покривали піровуглецем. Термоелектричні параметри вимірювали при кім-

натній температурі. Плавлені зразки піддавали відпалу при  $600^\circ\text{C}$  протягом 100 год. Діаграми стану системи SnTe-MnTe досліджувались за допомогою термічного, мікроструктурного і рентгеновського 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>	$\chi$ , <sup>1/2</sup> Вт <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\alpha^2\sigma$ , 10 <sup>8</sup> Вт <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup>	Z, 10 <sup>-3</sup> К <sup>-1</sup>	ZT, 10 <sup>-2</sup>
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 доброти ZT. Одержаний матеріал може використовуватись для створення термоелементів, багатокаскадних термогенераторів.



Фіг.