



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 43996

(13) A

(51) 6 C30B11/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ГЕРМАНІЮ В СИСТЕМІ  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ 

1

2

(21) 2001010017

(22) 03 01 2001

(24) 15 01 2002

(46) 15 01 2002, Бюл. № 1, 2002 р.

(72) Фреїк Дмитро Михайлович, Запухляк Руслан Ігорович, Михайльонка Руслан Ярославович

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В. СТЕФАНИКА

(57) 1 Спосіб отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ , який полягає в тому, що вихідні речовини розташовують у кварцовій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин, а температура другої зони є нижчою від

температури плавлення вихідних речовин, ампулу з вихідними речовинами витримують у першій зоні до отримання розплаву і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, який відрізняється тим, що як вихідну речовину використовують сплав  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ .

2 Спосіб отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ , по п. 1, який відрізняється тим, що склад твердого розчину задається  $(\text{GeTe})_0.77(\text{AgSbTe}_2)_{0.23}$ .

3 Спосіб отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ , по п. 1, п. 2, який відрізняється тим, що отриманий сплав відпалюють при 670K протягом 1000 год і експлуатують при 400K.

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

Халькогенідні напівпровідники групи  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  і тверді розчини на їх основі, що використовуються як термоелектричні матеріали, отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або з газової фази (Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник — Киев: Наукова думка — 1979 — 768 с.).

Однак, ці способи їх отримання складні, дорогі, не дозволяють плавно керувати електричними і термоелектричними параметрами, а головне досягати їх високих значень.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є спосіб отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ , який полягає у тому, що вихідні речовини, розташовують у кварцовій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідних речовин, ампулу з вихідними речовинами витримують у першій зоні до отримання розплаву, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації (Абрикосов М.Х.,

Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{M}$ . Наука — 1975).

В основу винаходу поставлене завдання створити спосіб отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ , в якому вибір складу вихідної речовини, а також додатковий гомонізуючий відпал дозволив би отримати матеріал з високими термоелектричними параметрами.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ , який полягає в тому, що вихідні речовини, розташовують у кварцовій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідних речовин, ампулу з вихідними речовинами витримують у першій зоні до отримання розплаву, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого отриманий сплав відпалювали при 670K протягом 1000 год, згідно винаходу, як вихідну речовину використовують сплав  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$ .

Експериментальне встановлено, що при 290 - 700K питома електропровідність плавно зменшується з підвищенням температури до початку об-

(13) A

(11) 43996

(19) UA

ласті власної провідності, потім швидко росте. Температура появи перегину на кривих залежності питомої електропровідності від температури зменшується із збільшенням вмісту  $\text{AgSbTe}_2$  в сплавах — від 650K для сплаву з 23мол %  $\text{AgSbTe}_2$ , до 620K сплаву з 29мол %  $\text{AgSbTe}_2$ . Коефіцієнт термо-е.р.с. росте із збільшенням температури і при 620K починає зменшуватися.

Спосіб отримання твердих розчинів на основі телуриду германію в системі  $\text{GeTe-AgSbTe}_2$  здійснюють таким чином. Як вихідну речовину використовують сплав елементарних речовин телуру, сурми, германію, срібла. Вихідні речовини, розташовують у кварцовій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідних речовин, ампулу з вихідними речовинами витримують у першій зоні до отримання розплаву, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого отриманий сплав відпалювали при 670K протягом 1000 год.

Приклад конкретного виконання

Вихідні елементарні речовини телур марки В-4, сурми СУ-0000, германій з питомим опором 500мм, срібло з вмістом основного компонента 99,999%, взяті у відповідному співвідношенні  $x = 0,23$  для твердого розчину  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$  розміщують у кварцовій вакуумованій ампулі ( $10^{-4}$ Па) і поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідних речовин, ампулу з вихідними речовинами витримують у першій зоні до отримання розплаву, і переміщують у другу зону до здійснення кристаліза-

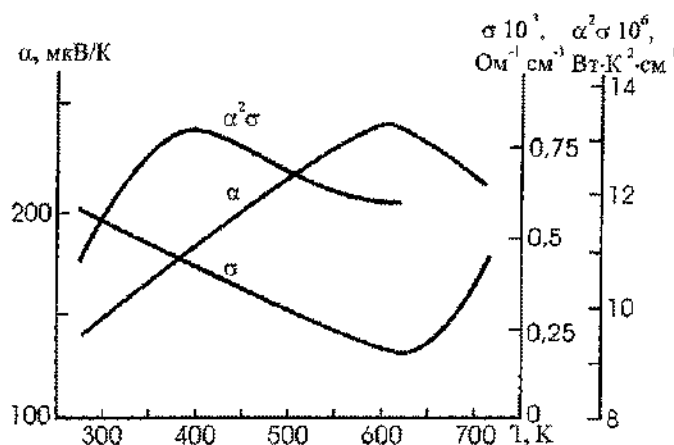
ції. Після чого отриманий сплав відпалювали при 670K протягом 1000год. Після відпалу зразки загартовували у крижаній воді. Основні їх параметри наведені в таблиці і фіг.

Таблиця

Термоелектричні параметри твердих розчинів  $(\text{GeTe})_{0,77}(\text{AgSbTe}_2)_{0,23}$  після відпалу при 670K протягом 1000 год

T, K	$\alpha^2\sigma \cdot 10^6, \text{Вт/см}^2\text{K}^2$			
	0,23	0,25	0,27	0,29
290	10,9	10,7	11,4	12,2
300	11,4	11,1	11,9	12,3
350	13,0	12,8	12,5	12,4
400	13,2	13,1	12,6	12,4
450	13,0	12,7	12,2	12,0
500	12,5	12,0	11,2	10,4
550	11,9	10,6	9,7	8,9
600	11,8	10,1	8,6	7,5

Таким чином, як видно із таблиці і фіг. твердий розчин  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$  складу  $x = 0,23$  при температурі  $T=400\text{K}$  має найбільше значення питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ). На його основі можуть створюватись різного роду термоелементи і термогенератори, що ефективно функціонують у широкій області температур.



Фіг.