



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51832 (13) U  
(51) МПК (2009)  
С30В 11/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ n-PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub><Te>

1

2

(21) u200907465

(22) 16.07.2009

(24) 10.08.2010

(46) 10.08.2010, Бюл.№ 15, 2010 р.

(72) ФРЕЙК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ, ГОРІЧОК  
ІГОР ВОЛОДИМИРОВИЧ, МЕЖИЛОВСЬКА ЛЮ-  
БОВ ЙОСИПІВНА, ПРОКОПІВ ВОЛОДИМИР ВА-  
СИЛЬОВИЧ(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІ-  
ВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА(57) Спосіб отримання нестехіометричного термо-  
електричного матеріалу n-PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub><Te>, який по-  
лягає в тому, що вихідні компоненти свинець (Pb),

вісмут (Bi), телур (Te), які у масовому співвідно-  
шенні відповідають сполуці PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, завантажують у кварцову вакуумовану ампулу, яку поміщають у піч, температура якої є вищою від температури плавлення вихідних компонентів, ампулу витримують при цій температурі, здійснюють гомогенізуючий відпал і охолоджують на повітрі до кімнатної температури, після чого одержані злитки дроблять і здійснюють пресування, який відрізняється тим, що як вихідні компоненти використовують додатково надстехіометричний телур до 2 ат. %, високого класу чистоти (99,999 %).

Корисна модель відноситься до технології напівпровідникових матеріалів і може бути використана у термоелектричних пристроях.

Напівпровідникові сполуки A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> та A<sub>2</sub><sup>V</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> - перспективні термоелектричні матеріали для кімнатної (~300 K) і середньої (500-700 K) температурних областей - синтезують із окремих компонентів і отримують із парової фази чи розплаву як у вигляді полікристалів, так і монокристалів (Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Наука. М. - 1975).

Однак ці матеріали та способи їх отримання не забезпечують оптимальних значень термоелектричних параметрів: коефіцієнт термо-е.р.с. ( $\alpha$ ), питома електропровідність ( $\sigma$ ), теплопровідність ( $\chi$ ), питома термоелектрична потужність ( $N = \alpha^2 \sigma$ ), термоелектрична добротність ( $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}$ ) та безрозмірна термоелектрична добротність (ZT), а також їх механічної міцності.

Найбільш близькими до запропонованої корисної моделі є спосіб отримання термоелектричних матеріалів, який полягає в тому, що вихідні речовини завантажують у кварцову ампулу, яку поміщають у піч, температура якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин і витримують її до отримання сполуки, здійснюють наступний

гомогенізуючий відпал і охолоджують до кімнатних температур, після чого одержані злитки дроблять і здійснюють пресування (Л. Е. Шелимова, О. Т. Карпинский, Т. Е. Свечникова, Е. С. Авилов, М. А. Кретова, В. С. Земсков. Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Неорганические материалы, 2004. т.40. №2.СС.1440-1447).

В основу корисної моделі поставлене завдання запропонувати спосіб отримання матеріалу, у якому вибором вихідних компонентів та технологічних режимів можна отримати речовину з покращеними термоелектричними параметрами і механічними характеристиками.

Поставлене завдання вирішується наступним чином: вихідні речовини свинець (Pb), вісмут (Bi) і телур (Te) високого класу чистоти (99,999%), взятих у вагових співвідношеннях, що відповідають хімічній формулі PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, завантажують у кварцову ампулу, яку вакуумують, потім її поміщають у піч, температура якої є вищою від температури плавлення вихідних компонентів, в подальшому ампулу витримують при цій температурі, після чого здійснюють гомогенізаційний відпал, у подальшому ампулу з синтезованою сполукою охолоджують до кімнатної температури, а одержані злитки дроблять і здійснюють пресування, згідно корисної моделі як вихідні компоненти додатково використовують надстехіометричний телур до 2 ат. %, високого класу чистоти.

(13) U

(11) 51832

(19) UA

Отриманий термоелектричний матеріал характеризується покращеними термоелектричними параметрами та високою механічною міцністю. Це пов'язано із тим, що надстехіометричний телур, утворюючи антиструктурні дефекти  $\text{Te}_{\text{Pb}}^+$ , обумовлює зростання питомої електропровідності і зменшення коефіцієнту теплопровідності.

Спосіб отримання термоелектричного матеріалу здійснюють наступним чином. Як вихідні речовини використовують свинець, вісмут і телур, взяті у вагових співвідношеннях, що відповідають хімічній формулі  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ , а також надстехіометричний телур, завантажують у кварцову ампулу, яку поміщають у піч, температура якої є вищою від температури плавлення вихідних речовин, ампулу витримують при цій температурі, потім здійснюють гомогенізаційний відпал, а у подальшому її охолоджують і після чого одержані злитки дроблять і пресують.

Приклад конкретного виконання. Вихідні компоненти чистоти (99,999%) свинець, вісмут і телур. Взяті у вагових співвідношеннях, що відповідають

хімічній формулі  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  ( $\text{Pb} = 0,11\text{мас. \%}$ ,  $\text{Bi} = 0,43\text{мас. \%}$ ,  $\text{Te} = 0,46\text{мас. \%}$ ) а також додатково надстехіометричний телур до 2ат. %, завантажують в ампулу, яку поміщають у піч, температура якої є вищою від температури плавлення вихідних компонентів і яка складає  $(1070 \pm 10)$  К, витримують при цій температурі на протязі 5 годин, потім здійснюють гомогенізаційний відпал при температурі  $(930 \pm 20)$  К на протязі 3 годин, охолоджують синтезований матеріал на повітрі до кімнатної температури, після чого одержані злитки дроблять і пресують. Термоелектричні параметри отриманого таким чином матеріалу при кімнатній температурі мають наступні значення:

$$\alpha = -28 \text{ мкВ К}^{-1}, \quad \sigma = 4,5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

$$\chi = 34,1 \cdot 10^{-3} \text{ Вт см}^{-1} \text{ К}^{-1}, \quad \alpha^2 \sigma = 3,528 \text{ мкВт см}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$Z = 0,103 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}, \quad ZT_{300\text{К}} = 0,031$$

і характеризуються покращеними механічними властивостями.