



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43897 (13) U
(51) МПК (2009)
C30B 11/00
C30B 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОДНОРІДНО ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ $A^{IV}B^{VI}$

1

(21) u200902175

(22) 12.03.2009

(24) 10.09.2009

(46) 10.09.2009, Бюл. № 17, 2009 р.

(72) ВЛАСЕНКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, ЛЕВИЦЬКИЙ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, КРИСЬКОВ ЦЕЗАРІЙ АНДРІЙОВИЧ, КРИСЬКОВ АНАТОЛІЙ АНДРІЙОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб отримання легованих кристалів термоелектричного матеріалу $A^{IV}B^{VI}$, який включає зава-
нтаження в кварцову ампулу вихідних компонентів

2

бінарної сполуки та легуючої домішки, вакуування її, нагрівання в печі до температури, на 50-100 K вищої за температуру плавлення сполуки, протягом 2-3 діб, формування кристалу шляхом охолодження ампули до температури, на 50-100 K нижчої за температуру плавлення сполуки, протягом 1-1,5 доби та охолодження ампули до кімнатної температури, який **відрізняється** тим, що розплав з вихідних компонентів перемішують шляхом здійснення 3-5 серій коливань печі з ампулою за добу, через рівні проміжки часу, із відхиленням ампули від горизонтального положення на 15-35° за кожне коливання протягом 10-15 хв., при цьому у кожній серії здійснюється 10-15 коливань.

Корисна модель відноситься до технології термоелектричних матеріалів, зокрема, кристалів халькогенідів свинцю ($PbTe$, $PbSe$, PbS) та твердих розчинів на їх основі, які використовуються у виробництві термоелектричних перетворювачів енергії (термоохолодильники, термогенератори, термобатереї), а також різноманітних теплових і температурних сенсорів.

Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$, які є базовим термоелектричним матеріалом в області температур 300-950 K, отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або з газової фази [1, 2].

Відомий спосіб отримання твердих розчинів халькогенідів свинцю, наприклад $PbTe-SnTe$, який полягає в тому, що вихідну речовину розташовують в графітовому поршні і поміщають в двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідної речовини, поршень з вихідною речовиною переміщують з першої зони у другу з швидкістю ≈ 25 мм/хв і обертаючи його при цьому із швидкістю 15 об/хв. до здійснення кристалізації [3]. За даним способом отримують однорідні, в середній частині злитку, зразки.

Однак, відомий спосіб отримання складний, дорогий, великий процент відбракування зразків (20-30 % від загального об'єму), а також не дозво-

ляє вирощувати кристали із наперед заданими електричними параметрами.

За найближчий аналог обрано спосіб отримання кристалів $PbTe$ n- і р- типу, який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану в кварцовій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідної речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури, як вихідну речовину використовують свинець і телур, взяті у співвідношенні, що відповідає стехіометричному складу сполуки $PbTe$ і легуючий вісмут до 1 ат. %, нагрів у першій зоні проводять при температурі на 100 K вище від температури плавлення речовини, швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає 5-10 мм/добу, температура другої зони на 100 K нижча точки плавлення, а охолодження проводять з швидкістю 20 град/год. [4].

Недоліком даного способу є те, що за допомогою даного способу не можна отримати однорідно-легований матеріал по всьому об'ємі злитку із наперед заданими параметрами, зокрема р- і n-типу провідності по всьому об'ємі злитку, а також низькі значення коефіцієнту термо-ЕРС - $61,23 \cdot 10^{-6}$ В/°С.

(19) UA (11) 43897 (13) U

В основу корисної моделі, яка пропонується, поставлено задачу створити спосіб отримання легованих кристалів $A^{IV}B^{VI}$ n- і р- типу, в якому вибором матеріалу вихідної та легуючої речовин можна отримати кристали з наперед заданим типом провідності, рівномірним розподілом легуючої домішки по всьому об'ємі злитку, а також підвищити значення коефіцієнту термо-ЕРС при спрощенні способу синтезу та вирощування халькогенідного напівпровідникового матеріалу $A^{IV}B^{VI}$.

Для вирішення поставленої задачі спосіб, що заявляється, включає завантаження в кварцову ампулу вихідних компонентів бінарної сполуки та легуючої домішки, вакуумування її, нагрівання в печі до температури на 50-100 К вищою за температуру плавлення сполуки протягом 2-3 діб, перемішування розплаву з вихідних компонентів шляхом здійснення 3-5 серій коливань печі з ампулою за добу, через рівні проміжки часу із відхиленням ампули від горизонтального положення на 15-35° за кожне коливання протягом 10-15 хв., при цьому у кожній серії здійснюється 10-15 коливань та формування кристалу шляхом охолодження ампули до температури на 50-100 К нижчої за температуру плавлення сполуки протягом 1-1,5 доби та охолодження ампули до кімнатної температури.

Така технологічна послідовність веде до значного покращення однорідності синтезованого матеріалу, рівномірного розподілу легуючої домішки і як наслідок до підвищення проценту виходу придатного матеріалу, при перемішуванні компонентів, під час синтезу халькогенідних напівпровідникових матеріалів, за рахунок коливання ампули із речовиною, при вказаних режимах. В даному технологічному процесі відбувається ефективне механічне перемішування компонентів матеріалів, таким чином отримуємо однорідний розплав, і в подальшому однорідний по всьому об'ємі напівпровідниковий матеріал. Спрощення технології у тому, що синтез та вирощування легованих халькогенідних напівпровідникових кристалів відбувається в одному технологічному процесі, на відміну від відомих способів.

Відповідно до корисної моделі, як вихідну речовину використовують компоненти сполуки (A^{IV} - Pb, B^{VI} - S, Se, Te), взяті у співвідношенні, що відповідає стехіометричному складу сполуки $A^{IV}B^{VI}$ і легуючу домішку до 5-10 ат. %. Схематичне зображення технологічної установки зображено на фігурах 1 та 2. На фігурах зображено блок-схему приводу «печі-гойдалки» (а - вид збоку, б - вид спереду) (Фіг.1.) та блок-схему управління технологічним процесом (Фіг.2.), де 1 - електродвигун, 2 - електродвигун, 3 - ампула із вихідними компонентами, ХА - термодвигун хромель-алюмель; П - подільник сигналу термодвигуна; БТ-01 - блок транзисторів; И-102 - задавач температури; Р-111 - регулятор температури; БУТ-01 - блок підсилення тиристорів.

Запропонований спосіб ілюструється конкретним прикладом його реалізації.

Як вихідну речовину використовують високої чистоти свинець марки С-0000, телур ОСЧ-22-4, селен марки ОСЧ-22-4 і легуючі домішки чистотою не нижче 99,999 % чистоти. Елементи завантажували в кварцові ампули, які вакуумували до $3 \cdot 10^{-4}$

Па. Під час синтезу компоненти перемішували за допомогою коливання печі з ампулою.

В таблиці 1. наведені технологічні параметри синтезу халькогенідів свинцю із використанням „печі-гойдалки”.

Таблиця 1

Найменування характеристики чи параметру	Значення
Температура синтезу PbTe	1150-1300 К
Кількість серій коливань за добу	5
Кількість коливань за серію	15 раз
Час одного коливання	15 хв.
Час синтезу	3 доби
Кут нахилу пічки відносно вихідного (горизонтального) положення	30°

Для визначення однорідності отриманого матеріалу його досліджували методом мікроструктурного аналізу, а також досліджували термоелектричні властивості.

Одним із основних параметрів халькогенідних термоелектричних матеріалів $A^{IV}B^{VI}$ є коефіцієнт термо-ЕРС. Дослідження зразків із усіх частин злитка показали значення коефіцієнту термо-ЕРС, що наведені в таблиці 2. при різниці температур 154 К та 251 К (між холодною та гарячою частинами зразка) при похибці $\pm 0,5$, що свідчить про високу однорідність, по всьому об'ємі, вирощеного матеріалу.

Таблиця 2

Значення температурної зміни коефіцієнта термо-ЕРС (α)	ΔT , К	α , 10^{-6} В/К	ΔT , К	α , 10^{-6} В/К
PbTe	154	71,07	251	71,67
PbTe(Se)		67,5		119,5
PbTe(In)		79,2		88,4
PbTe(InSe)		135,7		129,8
PbTe(Ge)		80,5		-77,2
PbTe(CdJ ₂)		148,7		173,3

Дослідження отриманих нами зразків PbTe(Ge) показало, що вони мають стійкий п-тип провідності по всьому об'ємі. При дослідженні зразків PbTe(Se), PbTe(In), PbTe(InSe), PbTe (CdJ₂) ми отримали стійкий р-тип провідності також по всьому об'ємі.

Розкид коефіцієнту термо-ЕРС становив 1-5 % (у порівнянні із зразками, вирощеними за найближчим аналогом та іншими методами, розкид параметрів яких становить 15-30 %), що свідчить про високу однорідність отриманого матеріалу, підвищення проценту виходу матеріалу, а також про перспективність використання технологічного процесу отримання матеріалу для створення пристроїв термоелектрики, оптоелектроніки та інфрачервоної техніки.

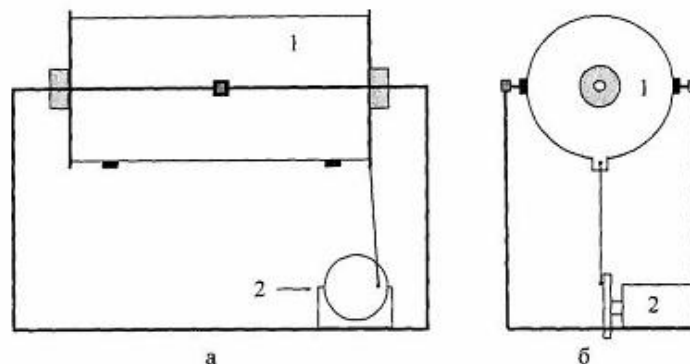
Джерела інформації

1. РавичЮ.Н., Ефимова Б.А., Смирнов Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. - М: Наука.-1968.

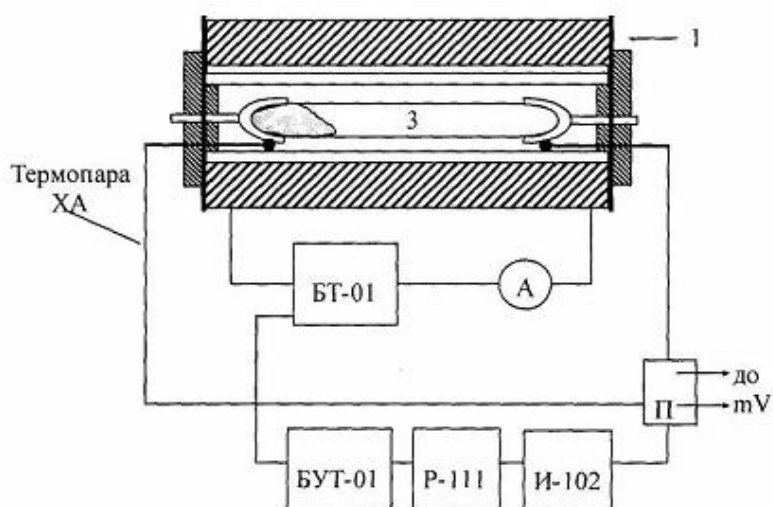
2. Анатычук Л.И. Термoeлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. - Киев: Наукова думка. - 1979. - 768 с.

3. Патент України №31812А. Д.М. Фреїк, С.С. Варшава, Р.І. Запужляк. Спосіб отримання твердого розчину PbTe-SnTe.

4. Патент України №24133. Д.М. Фреїк, В.В. Борик, О.В. Ткачик. Спосіб отримання легованих кристалів PbTe: Ві n-і р-типу провідності.



Фиг. 1



Фиг. 2