



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56434

(13) A

(51) 7 C30B11/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$ 

1

2

(21) 2002043471

(22) 25 04 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Михайльонка Руслан Ярославич

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ  
ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА

(57) 1 Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$ , який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану в кварцевій 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 пе-

реміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури, який відрізняється тим, що як вихідну речовину використовують твердий розчин  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$  складу  $x=0,50, 0,51$ , нагрів в першій зоні проводять до температури  $T=1240\text{ K}$ , швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає  $4,5-15\text{ мм/добу}$  при температурному градієнті  $15-30\text{ град/см}$ , а охолодження проводять з швидкістю  $25\text{ град/год}$ .

2 Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$  за п. 1, який відрізняється тим, що оптимальні значення термоелектричних параметрів має склад  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.494}\text{Te}_{0.506}$  при температурах  $650-750\text{ K}$ .

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

Халькогенідні напівпровідники групи  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$   $\text{PbTe}$ ,  $\text{SnTe}$ , тверді розчини  $\text{PbTe-SnTe}$ , що використовуються як термоелектричні матеріали, отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або з газової фази (Абрикосов М.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  - М. Наука - 1975).

Однак, у цих способах їх отримання не оптимізовані технологічні умови, які б дозволяли плавно керувати електричними і термоелектричними параметрами.

Найбільш близькими до запропонованого винаходу є спосіб отримання чотирьохкомпонентного твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану в кварцевій 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 кристалі-

зації, після чого охолоджують до кімнатної температури (Декларативний патент на винахід №31810 А Україна МКВ С30В11/02 Спосіб отримання чотирьохкомпонентного твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Д.М. Фрейк, С.С. Варшава, Р.І. Запужляк (Україна) - Заявлено 30.10.1998. Опубл. 15.12.2000. Бюл. №7-ІІ).

Однак, даний спосіб не дозволяє отримувати термоелектричний матеріал твердого розчину із оптимальними термоелектричними параметрами, зокрема для роботи при температурах ( $T > 300\text{ K}$ ).

В основу винаходу поставлене завдання створити спосіб отримання твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , в якому зміна параметрів технологічного режиму та вибір матеріалу, як вихідної речовини, дозволили б отримати матеріал з наперед заданими оптимальними термоелектричними параметрами, зокрема для роботи при температурах ( $T > 300\text{ K}$ ).

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання твердого розчину на основі сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , який полягає в тому, що вихідну речовину розташовану в кварцевій вакуумованій ампулі поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є

(13) A

(11) 56434

(19) UA

нижчою від температури плавлення речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури (метод Бріджмена), згідно винаходу, як вихідну речовину використовують твердий розчин  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$  складу  $x = 0,50 - 0,51$ , нагрів в першій зоні проводять до температури  $T = 1240\text{K}$ , швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає  $4,5 - 15\text{мм/добу}$ , при температурному градієнті  $15 - 30\text{град/см}$ , а охолодження проводять з швидкістю  $25\text{град/год}$ .

Експериментальне встановлено, що наведені вище режими є оптимальними, так як збільшення температурного градієнта приводить до погіршення структурної досконалості вирощених кристалів (через збільшення напруг у вирощуваному кристалі), зменшення градієнта також небажане, так як може відбуватися концентраційне переохолодження розплаву, що приведе до появи мозаїчної структури дефектів. Поступове охолодження ампули з швидкістю  $25\text{град/год}$  не приводить до збільшення густини дислокацій, які виникають через механічні напруги, що дає можливість отримати термоелектричний матеріал з заданими термоелектричними параметрами, зокрема, для роботи при  $T > 300\text{K}$ . Приведені склад вихідної речовини (твердий розчин  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$  і температура  $T$  забезпечують порівняно найкращі термоелектричні властивості матеріалу.

На фіг 1, 2 зображено залежності термоелектричних параметрів  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\alpha^2\sigma$ ,  $Z$ ,  $ZT$  твердого розчину  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.494}\text{Te}_{0.506}$  від температури - фіг 1 - крива 1 - залежність термо-е р с ( $\alpha$ ) від температури, електропровідності ( $\sigma$ ) - крива 2, теплопровідності ( $\chi$ ) - крива 3, фіг 2 - залежності термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) - крива 1, термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2\sigma / \chi$ ) - крива 2 і безрозмірної термоелектричної добротності ( $ZT$ ) - крива 3.

Спосіб отримання термоелектричного матеріалу твердого розчину  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$  (за методом Бріджмена) здійснювався таким чином. Як вихідну речовину використовують твердий розчин  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}_x$  складу  $x = 0,50 - 0,51$ . Вихідну речовину розташовують в кварцевій вакуумованій ампулі яку поміщають в двозонну піч, температура першої зони якої є  $T = 1240\text{K}$ , витримують і переміщують з швидкістю  $4,5 - 15\text{мм/добу}$  в другу зону печі, температура якої нижча від температури плавлення вихідного матеріалу. Температурний градієнт складає  $15 - 30\text{град/см}$ , а потім ампулу з матеріалом охолоджують до кімнатної температури з швидкістю  $25\text{град/год}$ .

Приклад конкретного виконання

Як вихідну речовину використовують високо-

чистий свинець марки С-0000, олово ОВЧ-0000, телур ТВ-4. Причому, телур піддавався додатковій очистці шляхом трьохкратної дистиляції у вакуумі в пірексових ампулах, свинець і олово піддавались додатковій механічній очистці.

Вирощування кристалів проводилося в ампулах діаметром до  $13\text{мм}$  і довжиною  $13 - 17\text{см}$ , які виготовлені із труб високоочищеного плавленого кварцу. Кінець ампули мав форму капіляра, з метою збільшення імовірності росту тільки одного центра кристалізації. В таку ампулу загрузали вихідні компоненти, взяті у відповідному співвідношенні (вага загрузки складала  $40 - 60\text{г}$ , її об'єм  $\sim 2/3$  об'єму ампули). Потім ампула відкачувалась до тиску порядку  $10^{-5} - 10^{-6}\text{мм рт ст}$ , запаювалась і поміщалась в піч, температура в якій повільно (з метою запобігання вибуху ампули через високий тиск парів  $\text{Te}$ ) підвищувалась на  $40 - 60$  градусів вище температури соплідуса (до  $\sim 1240\text{K}$ ). Температура соплідуса визначалася згідно (Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галуцак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  - Івано-Франківськ: Плай - 2000).

Теплові градієнти температур, які застосовувались при вирощуванні, підбирались експериментальне і складали, як правило,  $15 - 30\text{град/см}$ . Швидкість переміщення ампули була в межах  $4,5 - 15\text{мм/добу}$ . Вирощені нами кристали мали довжину  $50 - 70\text{мм}$ , густину дислокацій  $10^5 - 10^7\text{см}^{-2}$ . Основні їх термоелектричні параметри наведені в таблиці.

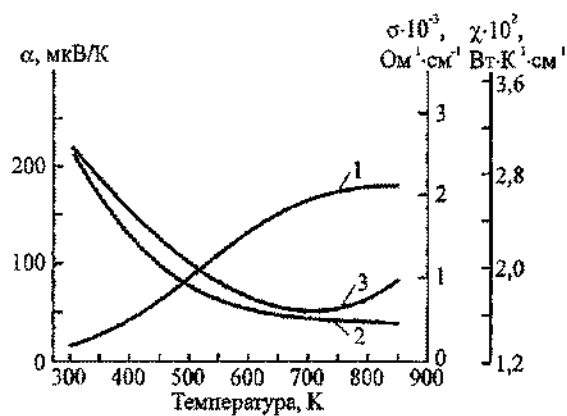
Як бачимо з таблиці, склад твердого розчину  $x = 0,506$ , позиція 2, забезпечує найбільше значення термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  та термоелектричної добротності  $Z$  (криві 1 і 2 фіг 2 відповідно). Покращення термоелектричних параметрів твердого розчину із збагаченням його області гомогенності на телур згідно (Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гуриєва Е.А., Прокоф'єва Л.В., Равич Ю.И. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} < \text{Te} >$  // Физика и техника полупроводников, - 2000 - Т. 34 - Вып. 8 - С. 935 - 939) пов'язано із зростанням концентрації вакансій у катіонній підгратці, які є

ефективним акцептором ( $\text{V}_{\text{Sn}}^{4-}$ ). Останнє обумовлює значне збільшення концентрації дірок і, відповідно, питомої електропровідності ( $\sigma$ ) при незначній зміні інших кінетичних коефіцієнтів ( $\alpha$ ,  $\chi$ ), що веде до покращення значень  $\alpha^2\sigma$ ,  $Z$  (див таблицю). Одержані монокристали  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.494}\text{Te}_{0.506}$  можуть використовуватись для термоелектричних перетворювачів при температурах  $650 - 750\text{K}$ . На їх базі можуть створюватись термоелементи, багатокаскадні термогенератори.

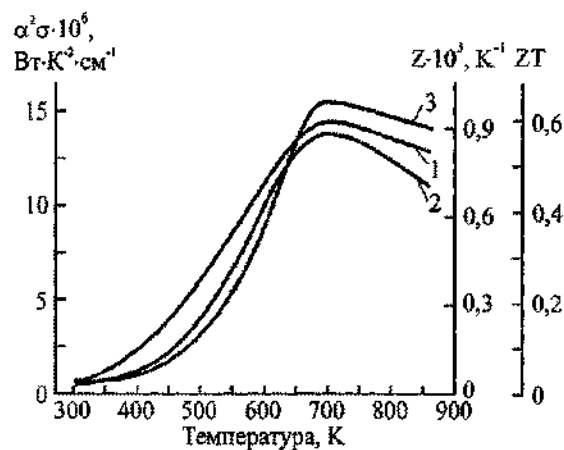
Таблиця

Термоелектричні параметри твердого розчину  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_1\text{Te}_x$  (при 700К)

№ п/п	Склад, x	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> * см <sup>-1</sup>	$\alpha^2 \sigma \cdot 10^6$ , Вт * К <sup>-1</sup> * см <sup>-1</sup>	$\chi \cdot 10^2$ , Вт * К <sup>-1</sup> * см <sup>-1</sup>	$Z \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>
1	x = 0,502	165	470	12,8	1,75	0,73
2	x = 0,506	170	500	14,5	1,64	0,88
3	x = 0,510	163	475	12,6	1,70	0,74



Фіг. 1.



Фіг. 2.