



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56435

(13) A

(51) 7 C30B11/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{1-x}\text{Te}_x$

1

2

(21) 2002043472

(22) 25 04 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Фрейк Дмитро Михайлович, Михайльонка Руслан Ярославович, Кланічка Володимир Михайлович, Бойчук Володимира Михайлівна

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА

(57) 1 Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{1-x}\text{Te}_x$, 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 переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури, який відрізняється тим, що як вихідну речовину використовують твердий розчин $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{1-x}\text{Te}_x$ 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 $4,5\text{--}15\text{ мм/добу}$ при температурному градієнті $15\text{--}30\text{ град/см}$, а охолодження проводять з швидкістю 25 град/год .

2 Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{1-x}\text{Te}_x$ за п. 1, який відрізняється тим, що оптимальні значення термоелектричних параметрів має склад $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{0,495}\text{Te}_{0,505}$ при температурах $600\text{--}700\text{ K}$.

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

Халькогенідні напівпровідники групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ PbTe , SnTe , тверді розчини 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 плавню 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 кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури (Деклараційний 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 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

(13) A

(11) 56435

(19) UA

температури (метод Бріджмена), згідно винаходу, як вихідну речовину використовують твердий розчин $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Te}_x$ 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 25град/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 відбутися концентраційне переохолодження розплаву, що приведе до появи мозаїчної структури дефектів. Поступове охолодження ампули з швидкістю 25град/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 $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.495}\text{Te}_{0.505}$ і температура T забезпечують порівняно найкращі термоелектричні властивості матеріалу.

На фіг 1, 2 зображено залежності термоелектричних параметрів α , σ , χ , $\alpha^2\sigma$, Z , ZT твердого розчину $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.495}\text{Te}_{0.505}$ від температури: фіг 1 - крива 1 - залежність термо-е.р.с. (α) від температури, електропровідності (σ) - крива 2, теплопровідності (χ) - 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 $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Te}_x$ (за методом Бріджмена) здійснювався таким чином. Як вихідну речовину використовують твердий розчин $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Te}_x$ складу $x = 0,50, 0,51$. Вихідну речовину розташовують в кварцовій вакуумованій

ампулі яку поміщають в двозонну піч, температура першої зони якої є $T = 1240\text{K}$, витримують і переміщають 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 25град/год .

Приклад конкретного виконання

Як вихідну речовину використовують високочистий 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 13мм і довжиною $13 - 17\text{см}$, які виготовлені із труб високочистого 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 Te) підвищувалась на $40 - 60$ градусів вище температури солідуса (до $\sim 1240\text{K}$). Температура солідуса визначалась згідно (Фрейк Д. М., Прокопів В. В., Галушак М. О., Пиц М. В., Матейк 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 експериментально 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 $10 - 10\text{см}^{-2}$. Основні їх термоелектричні параметри наведені в таблиці.

Таблиця

Термоелектричні параметри твердого розчину $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Te}_x$ (при 650K)

№ п/п	Склад, x	α , мкВ/К	σ , Ом $^{-1}$ см $^{-1}$	$\alpha^2\sigma$, 10^{-6} Вт К $^{-2}$ см $^{-1}$	χ , 10^{-2} Вт К $^{-1}$ см $^{-1}$	Z , 10^{-3} К $^{-1}$
1	$X = 0,500$	190	280	10,1	1,92	0,53
2	$X = 0,505$	195	315	12	1,78	0,67
3	$X = 0,510$	183	250	8,4	1,80	0,46

Як бачимо з таблиці, склад твердого розчину $x = 0,505$, 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., Гуриева Е. А., Прокофьева 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 - сс. 935 - 939) пов'язано із зростанням

концентрації вакансій у катіонній підгратці, які є ефективним акцептором (V_{Sn}^{4+}). Останнє обумовлює значне збільшення концентрації дірок і, відповідно, питомої електропровідності (σ) при незначній зміні інших кінетичних коефіцієнтів (α , χ), що веде до покращення значень $\alpha^2\sigma$, Z (див таблицю). Одержані монокристали $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.495}\text{Te}_{0.505}$ можуть використовуватись для термоелектричних перетворювачів при температурах $600 - 700\text{K}$. На їх базі можуть створюватись термоелементи, багатокаскадні термогенератори.

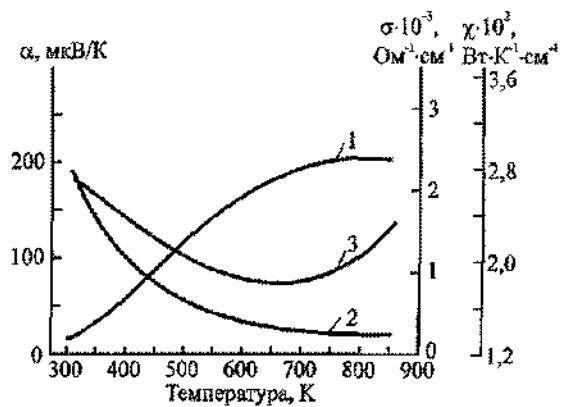


Fig. 1.

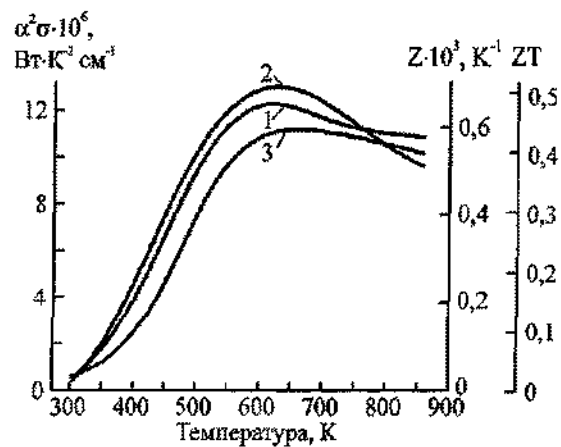


Fig. 2.