



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36796 (13) A

(51) 7 C30B13/30, C30B13/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ  
МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ

(21) 2000020710

(22) 09.02.2000

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Ащеулов Анатолій Анатолійович, Добровольський Юрій Георгійович, Романюк Ігор Степанович

(73) Відкрите Акціонерне Товариство "Кварц", Відокремлений підрозділ "Гермес-Кварц"

(57) Спосіб отримання монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту, методом вертикальної зонної перекристалізації, який містить синтез вихідних компонент, затравлювання монокристалічної затравки та зонну перекристалізацію при

проходженні зони розплавленої речовини зверху вниз, який відрізняється тим, що зонна перекристалізація здійснюється з використанням шайби з вигнутою верхньою гранню, яка є теплоізолюючою, має антиадгезійні властивості та виконана з матеріалу, у якого відношення добутку густини на теплопровідність більше у  $10^3$  разів, ніж аналогічна величина матеріалу що кристалізується, а відношення діаметру вигнутості верхньої грані  $D_1$  до зовнішнього  $D_2$  та внутрішнього  $D_3$  діаметрів шайби знаходяться у відношенні  $15:5:1 \leq D_1:D_2:D_3 \leq 20:15:2$ .

Винахід відноситься до області термоелектрики і може бути використаний у технології термоелектричних матеріалів, наприклад твердих розчинів на основі телуриду вісмуту ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), які широко використовуються у виробництві термоелектричних генераторів, охолоджувачів та теплових насосів, а також різноманітних температурних та теплових сенсорів.

Існуючі способи отримання монокристалів на основі телуриду вісмуту використовують такі відомі методи, як Чохральського, так і зонної перекристалізації [1]. Вони дозволяють створювати злитки телуриду вісмуту певної якості та геометричних розмірів, які застосовуються для гілок термоелементів та термоелектричних батарей.

З відомих аналогів найбільш близьким, за технічною суттю, є спосіб отримання кристалів телуриду вісмуту шляхом вертикальної зонної перекристалізації [2]. В цьому випадку (температура фону обирається в інтервалі 450K-722K, температура зони – 750K, швидкість вирощування – 7-12 мм/год) отримуються досить однорідні кристали із значенням  $z_n = (2,8-3,0) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  для злитків n-типу провідності, та  $z_p = (3,0-3,2) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  для злитків р-типу провідності, діаметром 8-12 мм та довжиною до 250 мм.

При збільшенні діаметру кристалу (25-60 мм) цей спосіб не дозволяє створювати якісні та гомогенні злитки, оскільки теплопровідність  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  є дуже малою, а граничні умови теплообміну у місці кристалізації розплаву практично не забезпечують

єдиний центр кристалізації. Отримані таким засобом злитки великого діаметра мають велику кількість двійників та характеризуються відсутністю гомогенності та наявністю великих внутрішніх напружень. Це, в свою чергу, знижує вихід придатних кристалів та процент їх використання.

Тому досить актуальним завданням є створення способу отримання монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту великого діаметру, що мають високу однорідність термоелектричних і механічних характеристик при їх високих значеннях.

Вказане завдання вирішується тим, що необхідний розподіл температурного поля, яке забезпечує єдиний центр кристалізації злитків телуриду вісмуту, формуються та керуються за допомогою теплоізолюючої шайби, що занурюється, через центральний отвір якої здійснюється неперервне підживлення розплаву, що кристалізується, похідним матеріалом. При цьому вирощування кристалу відбувається зверху вниз. Це приводить до можливості утворення однорідних монокристалічних злитків твердих розчинів на основі телуриду вісмуту великих діаметрів та довжин з необхідними та однорідними термоелектричними і механічними характеристиками.

Відповідність критерію "новизна" запропонованому способу забезпечує та обставина, що в існуючому, на момент подання заявки, рівні техніки немає об'єкту, який співпадає за сукупністю ознак, що заявляються. З існуючого рівня техніки

(19) UA (11) 36796 (13) A

також не слідує можливість отримання монокристалів телуриду вісмуту великих геометричних розмірів, які мають високі, термоелектричними та механічними, показники, шляхом розміщення у верхній частині ампули з синтезованою загрузкою шайби, з матеріалу, який характеризується густиною та теплопровідністю, більшою ніж густина та теплопровідність кристалічного злитку, а також вибором відповідного відношення діаметру його вигнутої поверхні верхньої грані шайби до її зовнішнього діаметру. До такого висновку нас привів результат великого об'єму технологічних та фізико-хімічних досліджень. Ця обставина забезпечує запропонованому рішення відповідність критерію "винахідницький рівень".

Промислове застосування запропонованого винаходу не потребує спеціальних технологій та прийомів. Його реалізація можлива на існуючих підприємствах кольорової металургії та електронної промисловості.

На фігурі представлено принцип способу, що заявляється, з необхідним температурним розподілом печей.

Запропонований спосіб здійснюється на установці вертикальної зонної перекристалізації, яка містить співвісно розташовані фоновий нагрівник (2) і зонний нагрівник (3), та механізм переміщення контейнера загрузки (на фіг. не показаний). Контейнер (1) з загрузкою, що містить монокристалічну затравку (4), яка розташована у кристалоутримувачі (5) і розміщена вище полікристалічного злитку телуриду вісмуту. Плаваючий кристалоутримувач виготовляється з незмочуваного матеріалу, питома вага якого нижче питомої ваги телуриду вісмуту. Між кристалоутримувачем та полікристалічним злитком (9) розташована теплоірівнююча шайба (8), яка виконана з матеріалу, теплопровідність та питома вага якої значно вищі теплопровідності та питомої ваги матеріалу, що кристалізується. Зовнішню та внутрішню поверхні шайби при цьому покривають відповідним антиадгезійним покриттям.

Послідовність виконання операцій запропонованого способу полягає у наступному. Контейнер (1) із загрузкою встановлюється у кристалізаційну установку таким чином, щоб засіб (8) розташовувався між верхньою гранню синтезованого злитку (9) та нижньою гранню кристалоутримувача (5) на рівні зонного нагрівача (3). Установка виводиться на відповідний температурний режим, при цьому розплавляють незначну кількість синтезованого матеріалу. Оскільки шайба (8) опускається вниз, розплав через центральний отвір потрапляє на верх неї і заповнює її сферичну поверхню, підплавляючи при цьому монокристалічну затравку (4). Кристалоутримувач повільно опускається, опираючись своєю нижньою гранню на розплав. По закінченні операції зартавлення, включається механізм підняття контейнера, та проводиться процес вирощування монокристалу. При цьому відбувається неперервне підживлення розплаву вихідним матеріалом, який потрапляє знизу через центральний отвір теплоірівнюючої шайби (8).

Пристрій (8) є ефективним регулятором розподілу температурного поля фронту кристалізації. Теплова енергія зонного нагрівача досягає центру швидше через шайбу, ніж через розплав, що до-

зволяє створювати необхідну конфігурацію фронту кристалізації та миттєво їм керувати. Враховуючи, що густина матеріалу шайби обирається значно більше густини обираемого матеріалу, шайба тоне у розплаві та утримується нижче зони, опираючись на нерозплавлений матеріал протягом всього часу переміщення зони повздовж ампули.

Як відомо, при вертикальній зонній плавці досить важко визначити візуально ширину розплавленої зони, оскільки і кристал, і розплав відбивають світло однаково. Наявність шайби, що визначає температуру, яку легко спостерігати, значно спрощує контроль за розплавленою зоною, ширина якої співрозмірна з шириною шайби. Як показують дослідження, при відношенні діаметра шайби до внутрішнього діаметру контейнера менше 0,93, візуальне спостерігання неможливе через заповнення простору між шайбою та контейнером розплавленим матеріалом. При співвідношенні цих діаметрів більше як 0,99 виникає заклинання шайби стінками контейнеру. Збільшення температури в зоні супроводжується передачею додаткової енергії шайбі, яка тоне у розплаві та підплавляє додаткову порцію вихідного матеріалу. Зменшення температури в зоні супроводжується відштовхуванням шайби матеріалом, що закристалізовується знизу, і підніманням її у область фронту кристалізації. І в тому і у другому випадку візуальне спостерігання дозволяє оперативно втручатись в управління температурним режимом у печі, і, відповідно, в умови вирощування кристалу. Наявність теплоірівнюючої шайби до мінімуму зменшує конвективні потоки фронту кристалізації, що забезпечує єдиний центр кристалізації, та сприяє зменшенню термічних напружень. Це дає можливість створення монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту великих геометричних розмірів, що характеризуються високою досконалістю.

Приклад. За запропонованим способом, з використанням вищезгаданого пристрою, вирощувались наступні матеріали: злиток n-типу провідності  $-(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ , легований  $\text{CdCl}_2$  (температура фону – 753K, температура зони – 993K); злиток p-типу провідності  $-(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_3$ , легований Te (температура фону – 773K, температура зони – 1023K).

Теплоірівнююча шайба з центральним отвором, виготовлялася з міді, та відпалювалась у водні. Після цього, шляхом катодного розпилення, на її поверхню наносився шар окису кремнію, який утворює міцне антиадгезійне покриття. Плаваючий кристалоутримувач виконувався з пористої, високотемпературної кераміки, густина якої значно менша густини матеріалу, що вирощується.

Багаточисельні результати технологічних та фізико-хімічних досліджень показують, що найбільше значення термоелектричної добротності  $z$  і механічної міцності на вигріб  $R_c$  монокристалів твердих розчинів телуриду вісмуту при високій однорідності реалізується у випадку виконання теплоірівнюючої шайби з матеріалу, у якого відношення добутку густини на теплопровідність в  $10^3$  разів більше, ніж аналогічна величина матеріалу, що кристалізується. При цьому відношення діаметру вигину верхньої грані  $D_1$  до зовнішнього

$D_2$ , та внутрішнього  $D_3$  діаметрів шайби знаходяться у відношенні  $15:5:1 \leq D_1:D_2:D_3 \leq 20:15:2$ .

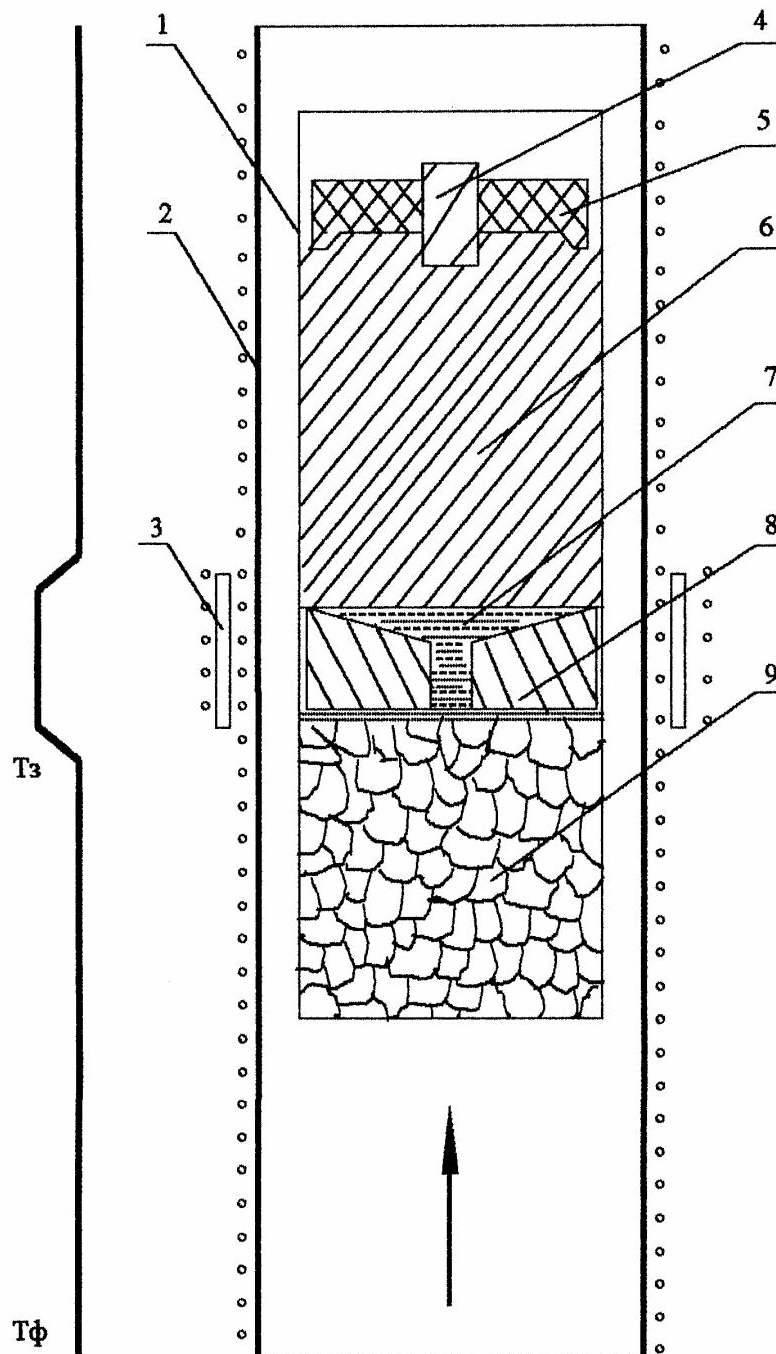
В скляну ампулу необхідного діаметру та довжини, з синтезованим матеріалом відповідного складу, послідовно завантажують тепловирівнюючу шайбу та кристалоутримувач з монокристалічною затравкою. Вигнута сферична поверхня шайби при цьому обернена вверх до кристалоутримувача. Ампули заповнюють воднем, вакуумують, та розташовують в установці. Після цього встановлюють відповідні температурні режими із швидкістю не більше 6 К/хв. і протягом 1,5 години здійснюють затравлення. Потім вмикають механізм піднімання контейнера та здійснюють процес перекристалізації із швидкістю 5-8 мм/год. По закінченні злиток охолоджують із швидкістю 2К/хв.

За вищенаведеною технологією отримувались злитки монокристалів твердих розчинів телуриду вісмуту діаметром 45-60 мм та довжиною до 300

мм, які характеризуються великою однорідністю. При цьому значення термоелектричної добротності складало  $z_n=(2,9-3,0)10^{-3}K^{-1}$  – для злитків n-типу провідності, та  $z_p=3,2 \cdot 10^{-3}K^{-1}$  – для злитків p-типу провідності (виміри здійснені при температурі 300К). Крім цього, отримані злитки мали підвищену механічну міцність на вигин –  $R_o=100-105$  МПа при температурі 300К.

#### Література

1. В.А. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ .– М.: Наука, 1972.– с. 32-216 (аналог).
2. М.В. Горобец и др. Получение термоэлектрических материалов повышенной добротности в промышленных условиях. Сб. "Электронная техника", сер. "Материалы", 1973, в.12.– с. 126-128 (прототип).



Фіг.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
 (044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
 Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
 (044) 268-25-22