

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ І ВИКОРИСТАННЯ МАТЕРІАЛІВ ІЗ CdSb

Подана технологія оптичних, анізотропних термоелектричних і оптико-термоелектричних матеріалів на основі антимоніду кадмію, що одержується горизонтальними методами Бріджмена і Пфана. Наведені особливості синтезу, способи оптимізації конкретних матеріалів і їх короткі характеристики, які використовуються для створення оригінальних класів оптичних, термоелектричних та інших приладів.

It is presented the technology of optical anisotropic thermoelectric materials and optical thermoelectric materials on the basis of cadmium antimonite, which are received by horizontal Bridgeman and Pfann methods. It is adduced the peculiarities of synthesis and the ways of optimization of concrete materials and their short characteristics, which are used to create the original classes of optic, thermoelectric and other devices.

Антимонід кадмію є найбільш вивченою сполукою групи A_2B_5 і кристалізується в ромбічній сингонії [1–3]. В цій ґратці, поряд зі зв'язками Cd-Sb існують зв'язки Sb-Sb, які зумовлюють утворення шарової структури і анізотропію фізичних властивостей кристала, в тому числі коефіцієнта оптичного поглинання в ІЧ-області спектра. Це дозволяє використовувати CdSb як основу для створення матеріалів [4–7] різного цільового призначення, зокрема для оптичних і термоелектричних пристроїв.

Розробка технології кристалів CdSb велася при наявності двох факторів, які істотно ускладнювали їх одержання: схильності стехіометричного розплаву до переохолодження, що приводить до утворення метастабільних фаз Cd_3Sb_2 і Cd_4Sb_3 , а також термічної дисоціації, в результаті якої розплав збіднюється кадмієм. Виходячи з цих особливостей, а також відсутності поліморфних перетворень і порівняно низької температури плавлення CdSb ($T_{пл}=739$ К), як найбільш прийнятні методи отримання чистих і однорідних монокристалів вибирались горизонтальні методи Бріджмена і Пфана [8], покладені в основу лабораторної і промислової технологій.

Основні задачі, які розв'язувались при розробці промислової технології, полягали в наступному:

1. Створенні високопродуктивного технологічного обладнання, яке б забезпечувало відтворюваність фізичних і хімічних властивостей матеріалів із необхідними параметрами.

2. Організації на всьому технологічному циклі отримання цих матеріалів оптимальних фізико-хімічних умов очистки компонентів, завантаження і вивантаження контейнерів, синтезу сполук і їх очищення; вирощування кристалів з певними параметрами; розробка експресних неруйнуючих методів контролю параметрів; підготовка, узгодження і затвердження конструкторської та технологічної документації на обладнання і вид продукції.

Основу промислової технології монокристалів CdSb і евтектичних сплавів на його основі склали відповідні температурні, часові і кінетичні режими, уточнені в результаті комплексного дослідження структурних, оптичних, термоелектричних, теплових та інших властивостей отримуваних матеріалів. Визначаючими факторами при їх виробництві є чистота, контрольоване легування, заданий ступінь структурної досконалості при високій однорідності.

Різні цілі використання CdSb, який йде, з одного боку, для виготовлення оптичних деталей, а з іншого – для різних анізотропних термоелементів (АТ), зумовили як методи його отримання, так і відповідне робоче обладнання. З урахуванням цих вимог на ряді підприємств свого часу був створений комплекс спеціального промислового обладнання, який дозволив впродовж тривалого часу виробляти ці матеріали.

Серійне очищення кадмію (Cd-0) складається з етапів вакуумно-крапельної фільтрації і вакуумної

Таблиця 1.

| Евтектика | CdSb-NiSb | CdSb-CoSb | CdSb-MnSb |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| %-й вміст CdSb | 98 | 98 | 90 |
| Температура плавлення, К | 728 | 719 | 708 |
| Температура фону, К | 670-675 | 665-675 | 670-675 |
| Температура зони, К | 730-735 | 725-730 | 712-720 |

дистиляції, суміщеної з формуванням кадмію в злиток і наступною багаторазовою зонною плавою у кварцових ампулах або графітових човниках. Додаткове очищення сурми (Sb-000) здійснюється також методом зонної плавки. Вміст домішок у цих матеріалах не перевищував 10^{-5} мас. % і визначався зі співвідношення електричних опорів при кімнатних і гелієвих температурах, що становить $5 \cdot 10^4$ і $2 \cdot 10^4$ для кадмію і сурми відповідно [9, 10].

Синтез CdSb стехіометричного складу здійснювався в каліброваних човниках із графіту МПГ-6, який знаходиться в заповнених воднем пірексових ампулах. Утворенню метастабільних сполук Cd_3Sb_2 і Cd_4Sb_3 запобігали застосуванням монокристалічної затравки, а термічній дисоціації стабільної фази – наявністю надлишкових парів кадмію. Процес синтезу здійснювався в тризонній печі, де послідовно розташовувались синтезуючі матеріали (745-750 К), затравка (693-700 К) і випарований кадмій (600-623 К). Затравка відповідної кристалічної орієнтації виконувалась з матеріалу з густиною дислокацій не більше $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Нагрів завантаження до температури плавлення здійснюється зі швидкістю $140 \text{ К} \cdot \text{год}^{-1}$, а її охолодження після проведення операції направленої кристалізації – не більше $50 \text{ К} \cdot \text{год}^{-1}$. Подальша його зонна перекристалізація з метою підвищення ступеня структурної досконалості здійснювалась на відповідній установці. Розроблена технологія дозволяє у виробничих умовах отримувати малодислокаційні монокристали CdSb, які використовуються як матеріал для оптичних деталей ІЧ-області спектра. Робочий діапазон пропускання становить 2,6-40,0 мкм, коефіцієнт оптичного поглинання в області прозорості знаходиться в межах $0,1 \text{ см}^{-1}$ - $0,4 \text{ см}^{-1}$, крутизна короткохвильового краю поглинання – більше $200\% \cdot \text{мкм}$, геометричні розміри отриманих злитків складають від $1,2 \times 1,2 \text{ см}^2$ до $1,5 \times 6,0 \text{ см}^2$ у поперечному перерізі і довжиною до 20-30 см при коефіцієнті виходу придатних не менше 80 %.

Розробка матеріалів для анізотропних термоелементів здійснювалась, виходячи з основної

вимоги, поставленої до них – мінімально можливого значення коефіцієнта температурної залежності μ і вольт-ватної чутливості S у заданому температурному інтервалі. Проведений аналіз показав, що для АТ зовнішнього оптичного поглинання найбільш істотний вклад у температурну залежність S вносить складова, зумовлена температурною залежністю відношення коефіцієнтів анізотропії термоерс до теплопровідності [11,12]. У випадку АТ пропускання, поряд із цим відношенням велике значення має також і характер температурної залежності коефіцієнтів оптичного відбивання r і поглинання β [14,15]. Дослідженнями встановлено, що для АТ першого типу ці вимоги виконуються у випадку композиційних матеріалів-евтектик CdSb-MeSb, де Me – метали: нікель, кобальт, марганець [16, 17]. Для АТ пропускання найбільше підходить монокристал CdSb, отриманий оригінальним методом періодичної модуляції швидкості кристалізації [18,19].

Дані фізико-хімічного аналізу (ДТА, ДСК, вивчення мікроструктури, електропровідності і термоерс) показали, що розрізи CdSb-NiSb, CdSb-CoSb і CdSb-MnSb є квазібінарними, а їх діаграми належать до типу діаграм з евтектикою, зміщеною по осі складу в бік CdSb. Мікроструктурний аналіз свідчить про приналежність цих сплавів до евтектик голкового типу [17]. Температура плавлення цих евтектик, а також їх склад наведені в таблиці 1. Вказані сплави використовувались для створення матеріалів із необхідними характеристиками. Збільшення анізотропії термоерс і розширення робочого температурного інтервалу в цьому випадку досягалось шляхом поєднання "штучної" і "природної" анізотропії кристала. "Штучна" анізотропія виникає при орієнтованому розташуванні фаз і зумовлена появою струмів Хіросе, а її величина і характер визначаються геометричними розмірами фаз та їх взаєморозташуванням відносно осей кристала. Створення таких композиційних матеріалів на основі CdSb-MeSb зручно здійснювати методом направленої кристалізації. Для отримання однорідних евтектичних злитків синтез виконується у два етапи. На першому етапі

Таблиця 2.

| Матеріал | Оптимальна швидкість кристала, V , см/год | μ , %К 223-323 К | μ , %К 223-323 К | β , см |
|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|--------------|
| Стехіометр | 0,8 | 28,5 | 10,5 | 0,3 |
| 97,9 % CdSb 2,1 % NiSb | 3,5 | 0,39 | 0,4 | 72 |
| 97,8 % CdSb 2,2 % CoSb | 2,6 | 4,42 | 0,13 | 98 |
| 90,0 % CdSb 10,0 % MnSb | 2,1 | 0,12 | 0,46 | 126 |

навіски нікелю, кобальту або марганцю у вигляді дрібнодисперсних порошоків сплавлились із навіскою сурми, взятої в кількості, достатній для на ступного утворення стехіометричного складу протягом 10-15 годин при відповідних температурах і подальшого охолодження зі швидкістю 300 К·год⁻¹. На другому етапі до легованої Sb додавалась відповідна навіска Cd, сплавлення здійснювалось у присутності затравки, при цьому час витримки і швидкість охолодження завантаження відповідають полікристалічному CdSb. Синтез здійснюється в закритих каліброваних човниках із графіту МПГ-6.

Перекристалізація композиційних матеріалів здійснювалась на установці горизонтальної кристалізації. Особливість їх одержання полягала в необхідності збереження постійності складу завантаження в процесі росту при плоскому фронті кристалізації, яка розв'язувалась повільним повертанням ампули довкола власної осі, а також наявністю затравки. Її орієнтація вибиралась так, що площа кристалізації розташовувалась паралельно і перпендикулярно до площин (001) і (100) кристала відповідно. Це дозволяє одержати композиційні матеріали, вісь витягнутості голкових включень яких збігається з кристалографічним напрямком, що характеризується мінімальним значенням коефіцієнта термоерс і максимальним по теплопровідності. Інші орієнтації не приводили до потрібного значення величини коефіцієнта анізотропії термоерс і необхідного характеру залежності від температури. Кристалізація евтектик здійснювалась згідно з режимами, також наведеними в таблиці 1. При цьому швидкість обертання завантаження вибиралась у межах 0,6-2,1 оберта за годину.

Аналіз електричних і термоелектричних властивостей свідчить про переважання анізотропії кінетичних коефіцієнтів отриманих матеріалів у порівнянні з монокристалами CdSb. Дослідження структурних характеристик композитів показує, що фази CdSb-NiSb, CdSb-CoSb, CdSb-MnSb кристалізуються в матриці CdSb у вигляді голок довжиною 20-200 мкм, які вносять у кристал значні механічні напруги [17].

Оптимізація властивостей композиційних матеріалів за максимальним значенням S АТ при мінімальному можливому значенні коефіцієнта температурної залежності μ здійснювалась шляхом підбору оптимальної швидкості кристалізації завантаження (таблиця 2). Ці матеріали реально використовувались у різних теплотричних приладах.

Задача оптимізації матеріалу й розробки його технології для АТ, які працюють у режимі пропускання, виявилась дещо складнішою. В цьому випадку, крім вимоги мінімального значення μ , велике значення має і мала величина коефіцієнта оптичного поглинання β в області прозорості матеріалу. Ця задача розв'язувалась шляхом використання нового технологічного прийому, який полягає в періодичній зміні швидкості кристалізації завантаження при останньому проходженні зонного нагрівача. Найбільш зручним його використання виявилось у випадку методу горизонтальної зонної плавки. Досліджено кілька прийомів модуляції і виявлені найбільш ефективні. До них належать:

1. Періодична зміна швидкості зонного нагрівача за лінійним законом при заданих значеннях електричних струмів, які протікають через зонний і фоновий нагрівачі.
2. Періодична зміна відстані між зонним нагрівачем і навантаженням при заданих значеннях електричних струмів, які протікають через нагрівачі.
3. Періодична зміна амплітуди струму зонного нагрівача при заданому значенні струму фонового нагрівача.
4. Періодична зміна амплітуди струму фонового нагрівача при заданому значенні струму зонного нагрівача.

В останніх трьох випадках швидкість зонного нагрівача задавалась постійною. З метою запобігання утворенню метастабільних фаз використовувалась орієнтована монокристалічна заправка. Амплітуда коливань температури рідкої фази завантаження в процесі росту вибиралась в інтервалі 733-752 К. Склад завантаження відповідав стехіометричному складу CdSb і готувався згідно технології оптичного матеріалу.

Таблиця 3.

| Спосіб модуляції | Безмодуляційний | Швидкість зонного нагрівача | Коливання зонного нагрівача | Струм зонного нагрівача | Струм фонового нагрівача |
|--|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Оптимальна частота f коливань, см^{-1} | 0 | 9-17 | 7-8 | 6-8 | 5-6 |
| Мікротвердість, ГПа, $T=290$ | 2,3 | 2,4 | 2,51 | 2,68 | 2,85 |
| Кількість дислокацій, $N_d \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ | 0,3 | 0,6 | 1,0 | 3 | 6 |
| Концентрація носіїв $P \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $T=80 \text{ К}$ | 5,0 | 3,6 | 2,8 | 1,8 | 1,2 |
| Рухливість u , $\text{см}^2(\text{В} \cdot \text{с}^{-1}) \cdot 10^3$; $T=80 \text{ К}$ | $\mu_{22}=3,4$ $\mu_{33}=2,8$ | $\mu_{22}=2,6$ $\mu_{33}=1,4$ | $\mu_{22}=1,61$ $\mu_{33}=0,69$ | $\mu_{22}=1,35$ $\mu_{33}=0,49$ | $\mu_{22}=1,03$ $\mu_{33}=0,36$ |
| Коеф. оптичного поглинання β , см^{-1} , $\lambda=10,6 \text{ мкм}$ | 0,22 | 0,36 | 0,4 | 0,41 | 0,55 |
| Коеф. температурн. залежності μ , $\% \text{ К}^{-1}$ | 27,1 | 12,1 | 3,2 | 2,7 | 1,3 |

Аналіз результатів дослідження впливу вібрних способів модуляції і частот коливань температури розплаву на анізотропію термоерс $\Delta\alpha$, оптичне поглинання β кристала дозволив зробити такі висновки:

1. Модуляція температури розплаву приводить до істотного росту величини коефіцієнта анізотропії термоерс $\Delta\alpha$ і зменшення її температурної залежності в області кімнатних температур. Максимальне значення $\Delta\alpha=300 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ спостерігається у випадку модуляції температури розплаву шляхом періодичної зміни амплітуди струму фонового нагрівача при оптимальній частоті модуляції $f=5-6 \text{ колів.} \cdot \text{см}^{-1}$. Мінімальний вплив модуляції $\Delta\alpha=170 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ – при періодичній зміні швидкості зонного нагрівача.
2. Модуляція температури розплаву зумовлює зростання коефіцієнта оптичного поглинання β в області оптичної прозорості і деякого зменшення крутизни короткохвильового краю поглинання.

Металографічні, рентгеноструктурні і електричні дослідження показують, що накладання модульованого температурного поля при останньому проході зонного нагрівача зумовлює зростання, певним чином орієнтованих відносно кристалічних осей, лінійних дислокацій [18] і появи в об'ємі періодичних знакозмінних пружних локальних механічних напруг, екстремальне значення яких знаходиться в площині, паралельній до поверхні фронту кристалізації [16]. Аналіз характеристик цих кристалів, наведених у таблиці 3, дозволяє зробити висновки про те, що дислокації та пружні напруги, які є в об'ємі кристала, спричиняють зменшення концентрації холлівських носіїв заряду і їх рухливості, викликаючи при

цьому відповідні зміни оптичних і термоелектричних властивостей матеріалу. Отже, модуляція температури розплаву спричинює появу реальної можливості керування термоелектричними параметрами кристалу [19].

В таблиці 3 наведені також і значення μ при оптимальних частотах модуляції f для різних матеріалів ($a=c=1,5 \text{ см}$; $b=0,1 \text{ см}$). Максимальне значення S АТ при мінімальному значенні коефіцієнта її температурної залежності μ в інтервалі 270-340 К спостерігається для матеріалу, одержаного модуляцією амплітуди струму фонового нагрівача. Ці результати й послужили основою для створення технології оптимізованих анізотропних оптико-термоелектричних матеріалів.

На структурнодосконалих кристалах CdSb за допомогою акустичних і рентгенівських методів визначені тензори основних фізико-механічних параметрів [21], в тому числі коефіцієнта лінійного термічного розширення α , модуля Юнга E , модуля пружності $C_{\mu\nu}$, пружних податливостей $S_{\mu\nu}$, лінійного стиску $\chi_{\mu\nu}$ в залежності від зміни температури і всестороннього стиску кристала. Всі параметри анізотропні, наприклад, $\alpha_1':\alpha_2':\alpha_3' = 20:9:3$. Із ходу температурної залежності координат тензорів $C_{\mu\nu}$ і $\chi_{\mu\nu}$ знайдено, що зі зниженням температури відбувається зростання жорсткості хімізв'язку в напрямках [010], [001] і особливо в напрямку [100], що спостерігається експериментально.

За результатами досліджень температурної залежності електропровідності, ефекту Холла, коефіцієнтів термоерс аж до 4 К експериментальним і розрахунковим шляхом визначені основні енергетичні параметри домішкових центрів, які вносяться в CdSb при легуванні елементами з I по VI групи. Елементи Ag, Au, Cu, Li, Na, Ge, Sn, Pb

утворюють акцепторні рівні з енергією іонізації $3 \cdot 10^{-3}$ eВ, концентрація домішок 10^{17} см⁻³, зі збільшенням концентрації домішок ця енергія зменшується. Те і Se приводять до утворення глибоких донорних рівнів (для CdSb:Te $e_g=0,12$ eВ), домішка In утворює мілкий донорний рівень $e_g=3 \cdot 10^{-3}$ eВ.

Шляхом комплексного дослідження електричних, оптичних, магнітних та інших властивостей високодосконалих кристалів CdSb і ZnSb і розрахунку із застосуванням методу модифікованого псевдопотенціалу енергетичного спектра носіїв струму в (C)- і (V)-зонах для кристалів цих сполук, які належать до просторової групи симетрії D_{2h}^{15} , побудована узагальнена модель зонної структури CdSb і ZnSb. Основні особливості цих моделей такі: екстремуми $\varepsilon(k)$ як у валентній зоні, так і в зоні провідності, нееквівалентні ні за шкалою енергії, ні за шкалою квазіімпульсу. Для CdSb між найближчими максимумами V-зони – Σ_4 , $\Sigma_2(X_2)$, Σ_1 і мінімумами C-зони – λ_2 , λ_4 спостерігаються експериментально і відповідають розрахованим з урахуванням правил відбору непрямі оптичні переходи; мінімальна щільність між зонами $\Delta E = E_{\Sigma_4} - E_{\lambda_2} = 0,459$ eВ. Із магнітної сприйнятливості визначені тензори ефективних мас електронів і дірок для основних екстремумів; для дірок, наприклад в

$$\begin{aligned} \Sigma_4 &= m_{100}^{\bullet} : m_{010}^{\bullet} : m_{001}^{\bullet} = \\ &= (0,24 \pm 0,04)m_0 : (0,5 \pm 0,08)m_0 : (0,08 \pm 0,02)m_0 ; \\ \Sigma(X)_2 &= m_{100}^{\bullet} : m_{010}^{\bullet} : m_{001}^{\bullet} = \\ &= (0,15 \pm 0,02)m_0 : (0,08 \pm 0,02)m_0 : (0,6 \pm 0,02)m_0 \end{aligned}$$

анізотропія ефективних мас електронів незначна. Як локалізація екстремумів, так і тензори відповідних їм ефективних мас дозволяють пояснити увесь температурний хід електропровідності $\sigma(T)$, рухливості $u(T)$ носіїв і їх анізотропії, наприклад в області низьких температур, де основну роль відіграють дірки екстремуму Σ_4 , має місце $u_{001} : u_{100} : u_{010} = 4 : 2 : 1$.

Особливості, притаманні АТ, – взаємоперпендикулярність електричних і теплових полів, залежність його основних параметрів від коефіцієнта форми у поєднанні з оптичною прозорістю CdSb, – дозволили по-новому підійти до питання створення різних структурних елементів, які, у свою чергу, зумовили появу оригінального класу оптичних, термоелектричних і оптикотермоелектричних приладів і пристроїв. У відповідності з

ними розроблені основи їх розрахунку і конструювання, використання яких дозволило створити і впровадити цілий ряд пристроїв, датчиків і елементів.

Успіхи, досягнуті у створенні оптимізованого оптичного матеріалу і технології його обробки, сприяли розв'язку питання про серійне впровадження цілого ряду оригінальних оптичних приладів і деталей. Дуже наочним у цьому відношенні є впровадження таких виробів, як відрізаючі і смугові фільтри, лінзи й імерсійні деталі. Використання високодосконалого монокристалічного CdSb дозволяє обмежити короткохвильову частину ІЧ-області спектра, при значному пропусканні в діапазоні 2,6-40,0 мкм ($T=98$ К) [21, 22]. Велике значення показника заломлення ($n=4.0$) дає можливість використовувати цей матеріал для створення імерсійних ІЧ-фільтрів-лінз і запропонувати імерсійні АТ внутрішнього поглинання [23]. Це дозволяє надійно захистити відповідну апаратуру від фонового випромінювання, а також штучних і природних засвіток, підвищуючи стійкість до перешкод і роздільну здатність бортової, переносної і стаціонарної апаратури різного цільового призначення, наприклад приладу "Факел", призначеного для визначення вогнищ пожеж у задимленій атмосфері, пірометрів "Квант", "Квант РТ", РПН, датчиків систем пригнічення вибухів у вугільних шахтах, пошуків лісових пожеж, різних ІЧ-систем та інших об'єктів.

Для успішного впровадження ряду теплометричних пристроїв і приладів розроблена конструкція і технологія уніфікованого анізотропного термоелектричного модуля, а також технологічна послідовність збирання анізотропних термоелектричних батарей. При цьому розв'язку стає важливим питання експрес-методу орієнтації матеріалу, оснований на дії селективного травника, який дозволяв би визначити головні кристалографічні напрямки з точністю 0,3-0,5° [24]. Поряд з цим виявлені і досліджені причини, які викликають часову нестабільність анізотропії термоерс матеріалів на основі CdSb. Як виявилось, ця нестабільність зумовлена високою абсорбційною здатністю даних матеріалів до кисню і парів води, які відповідно змінюють поверхневу концентрацію носіїв струму. Значне зниження часового дрейфу параметрів АТ (до 0,2 % в рік) досягається шляхом відповідної обробки поверхні й наступного нанесення захисних шарів на основі органічних розчинників або розпиленням плівок сульфід кадмію чи фтористого кальцію [25]. Характеристики анізотропних термоелектричних модулів наведені у таблиці 4 ($T=300$ К).

Таблиця 4.

| Тип | Кількість АТ <i>n</i> , шт. | Площа робочих граней <i>A</i> , см ² | Вольт-ватна чут- ливість <i>S</i> , В·Вт ⁻¹ | Внутрішній опір <i>R</i> , кОм | Постійна часу τ , с |
|---------|--------------------------------|--|---|-----------------------------------|-----------------------------|
| АТЕМ-1 | 8 | 0,2×0,2 | 0,46 | 0,2 | 0,5 |
| АТЕМ-2 | 10 | 0,5×0,6 | 0,54 | 4,3 | 1,1 |
| АТЕМ-5 | 15 | 0,7×0,7 | 0,63 | 7,0 | 1,2 |
| АТЕМ-8 | 1 | 1,0×1,0 | 0,06 | 0,09 | 1,6 |
| АТЕМ-11 | 6 | 1,0×0,3 | 0,52 | 8,2 | 0,6 |
| АТЕМ-15 | 12 | 1,2×1,0 | 0,27 | 16,0 | 2,4 |
| АТЕМ-18 | 22 | 1,5×1,5 | 0,72 | 27,0 | 1,3 |

Мале значення параметра μ цих модулів дозволило створити і впровадити ряд теплометричних пристроїв і приладів, які знайшли застосування як в метрології і вимірювальній техніці, так і в інших галузях науки і техніки. Вперше промислово вони були використані в установках для безконтактного експрес-контролю різних напівпровідникових приладів – від транзисторів і інтегральних схем до мікроохолоджувачів Пельтье. Як датчик такої установки застосовувався приймач неселективного випромінювання на основі АТ із оптимізованої евтектики CdSb-NiSb чутливістю 0,56 В·Вт⁻¹ і постійною часу 0,4 с. Ця установка дозволяє контролювати параметри приладів, що перевіряються в інтервалі температур 200-360 К з точністю 0,1 К в режимі управління тепловим навантаженням, що дає можливість дослідження динамічних характеристик холодо- і тепловиробництва в широких струмових і температурних інтервалах і показала високі експлуатаційні характеристики [26].

Особливо ефективно проявили себе анізотропні приймачі неселективного випромінювання в пристроях для безконтактного знімання інформації температурного розподілу поверхні забою вугільних шахт. Така можливість привела до появи високоточних методів і засобів контролю для виявлення викидонебезпечних ділянок забоїв, що дозволяє значно знизити рівень травматизму і підвищити безпеку праці в гірничодобувній промисловості [27, 28]. Значний інтерес викликає прилад для вимірювання потужності НВЧ-випромінювання міліметрового і субміліметрового діапазону довжин хвиль. Основною його частиною є абсолютний вимірювальний перетворювач, який складається з хвилеводу і датчика з анізотропного термоелектричного матеріалу CdSb-CoSb. На його верхній грані під поглинаючим шаром розташований тонкоплівковий омичний нагрівач. Така конструкція перетворювача дозволяє визначити середнє значення

НВЧ-потужності методом заміщення. Прилад реєструє мінімальну потужність 1 мкВт, границі вимірювання $5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-2} Вт, похибка 5 %, постійна часу 0,6 с [29].

Поява оптимізованих анізотропних оптико-термоелектричних матеріалів дозволила вперше запропонувати і реалізувати метод "прозорої стінки". Це привело до створення оригінального класу анізотропних термоелектричних приймачів прохідного типу, які дозволили розв'язати найважливішу проблему реєстрації променевих потоків середньої і великої потужностей [30, 31].

Вихровий характер термоелектричного поля в анізотропних середовищах також вперше привів до можливості створення координатно-чутливих анізотропних приймачів неселективного випромінювання. Ці пристрої в спектральному діапазоні 0,2-40 мкм дозволяють на приймальній площадці 0,01-10,0 см² визначити координати плями випромінювання, зібране в точку 0,05-0,1 мм², з точністю $\pm 10,0$ мкм [32, 33].

Розроблена і випущена установочна партія координатно-чутливих приймачів неселективного випромінювання, призначених для вимірювання енергетичного розподілу поперечного перерізу різних променевих потоків. Загальна площа приймача становить 30,0×30,0 см² при роздільній здатності 1,0×1,0 см², вольт-ватній чутливості $6 \cdot 10^{-2}$ В·Вт⁻¹ і постійній часу 1,6 с, гранично допустимій потужності потоку, що реєструється 1,5 Вт·см⁻². Матеріалом служила оптимізована евтектика CdSb-CoSb [33].

Проведені роботи по створенню анізотропного термоелектричного датчика для контролю густини ультразвуку в рідких органічних середовищах. З метою зменшення температурних похибок чутливий елемент на основі АТ виконано за диференційно-компенсаційною схемою із застосуванням еталонного нагрівача, відградуйованого за струмом. Результати випробовувань показують високу надійність цього пристрою, який успішно

використовується в лабораторній практиці для визначення октанових чисел нафти і її продуктів [33].

Високу чутливість і надійність показала конструкція анізотропного термоелектричного пірометра. Прилад виконано за традиційною схемою, як еталонне джерело використовувалась лампа СТВ-1, струм розжарення якої є термометричним пірометром. Його чутливість становить $1,67 \text{ мА} \cdot \text{К}^{-1}$ в інтервалі вимірюваних температур 280-500 К, при цьому градування змінюється в межах 213-333 К. Даний пірометр використовувався для діагностики онкозахворювань у ветеринарії [34].

Безумовний практичний інтерес викликає цілий ряд оригінальних конструкцій термоперетворювачів і термокомпараторів, призначених для вимірювання діючих значень змінних струмів високої частоти. Ці пристрої реєструють струми 1-10-100 мА, 0,5-1-10 А і 50-100-200 А з частотною похибкою 1,3% на частоті 5 МГц. Анізотропний термокомпаратор дозволяє проводити одночасне порівняння змінного і постійного струмів з точністю 0,001 %, що недосяжно для термопарних приладів [35]. Безконтактний термоперетворювач дає можливість задавати потрібний закон термоперетворення в діапазоні 2-8 при значній переважанувальній здатності [36].

За допомогою АТ і штучно-анізотропних термоелементів на основі анізотропних за теплопровідністю теплопереходів створений ряд анізотропних тепломірів з робочим коефіцієнтом порядку $10^5 \text{ Вт}(\text{В} \cdot \text{см}^2)$ і постійною часу 0,8-3,0 с. Особливо перспективними в цьому напрямку є тепломіри, які працюють в режимі оптичного пропускання.

Досліджена можливість створення анізотропного термоелектричного пристрою, який генерує на виході змінну термоерс [37]. Його принцип дії оснований на використанні ділянки від'ємного опору АТ, зумовленого, як показують дослідження, наявністю окисної плівки на поверхні кристала. Зауважимо, що в цьому випадку спостерігається значна часова нестабільність роботи цього пристрою. Визначена можливість використання поперечної термоерс для керування біполярними структурами. Запропонований ряд оригінальних конструкцій різних термотранзисторів, розраховані параметри, розглянуті питання про їх практичне використання. Отримані результати вказують на перспективність цього напрямку [38].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы A_2B_5 . - М.: Наука, 1978.
2. Маренкин С.Ф., Раренко И.М., Ащеулов А.А. и др. Антимониды кадмия, цинка и твердые растворы на их основе: Библиографический указатель. - М.: ИОНХ СССР, 1990.
3. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Саныгин В.П. Физикохимия и материаловедение двойных полупроводниковых элементов II Б и V Б подгрупп. // Изв. АН СССР, Неорг. Матер. - 1985. - 21, №5. - С.721-729.
4. Раренко И.М., Грицюк Б.Н., Ащеулов А.А. и др. Оптические материалы для тепловых приемников // Тепловые приемники излучения. - М.: ГОИ, 1980. - С.176-178.
5. Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Раренко И.М. и др. Антимонид кадмия для оптических и термоэлектрических деталей // Тез. докл. Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений A_2B_5 ". - К.-Подольский, 1984. - С.12.
6. Ащеулов А.А., Семизоров А.Ф., Раренко И.М. АТ на основе антимонида кадмия, легированного переходными элементами // Тепловые приемники излучения. - М.: ГОИ, 1980. - С.63.
7. Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Куликовская С.М., Маренкин С.Ф. // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Черновцы, 1990. - С.117.
8. Раренко И.М., Павлов Р.А., Семизоров А.Ф., Панкевич Э.В. Разработка режимов и аппаратуры для синтеза и выращивания монокристаллов соединений A_2B_5 . - М.: Наука, 1971. - С.161-172.
9. Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Маренкин С.Ф. Получение и методы анализа высокочистого кадмия // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Черновцы, 1990. - С.117.
10. Ащеулов А.А., Бучковский И.А., Простеби Л.И. Прибор для бесконтактного измерения электропроводности п/п материалов // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Черновцы, 1990. - С.68.
11. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. - Киев: Наук. думка, 1979.
12. Ащеулов А.А., Беликов А.Б., Раренко А.И. Поперечная термоэдс, обусловленная анизотропией теплопроводности // УФЖ. - 1993. - 38, № 8. - С.1226-1236.
13. Ащеулов А.А., Беликов А.Б., Куликовская С.М. Радиационный анизотропный термоэлемент на основе эффекта анизотропии теплопроводности // Оптический журнал. - 1993. - № 8. - С.68-70.

14. Ащеулов А.А., Кондратенко В.М., Пилявский Ю.Б., Раренко И.М. ЭДС АТ в проходном режиме // УФЖ. - 1984. - 29, № 9. - С.1427-1429.
15. Ащеулов А.А. Анизотропный радиационный термоэлемент для измерения проходной мощности // Оптико-механическая промышленность, 1989, № 12. - С.42-49.
16. Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Куликовская С.М., Маренкин С.Ф. Оптимизация параметров материалов из антимонида кадмия для АТ // Изв. АН СССР. - Неорган, материалы. - 1989. - 25, № 10. - С.1914-1617.
17. Ащеулов А.А., Белоцкий Д.П., Гребеничиков В.А., Куликовская С.М. Физикохимия материалов на основе направленно закристаллизованных эвтектик CdSb-NiSb (CdSb, MnSb) // Украин. химич. журнал, 1991, № 6. - С.597-601.
18. Ащеулов А.А., Мельничук И.В., Павлов Р.А. и др. Влияние структурных дефектов на поперечную термоэдс антимонида кадмия // Тез. докл. 5 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Ужгород, 1978. - С.63.
19. Мельничук И.В., Ащеулов А.А., Павлов Р.А. и др. Исследование упругих деформаций в кристаллах CdSb // УФЖ. - 1980. - 25, № 12. - С.2081-2083.
20. Ащеулов А.А., Пилат И.М., Раренко И.М. Влияние теплообмена на вольтваттную чувствительность АТ // Физическая электроника - Львов. - 1980. - №21. - С.96-100.
21. Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф. Ащеулов А.А. и др. Материаловедение полупроводниковых соединений A_2B_5 - М.: ВДНХ СССР, 1975. - С.12.
22. Раренко И.М., Богомолов П.А., Борец А.Н. и др. Сурьмянистый кадмий как фильтр для ИК-излучения // Оптико-механ. промышленность.- 1972. - № 10. - С.64-66.
23. Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Маренкин С.Ф. и др. Просветление оптических деталей на основе соединений A_2B_5 . // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Черновцы, 1990. - С.125.
24. Ащеулов А.А., Карпан Н.В., Раренко И.М. Иммерсионные анизотропные термоэлементы радиационных потоков // Изв. вузов. Электромеханика. - 1980. - № 12. - С.1336.
25. Ащеулов А.А., Карпан Н.В., Павлов Р.А. и др. Способ ориентирования монокристаллов антимонида кадмия, цинка и твердых растворов на их основе // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Ужгород. - 1978. - С.28.
26. Ащеулов А.А., Семизоров А.Ф., Раренко И.М. Влияние поверхности на стабильность параметров АТ из CdSb // Тепловые приемники излучения. - Ленинград: ГОИ, 1980. - С.74.
27. Ащеулов А.А., Глемба Н.Н., Простеби Л.И. Устройство для экспрессного контроля параметров термоэлектрических микроохладителей // Изв. вузов, Электромеханика, № 12. - 1980. - С.1333.
28. Ащеулов А.А., Кременев О.Г., Маренкин С.Ф. Использование анизотропного приемника в датчиках прогноза геологических нарушений и оценки их вибростойкости // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Черновцы, 1990. - С.54.
29. Ащеулов А.А., Кременев О.Г., Шеляг А.Р. Сигнализатор температуры термоэлектрический // Техника безопасности, охрана и горноспасательное дело. - Донецк, 1984. - С.163.
30. Ащеулов А.А., Гуцул И.В., Раренко А.И. Метод "прозрачной стенки" для контроля лучистых потоков различной мощности // ТКЭА. - 1999. - №2-3. - С.33-36.
31. Гуцул И.В. Анизотропный радиационный термоэлемент для измерения проходной мощности в случае термостатирования верхней рабочей грани // Опт. журн. - 1999. - 66, №7. - С.109-111.
32. Ащеулов А.А., Гуцул И.В., Раренко А.И. Кордиантно-чувствительный анизотропный датчик лазерного излучения // ТКЭА. - 1998. - №3-4. - С.42-44.
33. Ащеулов А.А., Маренкин С.Ф. и др. Некоторые вопросы использования соединений A_2B_5 // Тез. докл. 8 Всес. совещ. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A_2B_5 ". - Черновцы, 1990. - С.111.
34. Ащеулов А.А., Пилат И.М., Ципко Н.К. Радиационный пирометр на АТ // ОМП. - 1974. - № 5. - С.34-36.
35. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. On the possibilities of electric current voltage and power comparisons by a lateral thermo-emf // Journal of Thermoelectricity. - 1999. - No.3. - P.48-51.
36. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V. Anisotropic contactless converters // Journal of Thermoelectricity. - 1997. - No.3. - P.73-75.
37. А.С. № 657272 (СССР). Датчик температуры / Ащеулов и др. // Открытия. Изобретения. - 1979. - № 14.
38. Ащеулов А.А., Пилат И.М. Датчики излучения на основе многослойных структур // Физическая электроника. - Львов. - 1978. - №6. - С.63-68.