

Invenția se referă la tehnologia electronică și poate fi folosită la confecționarea termoelectrizilor pentru convertizoare termoelectrice.

Este cunoscut termoelectrodul pentru convertizorul termoelectric realizat în baza sintezei amestecului de oxizi de bismut (III) și vanadiu (V). Pentru lărgirea diapazonului rezistențelor specifice mici în intervalul de temperaturi 295...330°C, amestecul mai conține și oxid de titan (IV). Astfel se obține o substanță ce corespunde formulei chimice generale de vanadiu-titanat de bismut. La obținerea materialului pentru producerea acestor termoelectrozi se amestecă oxidul de bismut (III), oxidul de vanadiu (V) și oxidul de titan (IV) care determină următorul raport al maselor 85,0:12,76:2,24, apoi se efectuează sinteza în decurs de 2...10 ore la 600...900°C. În rezultat se obține un amestec de $\text{Bi}_{21/6}\text{V}_{5/6}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_{52/3}$. Sarja sintetizată se fărâmițează până la granule de 5...7 μm diametru, apoi se presează în formă de plăci cilindrice cu diametrul de 15 mm și grosimea de 3 mm. Coacerea plăcilor are loc la temperatura de 820°C în decurs de 1,5 ore. Probele obținute sunt șlefuite până la grosimea de 1 mm și se modelează pe ele electrozii [1].

Dezavantajul acestui termoelectrod este sensibilitatea mică. Care se datorează faptului că electrodul este confecționat dintr-un material poros obținut prin presarea aliajului sintetizat de vanadiu-titanat de bismut. Totodată acest electrod repede se distruge la umiditate.

Cea mai apropiată soluție este termoelectrodul realizat din material semiconductor anizotrop în formă de fire în izolație de sticlă, de exemplu firul fiind din stibiu și plumb în următorul raport Bi-12%at, Sb-0,3%at, Pb-restul [2].

Dezavantajul acestor termoelectrozi constituie conductibilitatea electrică mică și fragilitatea sporită.

Problema pe care o rezolvă invenția este obținerea unui termoelectrod, care va asigura o eficacitate înaltă a transformării termice și totodată micșorarea fragilității mecanice.

Sarcina se realizează astfel, termoelectrodul pentru convertizorul termoelectric este realizat sub forma de fire în izolație de sticlă din semiconductor anizotrop – telur, dopat cu staniu sintetizat în următorul raport:

Staniu (0,1÷0,3)% at.

Telur – restul.

Rezultatul tehnic constituie obținerea unei ramure de conductibilitate p cu valoarea maximă a forței termoelectromotoare (f.e.m.) la 300K. O particularitate parte a Te ca semiconductor, este deținerea unei conductibilități doar de tip p . F.t.e.m. este mult mai mare. În probele cu dimensiuni limitate conductibilitatea parțială fononă se micșorează datorită împrăstierii fononilor la suprafața firului. Aceasta $s - a$ este determinat la studierea dependenței f.t.e.m. de temperatură. Au fost confecționate două feluri de probe cu dimensiuni limitate sub formă de fire și de pelicule. Peliculele de Te au fost obținute prin metoda condensării în vid pe suport de sticlă la temperatura de 433K. Sistema de obținerea probelor sub formă de peliculă se găsește în camera de lucru realizată sub forma unui capac de sticlă de volum 0,5 m^3 . Cu ajutorul pompei de difuziune se ajunge la un vid de 10^{-4} Pa. Instalația cuprinde următoarele elemente: vaporizator, suport fixat în amortizoare specifice. În calitate de vaporizator se folosește spira, creuzete sau pompe. Pentru Te și topitura de Te-Sn cele mai convenabile sunt creuzetele de wolfram, molibden sau tantal. În ele se introduce materialul de o anumită masă. Clapana ne permite să manevrăm în timpul procesului și nu permite pătrunderea impurităților la începutul procesului de evaporare. Grosimea peliculei se ajustează în timpul vaporizării. A fost arătat că, în pelicule cu grosimea de 1 μm f.t.e.m. la 293K este 330 mkv/k și crește la 450 mkv/k la 400K.

În ceea ce privește rezistența specifică cu creșterea temperaturii ea se micșorează, ce determină creșterii coeficientului (Power - factor) de putere termoelectric $\alpha^2\sigma$ aproape de două ori în comparație cu Te masiv.

Whiskeri de Te au fost obținute prin epitaxie în fază de vapori și reprezentau prisme hexaedrice cu cavitate interioară și fără (la răcirea pe suport rece). Direcția cristalografică a creșterii cristalelor sub forma de fire întotdeauna este una și aceeași (001). Conductibilitatea acestor cristale la temperaturi de 77K este de 2-3 ordine mai mare, decât pentru cristalele masive, exclusiv datorită unei structuri aproape ideale a cristalelor sub forma de fire și crește odată cu micșorarea grosimii probei. În ceea ce privește f.t.e.m. în regiunea temperaturilor de 300K este de aproape două ori mai mare ca f.t.e.m. pentru peliculele de Te, ce determină creșterea factorului de putere (Power - factor) cu aproape un ordin. Dezavantajul utilizării Te ca material practic, este faptul că sub oricare formă masiv sau fire el este destul de fragil. Astfel, pentru creșterea durității în telurul pur adăugăm mici concentrații de impurități de cositor. Sinteza $s - a$ este efectuată la temperaturi de 500°C în decurs de 10 ore apoi aveau loc răcirea bruscă cu viteza de 100-150°C pe oră. Din lingourile obținute prin metoda Ulitovskii au fost obținute fire în izolații de sticlă cu diametrul grosimii firului 10-20 μm . Firele de Te + Sn obținute prin această metodă, în izolație de sticlă, au fost supuse unei prelucrări suplimentare la o instalație specială, care permite a încălzi firul subțire până la topirea într-un cuptor exterior special. În rezultatul prelucrării $s - a$ au obținut fire cu grosimea diametrului de 1 μm . Măsurarea f.t.e.m. a arătat că valoarea lui $\alpha(d)$ la temperatura camerei $s - a$ micșorat cu 3-5% în comparație cu firele din telur pur, însă a dispărut fragilitatea, și firele au devenit bune pentru a fi folosite în practică. Au fost studiate efectele termoelectrice în fire subțiri de Te în izolări cu diametre de 1÷10 μm . În baza datelor experimentale sunt efectuate concluzii referitor la influența suprafeței firului asupra proprietăților termoelectrice cristalelor sub formă de fire și prezentarea modelului lor energetic. Totuși utilizarea acestor materiale în practică este limitată de fragilitatea înaltă a acestor materiale. Din această cauză, am făcut sinteza topiturii de Te + Sn, puțin cedează după valoarea f.t.e.m., dar probele sunt dure și pot fi folosite ca ramură pozitivă a convertizorului de energie. Cristalele au fost crescute printr-o metodă cunoscută, metoda cristalizării zonale cu viteza de 0,5 mm/oră. Apoi prin metoda Ulitovskii au fost obținute fire în izolație de sticlă cu diametrul de 5÷10 μm . Măsurările f.t.e.m. au arătat că la concentrații de 0,1...0,3% at. a

cositorului în telur f.t.e.m. se micșorează cu 3...5% în comparație cu datele obținute pentru firele subțiri din telur pur, în schimb au proprietăți mecanice bune.

Tabelul 1

Nr.	Te	d, μm	T, K	α, mkv/k
1.	Masiv	∞	300	500
2.	Pelicule	1-10	300	450
3.	Whiskers	7-10	300	500
4.	Fire în izolație de sticlă	5-10	300	680
5.	Fire în izolație de sticlă din Te + Sn	5-10	300	650

Din tabel se vede că, cristalele sub formă de fire în baza topiturilor de Te + Sn în izolație de sticlă sunt materiale bune în calitate de p – ramuri în regiunea temperaturilor de cameră.

Rezultatul tehnic de utilizare a invenției propuse este obținerea ramurii P la temperatura camerei (300°K) cu o valoare maximă a forței termo-electromotoare (FTEM) și în același timp cu o duritate mecanică sporită Te

Pentru determinarea tăriei (durității) la întindere a firilor de Te în izolație de sticlă s-a folosit instalația de cercetări a însușirilor mecanice în corpuri solide. Calculul tensiunii de rupere σ_R a fost îndeplinit după formula

$$\sigma_R = \frac{P}{NS},$$

unde P – este forța medie maximală pe care o suportă probele de același diametru;

N – numărul de fire care aparține probei;

S – suprafața transversală a firului.

Suprafața se calculează după formula:

$$S = \frac{D^2}{4},$$

unde D – diametrul firului împreună cu izolația de sticlă.

Rezultatul măsurărilor este prezentat în tab. 1.

Tabelul 2

Te	D, μm	T, °K	α, mkv/k	σ_R , GPa
Masiv	∞	300	500	0,052
Pelicule de Te	1-10	300	450	-
fire de Te fără izolație	7-10	300	500	0,018
Fire de Te în izolație de sticlă	5-10	300	680	0,068
Fire de Te + Sn în izolație de sticlă	5-10	300	650	0,140

Analizând tabl. 2 se observă că doparea firilor de Te cu impurități de Sn în izolație de sticlă mărește duritatea lor mai mult de două ori, față de Te pur. Din tab. 1 și 2 observăm aliajul Te+Sn în formă de fire în izolație de sticlă după însușirile termoelectrice și de duritate sunt superioare materialului de Te în formă de masiv, peliculă și firelor, în izolație și fără. În legătură cu ceasta se propune firele de Te+Sn în izolație de sticlă pentru utilizarea lor la temperatura camerei

$$1,0 \text{ Kg/mm}^2 = 10 \text{ MPa} = 0,01 \text{ GPa}.$$