



MD 3693 F1 2008.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3693** (13) **F1**  
(51) Int. Cl.: *H01L 35/28* (2006.01)  
*H01L 35/18* (2006.01)  
*C01G 19/00* (2006.01)  
*C01G 29/00* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0122 (22) Data depozit: 2007.04.28</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.08.31, BOPI nr. 8/2008</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI TEHNOLOGII INDUSTRIALE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: BODIUL Pavel, MD; GHIȚU Dumitru, MD; NIKOLAEVA Albina, MD; KONOPKO Leonid, MD; ȚURCAN Ana, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI TEHNOLOGII INDUSTRIALE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) **Termoelectrod pentru traductor termoelectric**  
(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la tehnica electronică și poate fi utilizată pentru confecționarea termoelectrozilor pentru traductoare termoelectrice.

Termoelectrodul este executat din material semiconductor anizotrop în formă de fir în izolație

5  
de sticlă. Totodată firul este confecționat din bismut dopat cu staniu în proporție de 0,01...0,08% at.

2  
Revendicări: 1

10

MD 3693 F1 2008.08.31

# MD 3693 F1 2008.08.31

3

## Descriere:

Invenția se referă la tehnica electronică și poate fi utilizată în fabricarea termoelectrozilor pentru traductoare termoelectrice.

5 Cea mai apropiată soluție este termoelectrodul pentru traductor termoelectric confecționat în bază de soluție solidă, sintetizată din oxizi de bismut (III) și vanadiu (V). În scopul lărgirii diapazonului rezistențelor relative în domeniul rezistențelor mici în intervalul de temperaturi 295...330°C, amestecul conține un adaos suplimentar de oxid de titan (IV) și corespunde formulei chimice generale a vanadat-titanatului de bismut. Pentru obținerea substanței necesare și prepararea unor astfel de termoelectrozi este necesar de a amesteca oxid de bismut (III), oxid de vanadiu (V) și oxid de titan (IV) în proporție de masă  
10 de 85,00:12,76:2,24. Apoi urmează sinteza la temperatură de 600...900°C timp de 2...10 ore, în urma căreia se formează compusul  $\text{Bi}_{21/6}\text{V}_{5/6}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_{52/3}$ . Pivotal sintetizat este măcinat până la granule de valoare 5...7 μm. Praful este presat în formă de pastile cu diametrul 15 mm și grosimea 3 mm. În decurs de 1,5 ore pastilele sunt arse la temperatură de 820°C. Mostrele obținute se șlefuiesc până la grosimea de 1 mm, formand din ele electrozi [1].

15 Neajunsul acestui termoelectrod constă în sensibilitatea joasă a lui. Aceasta se datorează faptului că electrodul constă dintr-un material poros, obținut prin presarea vanadat-titanului de bismut sintetizat. Asemenea electrozi se distrug repede în atmosfera cu conținut de apă.

Problemele pe care le rezolvă invenția constau în asigurarea eficacității înalte de transformare termică și în micșorarea fragilității termoelectrodului.

20 Termoelectrodul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că este executat din material semiconductor anizotrop în formă de fir în izolație de sticlă, firul fiind confecționat din bismut dopat cu staniu în următorul raport, % at.:

staniu	0,01...0,08
bismut	restul.

25 Rezultatele invenției constau în obținerea ramurii p cu o valoare maximă a forței termoelectromotoare (FTEM) și sporirea durtății mecanice.

Forța termo-electromotoare în cazul monocristalului de bismut posedă valoare negativă datorită  
30 mobilității mai înalte a electronilor și stabilității ridicate la temperatură în intervalul 80...300K. Bismutul este o substanță anizotropă, de aceea valoarea pe care o poate obține FTEM depinde de direcția curentului termic. Anizotropia FTEM este explicată calitativ prin aceea că în diferite direcții cristalografice, raportul mobilității electronilor către mobilitățile golurilor este diferit. Valoarea maximă a FTEM poate fi atinsă în cazul, când gradientul de temperatură coincide cu  $C_3$  - axa trigonală a cristalului. La temperatura azotului lichid valoarea FTEM depinde foarte mult de compoziția cristalului. Odată cu creșterea concentrației de  
35 stibiu, valoarea FTEM crește. Fenomenul dat este cel mai bine observat în cazul, când aliajul Bi-Sb se află în stare semiconductoare, iar valoarea maximă a FTEM este depistată în apropierea concentrației de 12% at. a stibiului, cu alte cuvinte, acolo unde lățimea zonei interzise atinge valoarea maximă. Creșterea în continuare a concentrației stibiului duce la micșorarea valorii FTEM. Efectul dimensional mărginit în cazul firelor subțiri de bismut influențează mult asupra dependenței termice a FTEM. Pentru mostrele cu  
40 diametrul de peste 10 μm și monocristalele masive cu direcțiile de orientare cristalografică corespunzătoare nu există deosebiri principale în comportamentul  $\alpha(T)$ . Însă, odată cu micșorarea diametrului firului și în apropiere de temperatura azotului lichid poate fi observată micșorarea valorii absolute a FTEM. Acest fenomen se realizează deosebit de impunător în firele cu diametrul mai mic de 2 μm. Iar în cazul diametrului de 0,9 μm valoarea FTEM își schimbă semnul. Acest fapt are loc datorită împrăștierii  
45 electronilor la suprafața firului și micșorării mobilităților. Deoarece Power Factor (factor de putere)  $P \approx \alpha^2 \sigma$  este proporțional cu  $\alpha^2$  ( $\alpha$  este FTEM) și  $\sigma$  ( $\sigma = 1/\rho$ ,  $\rho$  este conductibilitatea electrică), scopul studiului consta în depistarea unor astfel de compoziții ale aliajelor de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + \text{Sn}$ , care ar asigura valori maxime ale Power Factor. Cu alte cuvinte, materialul căutat, în anumite condiții, trebuie să posedă valoare minimă pentru mărimea  $\rho$  (rezistența electrică) și maximă pentru  $\alpha$ .

50 Exemplu de realizare a invenției

În calitate de componente inițiale ale aliajului de Bi-Sn au fost bismutul Bi-000 și staniul Sn-000. Cristalele au fost crescute prin metoda cunoscută de topire zonală cu viteza 0,5 mm/oră. Apoi prin metoda Ulitovski, au fost obținute fire subțiri în izolație de sticlă cu diametrul 100 nm din soluția solidă cu diferite concentrații ale staniului în bismut.

55 Cercetările dependenței de temperatură a parametrului  $\alpha$  au arătat că aliajele de Bi-Sn în intervalul concentrațiilor de Sn de 0,020...0,025% at. posedă un maxim al valorii pozitive a FTEM în intervalul de temperaturi 40...50K.

# MD 3693 F1 2008.08.31

4

Al doilea maxim al valorii pozitive a FTEM este depistat pentru aliajele de Bi-Sn in intervalul concentrațiilor de Sn de 0,070...0,075% at. la temperaturi mai ridicate (150...200K). In tabelul 1 sunt prezentate rezultatele măsurărilor termoelectrice.

Tabelul 1

5

Nr. d/o	Material	d, nm	$\alpha$ , $\mu\text{V/K}$ , (45...50K)	$\alpha$ , $\mu\text{V/K}$ , (150...180K)
1	Bi	100	76	45
2	Bi+0,010% at. Sn	100	87	60
3	Bi+0,020% at. Sn	100	95	70
4	Bi+0,025% at. Sn	100	90	78
5	Bi+0,050% at. Sn	100	80	85
6	Bi+0,070% at. Sn	100	65	95
7	Bi+0,075% at. Sn	100	60	98
8	Bi+0,080% at. Sn	100	58	88

Pentru determinarea durității la întindere mecanică a firelor în izolație de sticlă s-a folosit instalația de măsurare a proprietăților mecanice ale corpurilor solide.

Calculul tensiunii de rupere a fost efectuat după formula

10

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

unde  $P$  este forța medie maximă pe care o suportă probele de același diametru;

$N$  – numărul de fire în probă;

$S$  – suprafața transversală a firului.

Suprafața se calculează după formula:

15

$$S = \pi D^2 / 4,$$

unde  $D$  este diametrul firului împreună cu izolația de sticlă.

Rezultatul măsurărilor este prezentat în tabelul 2.

Tabelul 2

20

Materialul	D, nm	$\alpha$ , $\mu\text{V/K}$ , (45...50K)	$\alpha$ , $\mu\text{V/K}$ , (150...180K)	$\sigma_R$ , GPa
Bi	100	76	45	0,120
Bi+0,020% at. Sn	100	95	70	0,226
Bi+0,025% at. Sn	100	90	78	0,228
Bi+0,070% at. Sn	100	95	95	0,230
Bi+0,075% at. Sn	100	98	98	0,232

Doparea Bi cu impurități de Sn mărește duritatea de două ori față de Bi pur. Există două intervale de temperaturi: 45...50K și 150...180K, în care valoarea coeficientului  $\alpha$  este maximală. Aliajul Bi+0,020...0,025% at. Sn posedă cele mai bune caracteristici pentru intervalul de temperaturi 45...50K, iar aliajul Bi+0,070...0,075% at. Sn pentru intervalul de temperaturi 150...180K.

25

# MD 3693 F1 2008.08.31

5

## (57) Revendicări:

5 Termoelectrod pentru traductor termoelectric, executat din material semiconductor anizotrop in formă de fir în izolație de sticlă, firul fiind confecționat din bismut dopat cu staniu în următorul raport, %

at.:

staniu	0,01...0,08
bismut	restul.

10

15

## (56) Referințe bibliografice:

1. SU1253358 A1 1996.01.10

**Șef Secție:**

SĂU Tatiana

**Examinator:**

CIORBĂ Valeriu

**Redactor:**

CANȚER Svetlana