



MD 1594 Z 2022.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1594** (13) **Z**
(51) Int.Cl: *C01B 19/00* (2006.01)
C01G 29/00 (2006.01)
C01G 30/00 (2006.01)
C22C 12/00 (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

<p>(21) Nr. depozit: s 2019 0119 (22) Data depozit: 2019.11.29 (41) Data publicării cererii: 2021.05.31, BOPI nr. 5/2021</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2022.01.31, BOPI nr. 1/2022</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII ILEN "D. Ghițu", MD (72) Inventatori: KONOPKO Leonid, MD; NIKOLAEVA Albina, MD; BODIUL Pavel, MD; PARA Gheorghe, MD; SLOBODENIUC Constantin, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII ILEN "D. Ghițu", MD</p>	

(54) **Metodă de obținere a materialelor termoelectrice**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor termoelectrice cu factorul de putere înalt.

Metoda, conform invenției, constă în aceea că în aliaj $\text{Bi}_{0,94}\text{Sb}_{0,06}$ se introduce, prin metoda de sinteza termică, Te cu concentrația de 0,01% at., care fixează nivelul Fermi în

2
imediată apropiere de starea materialului cu zona energetică interzisă nulă, după care prin metoda Ulitovskii se obțin fire subțiri cu diametrul de 2,8 μm .

Revendicări: 1
Figuri: 4

MD 1594 Z 2022.08.31

(54) Method for producing thermoelectric materials**(57) Abstract:**

1
The invention relates to a technology for producing thermoelectric materials with high power factor.

The method, according to the invention, consists in that Te with a concentration of 0.01% at. is introduced into the $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ alloy by the thermal synthesis method, which fixes the Fermi level in close proximity to the

2
state of the material with zero forbidden energy zone, after which by the Ulitovsky method are produced thin threads of a diameter of 2.8 μm .

Claims: 1

Fig.: 4

(54) Способ получения термоэлектрических материалов**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к технологии получения термоэлектрических материалов с высоким коэффициентом мощности.

Метод, согласно изобретению, состоит в том, что вводится в сплав $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$, методом термического синтеза, Te с концентрацией 0,01% ат., который фиксирует уровень Ферми в

2
непосредственной близости к состоянию материала с нулевой запрещенной энергетической зоной, после чего по методу Улитовского получают тонкие нити диаметром 2,8 мкм.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

Descriere:

5 Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor termoelectrice cu factorul de putere înalt.

Calitatea și posibilitatea utilizării materialelor termoelectrice sunt determinate de către așa numitul FP, care depinde de conductibilitatea electrică și de mărimea coeficientului forței termoelectrice a materialului. $FP = \alpha^2 \sigma$, unde σ – este conductibilitatea electrică, iar α – coeficientul forței termoelectrice. Bi, Sb și aliajele lor se consideră ca cele mai însemnate materiale termoelectrice la care FP este înalt la temperaturi joase.

Pentru a obține factorul de putere mare în aliajele Bi-Sb este nevoie ca prin diferite metode tehnologice, de obținut o creștere esențială a α și σ . Din această cauză, în cercetări, se aplică diferite metode de introducere a diferitor impurități, se acționează asupra materialului cu câmpul magnetic, se supune materialul unor întinderi elastice la diferite temperaturi, pentru diferite diametre, ca în final, folosind valorile maxime obținute pentru α și σ se calculează FP.

15 Este cunoscută o metodă de obținere a materialelor termoelectrice, care include executarea unui fir în izolație de sticlă prin metoda Ulitovskii din $Bi_{0,05}\%at.Sn$, cu întinderea elastică ulterioară a firului [1].

20 Cea mai apropiată soluției este o metodă de obținere a materialelor termoelectrice, care include executarea unui fir în izolație de sticlă prin metoda Ulitovskii din $Bi_{0,88}Sb_{0,12}+0,01\%at.Te$, cu întinderea elastică ulterioară a firului [2].

Dezavantajul comun al acestor soluții constă în aceea că este utilizată metoda de întindere elastică pentru a obține un FP mai înalt. În procesul întinderii elastice mai mult de 1,5% are loc o permutare însemnată a atomilor din nodul rețelei cristaline, care în timp tind spre revenirea lor în starea inițială, de până la întindere. Asta înseamnă, că are loc degradarea materialului și micșorarea FP în timp.

25 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material termoelectric stabil, la care nivelul Fermi (N_f) se fixează în imediata apropiere de starea energetică la care lățimea zonei energetice interzise este nulă.

30 Metoda, conform invenției, înlătură dezavantajul menționat mai sus prin aceea că în aliaj $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$ se introduce, prin metoda de sinteza termică, Te cu concentrația de 0,01% at., care fixează nivelul Fermi în imediata apropiere de starea materialului cu zona energetică interzisă nulă, după care prin metoda Ulitovskii se obțin fire subțiri cu diametrul de 2,8 μm .

35 Invenția se explică prin desene din fig. 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, starea energetică a materialului Bi pur, concentrația de Sb este zero;
- fig. 2, starea energetică a materialului cu concentrația Sb în Bi de 6,5% at. Sb;
- fig. 3, starea energetică a materialului cu concentrația Sb în Bi de 9% at. Sb;
- fig. 4, starea energetică a materialului cu concentrația de 0,01%at.Te în aliajul $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$.

40 În materialul Bi pur, nivelul energetic N_f întretaie zona de conductibilitate a electronilor în punctul L și a golurilor grele în punctul T al zonei Brillouin (fig. 1). La concentrația Sb în materialul Bi de 9% at., acesta posedă proprietăți semiconductoare, din cauza apariției zonei energetice interzise între zona de conductibilitate a electronilor în punctul L și a maximei golurilor grele în punctul T al zonei Brillouin (fig. 3). O situație deosebită apare în aliajele Bi-Sb atunci când nivelul Fermi atinge pe un plan drept minimul suprafeței energetice a electronilor în punctul L al zonei Brillouin și maxima suprafeței energetice a golurilor grele în punctul T al zonei Brillouin (fig. 2). Această stare energetică se numește stare energetica nulă, maxima zonei de conductibilitate și maxima zonei de valență se afla pe o linie, caracteristică semiconductorilor. Conform teoriei corpului solid, în acest caz conductibilitatea este înaltă și un FP înalt, însă nivelul Fermi este instabil, deoarece acesta ușor poate să alunece într-o direcție, sau alta, la mici devieri ale temperaturii. În așa mod, mișcarea lui pe scara energetică în sus sau în jos micșorează esențial valoarea FP. Din această cauză a fost introdus 0,01%at.Te în aliajul $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$ cu scopul de a localiza N_f în imediata apropiere (fig. 4), pierzând o parte din mobilitatea purtătorilor de sarcină. Astfel, în rezultatul cercetărilor a fost obținut $FP = 8,7 \cdot 10^{-4} W/sm^*K^2$, cel mai înalt, care întrece

55 valoarea precedentă mai mult de șase ori.

Exemplu de realizare

În aliajul $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$, prin metoda de sinteza termică, se introduce 0,01% at. Te într-un tub de molibden din care se evacuează aerul. Sinteza termică are loc la temperatura de 450°C timp de 5 ore. Răcirea are loc treptat cu câte 10° pe oră. Din aliajul realizat, se obține prin metoda lui

Ulitovskii, fire subțiri în izolație de sticlă cu diferite diametre de $d=0,2\dots5,0\ \mu\text{m}$. Au fost supuse cercetărilor, și s-a stabilit că cea mai mare valoare a FP se obține pentru fire subțiri cu diametrul de $d=2,8\ \mu\text{m}$ la temperaturi de $100\dots170^\circ\text{C}$, $FP=8,7\cdot10^{-4}\text{W}/\text{sm}\cdot\text{K}^2$, aceasta fiind cea mai înaltă în aliajele Bi-Sb.

- 5 Avantajele acestor materiale constau în:
- stabilitatea proprietăților fizice a materialului în timp;
 - protejarea materialului de medii agresive, prin stratul izolator de sticlă;
 - materialul este obținut în forma de fire de dimensiuni micronice, comode de aplicat în practică;
- 10 - obținerea celei mai înalte valori a factorului de putere, $FP=8,7\cdot10^{-4}\text{W}/\text{sm}\cdot\text{K}^2$.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. А. А. Николаева, Л. А. Конопко, А. К. Цуркан, О. В. Ботнаръ. Анизотропия термоэлектрических свойств нанонитей Bi и Bi-Sn для термоэлектрических приложений. Металлофиз. новейшие технол. 2011, т.33, №1, стр.77-85
2. I. A. Popov, P. P. Bodiul, E. F. Moloshnik, O. Botnari. Enhancement of thermoelectric figure of merit of Bi_{1-x}Sb_x thin wires under elastic stretch in a magnetic field. Journal of thermoelectricity №2, 2008, p.37-45

(57) Revendicări:

Metodă de obținere a materialelor termoelectrice, care constă în aceea că în aliaj Bi_{0,94}Sb_{0,06} se introduce, prin metoda de sinteza termică, Te cu concentrația de 0,01% at., care fixează nivelul Fermi în imediata apropiere de starea materialului cu zona energetică interzisă nulă, după care prin metoda Ulitovskii se obțin fire subțiri cu diametrul de 2,8 μm .

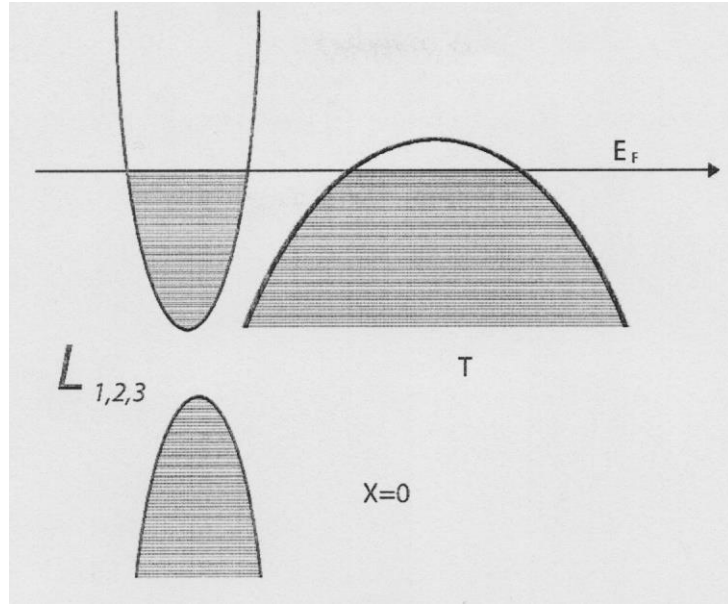


Fig. 1

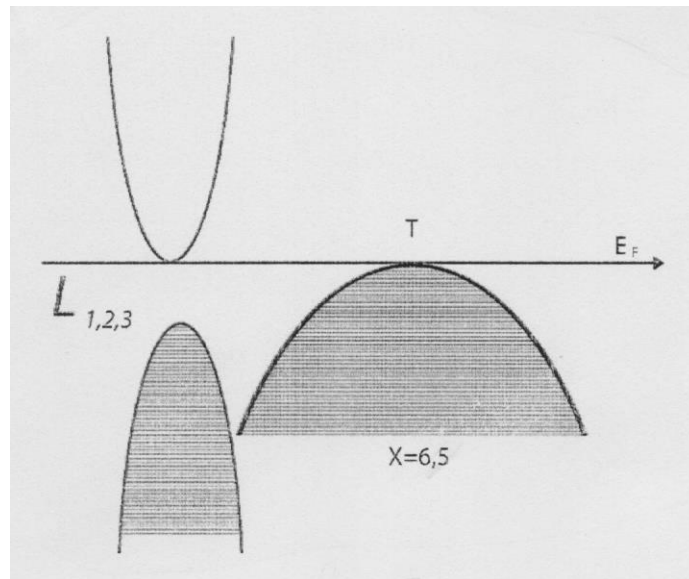


Fig. 2

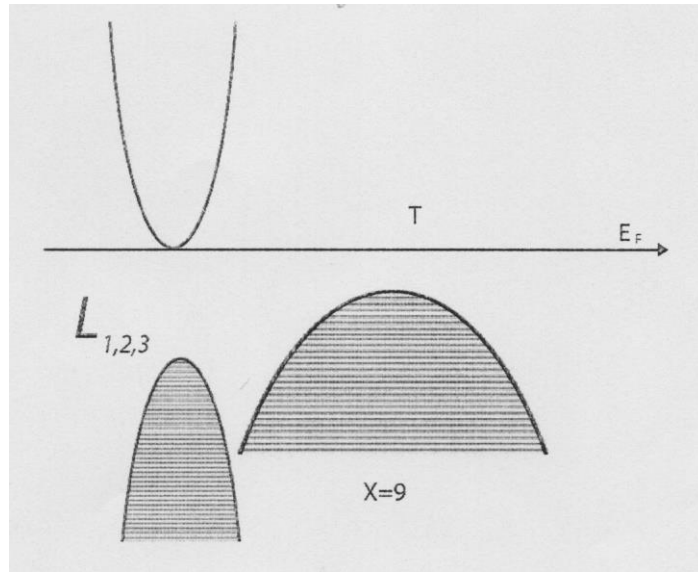


Fig. 3

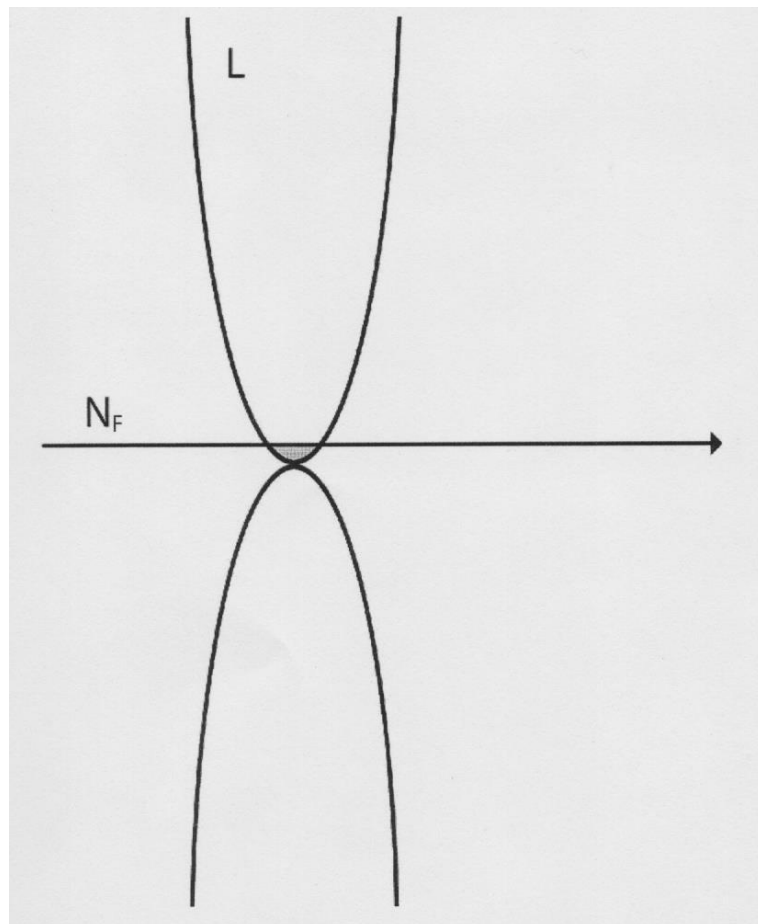


Fig. 4