



MD 1601 Z 2022.09.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1601** (13) **Z**  
(51) Int.Cl: *H01L 35/16* (2006.01)  
*H01L 35/18* (2006.01)  
*H01L 35/28* (2006.01)  
*C22C 12/00* (2006.01)  
*C30B 29/46* (2006.01)  
*C30B 29/62* (2006.01)

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

|  |  |
|--|--|
| (21) Nr. depozit: s 2020 0070<br>(22) Data depozit: 2020.07.09<br>(41) Data publicării cererii: 2022.01.31 | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2022.02.28, BOPI nr. 2/2022 |
| (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            |  |
| (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII ILEN "D. Ghițu", MD                    |  |

#### (54) Material termoelectric pe bază de bismut

##### (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor termoelectrice pe bază de bismut cu factor de putere înalt și poate fi utilizată la obținerea energiei termoelectrice în condiții extremale.

Materialul termoelectric pe bază de bismut, conform invenției, este obținut prin

2  
introducerea în aliajul de  $\text{Bi}_{0,94}\text{Sb}_{0,06}$  prin sinteză termică a 0,001%at. Te și este executat prin metoda Ulitovskii în formă de microfîr în izolație de sticlă.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 1601 Z 2022.09.30

**(54) Thermoelectric material based on bismuth****(57) Abstract:**

1

The invention relates to the technology for producing thermoelectric materials based on bismuth with high power factor and can be used for producing thermoelectric energy in extreme conditions.

The thermoelectric material based on bismuth, according to the invention, is

2

produced by introducing 0.001 at.% Te into the  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  alloy by thermal synthesis and is made by the Ulitovsky method in the form of microwire in glass insulation.

Claims: 1

Fig.: 3

**(54) Термоэлектрический материал на основе висмута****(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к технологии получения термоэлектрических материалов на основе висмута с высоким фактором мощности и может быть использовано для получения термоэлектрической энергии в экстремальных условиях.

Термоэлектрический материал на основе висмута, согласно изобретению,

2

получен путем введения в сплав  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  термическим синтезом 0,001 ат.% Te и выполнен методом Улитовского в виде микропровода в стеклянной изоляции.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

**Descriere:**

5 Invenția să referă la tehnologia de obținere a materialelor termoelectrice pe bază de bismut cu factor de putere înalt și poate fi utilizată la obținerea energiei termoelectrice în condiții extremale (asigurarea sateliților artificiali, navelor cosmice cu energie electrică).

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

10 Un interes deosebit reprezintă aliajele de Bi-Sb la care lățimea zonei energetice interzise tinde spre zero. Între elementele Bi și Sb există două astfel de stări energetice - în aliajul  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$  la trecerea din starea materialului cu proprietăți semimetalice la cea cu proprietăți semiconductoare, și în aliajul  $Bi_{0,83}Sb_{0,17}$ , când materialul trece din starea cu proprietăți semiconductoare, în cea cu proprietăți semimetalice (Fig. 1-3). În acest caz minimul zonei de conductibilitate și maximum zonei de valență, în punctele L și T ale zonei lui Brillouin, practic se află pe o linie (Fig. 2). Interacțiunea sarcinilor electrice de diferite semne este foarte puternică din cauza apropierii lor în spațiul cristalin. În rezultatul interacțiunii mobilitatea purtătorilor de sarcină crește și conductibilitatea electrică a aliajului se mărește  $\Sigma = en\mu$ , unde  $e$  - sarcina electrică,  $n$  – numărul sarcinilor electrice,  $\mu$  - mobilitatea lor.

Ca soluție proximă a invenției a fost ales aliajul  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$  [1], la care lățimea zonei energetice interzise tinde spre zero. Inițial era de așteptat că FP în acest material să devină foarte înalt, datorită faptului că conductibilitatea electrică este foarte mare (lipsește zona energetică interzisă). Rezultatul final al FP obținut a fost cu mult mai mic decât cel așteptat. FP calculat în urma cercetărilor a fost de  $\alpha^2 \Sigma = 1,2 \cdot 10^{-4} W/cm \cdot K^2$ . În momentul când avem situația că lățimea zonei energetice interzise este zero, nivelul lui Fermi  $N_f$  este instabil, el ușor poate să alunece într-o direcție, sau alta, la mici devieri a temperaturii. În așa mod mișcarea lui pe scara energetică în sus ori în jos, micșorează esențial valoarea FP.

30 Alt dezavantaj al materialului termoelectric prezentat în [1] constă în aceea că firele în izolație din sticlă au fost supuse unor întinderi elastice, cu scopul de a obține un FP mai înalt. Menționăm că la întinderea elastică mai mare de 1,0 % are loc o permutare însemnată a atomilor din nodul rețelei cristaline, care cu timpul tind spre revenirea lor la starea inițială de până la întindere. Asta înseamnă că poate avea loc degradarea materialului și micșorarea FP în timp.

35 Pentru a obține factorul de putere mare în aliajele de Bi-Sb este nevoie ca prin diferite metode tehnologice să se obțină o creștere esențială a lui  $\alpha$  și  $\Sigma$ . 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  $\alpha$  și  $\Sigma$  să se calculeze FP.

40 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material termoelectric pe bază de bismut cu factor de putere înalt prin introducerea în monocristalul  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$ , la care lățimea zonei energetice interzise tinde spre zero, a unei impurități donore cu scopul de a localiza nivelul Fermi  $N_f$  în imediata apropiere de această stare energetică.

45 Problema se rezolvă prin materialul termoelectric pe bază de bismut, obținut prin introducerea în aliajul de  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$  prin sinteză termică a 0,001 % at. Te și executat prin metoda Ulitovskii în formă de microfibr în izolație de sticlă.

Avantajele acestui material constau în:

- 1) Stabilitatea proprietăților fizice ale materialului în timp;
- 2) Materialul este protejat de medii agresive, prin stratul izolator de sticlă;
- 3) Materialul este obținut în formă de fire de dimensiuni micronice, comode de aplicat în practică;
- 4) Valoarea cea mai înaltă a factorului de putere  $FP = 8,5 \cdot 10^{-4} W/cm \cdot K^2$ .

55 Prin introducerea impurităților de 0,001 % at. Te în aliajul  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$  a fost localizat  $N_f$  în imediata apropiere de starea energetică la care lățimea zonei energetice interzise este nulă, pierzând o parte din mobilitatea purtătorilor de sarcină, ca în rezultatul cercetărilor să se obțină valoarea maximă a  $FP = 8,5 \cdot 10^{-4} W/cm \cdot K^2$ , care întrece valoarea analogului proxim mai mult de șase ori.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3, care reprezintă:

- fig.1, starea energetică a materialului Bi pur, concentrația de Sb este zero, nivelul energetic  $N_f$  întretaie zona de conductibilitate a electronilor în punctul L și a golurilor grele în punctul T a zonei lui Brillouin;

5 - fig. 2, starea energetică a materialului când concentrația atomilor de Sb în Bi alcătuieste 6,5 % at., nivelul lui Fermi  $N_f$  atinge maximul golurilor în punctul T și minimul electronilor în punctul L; lățimea zonei interzise este nulă, iar mobilitatea purtătorilor de sarcină este maximă, deci și conductibilitatea lor este înaltă;

10 - fig. 3, starea energetică a materialului cu însușiri semiconductoare din cauza apariției zonei energetice interzise între zona de conductibilitate în punctul L și a maximului golurilor grele în punctul T al zonei lui Brillouin.

Exemplu de realizare a invenției

15 In aliajul  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$ , prin metoda de sinteză termică se introduc 0,001 % at. Te într-un tub de molibden, din care este evacuat aerul. Sinteza termică are loc la temperatura de 450 °C timp de 5 ore. Răcirea are loc treptat cu o viteză de 10 grade pe oră. Din aliajul obținut se capătă prin metoda Ulitovskii fire subțiri în izolație de sticlă de diferite diametre (0,2-5,0)  $\mu m$ , care au fost supuse cercetărilor, cu excluderea câmpului magnetic, și s-a stabilit că cea mai mare valoare a FP se înregistrează pentru  $d=2,8 \mu m$  la temperaturi de 100-130 °C, constituind  $8,5 \cdot 10^{-4} W/cm \cdot K^2$ .

## (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Николаева А., Конопко Л., Попов И., Молошник Е., Растегаев Г. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства нитей  $Bi_{1-x}Sb_x$  вблизи бесщелевого состояния. 6th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI, Chișinău, 2018, p. 229-232

## (57) Revendicări:

Material termoelectric pe bază de bismut, obținut prin introducerea în aliajul de  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$  prin sinteză termică a 0,001 % at. Te și executat prin metoda Ulitovskii în formă de microfir în izolație de sticlă.

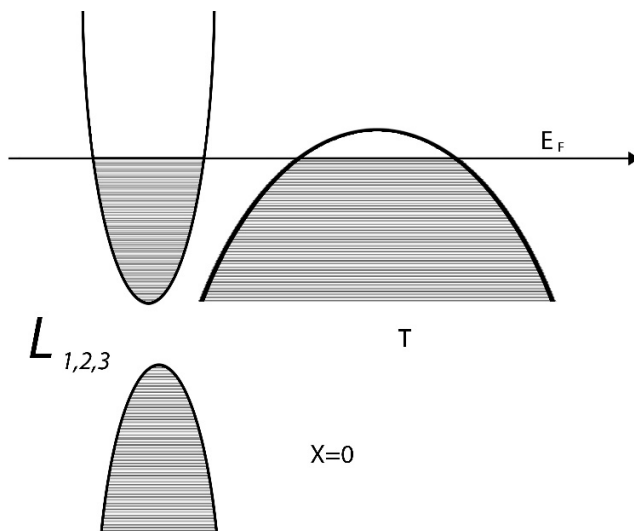


Fig. 1

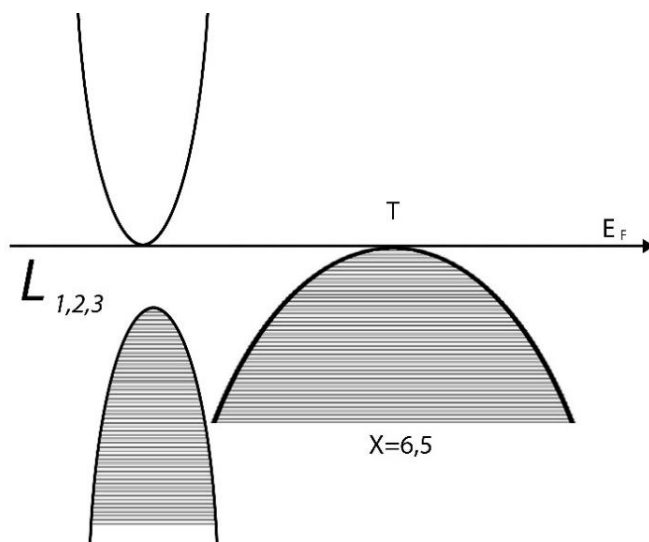


Fig. 2

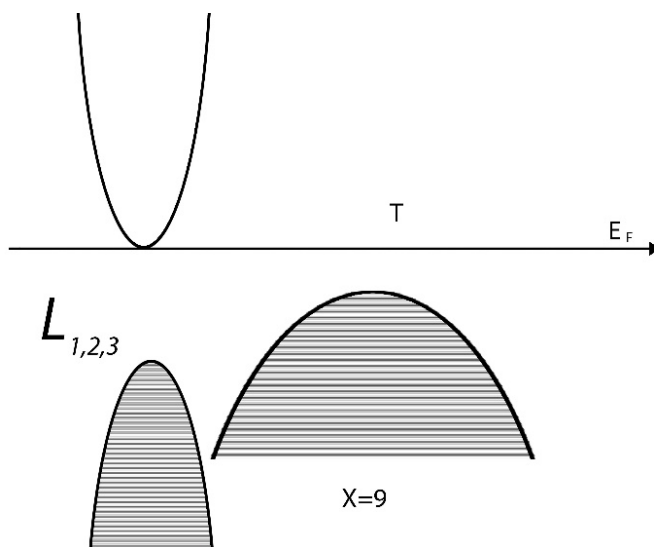


Fig. 3