



MD 323 Y 2011.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **323** ⁽¹³⁾ **Y**

(51) Int. Cl.: *C30B 29/46* (2006.01), *C30B 29/66* (2006.01)
C30B 31/00 (2006.01), *C01B 19/00* (2006.01)
C01G 29/00 (2006.01), *C01G 30/00* (2006.01)
H01B 13/06 (2006.01), *H01C 7/00* (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01), *H01L 35/18* (2006.01)
H01L 35/28 (2006.01), *G01K 7/02* (2006.01)

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

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2009 0236 (22) Data depozit: 2009.12.29	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.01.31, BOPI nr. 1/2011
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI TEHNOLOGII INDUSTRIALE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: BODIUL Pavel, MD; NICOLAEVA Alibina, MD; KONOPKO Leonid, MD; BOTNARI Oxana, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI TEHNOLOGII INDUSTRIALE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Microfir termoelectric în izolație de sticlă

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la tehnologia de obținere a microfiredelor în izolație de sticlă cu coeficientul forței electromotoare constant.

Microfirul termoelectric în izolație de sticlă din $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ dopat cu Te, unde $x = 0,10 \dots 0,15$. Concentrația de Te este de 0,002 % at.

2

5 Rezultatul invenției constă în obținerea microfiredului cu coeficientul forței electromotoare constant, într-un interval de temperaturi de 100...150 K.

Revendicări: 1

Figuri: 1

10

(54) Thermoelectric microwire in glass insulation

MD 323 Y 2011.01.31

(57) Abstract:

1
The invention relates to the technology for
obtaining microwires in glass insulation with a
stable coefficient of electromotive force.

The thermoelectric microwire in glass
insulation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ doped with Te, where $x =$
0.10...0.15. The concentration of Te is 0.002%
at.

2
The result of the invention consists in
obtaining a microwire with a stable coefficient
of electromotive force, in a temperature range
of 100...150 K.

Claims: 1

Fig.: 1

10

(54) Термоэлектрический микропровод в стеклянной изоляции

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к технологии
получения микропроводов в стеклянной
изоляции с устойчивым коэффициентом
электродвижущей силы.

Термоэлектрический микропровод в
стеклянной изоляции из $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ легирован-
ным Te, где $x = 0,10...0,15$. Концентрация
Te составляет 0,002 % at.

2
Результат изобретения состоит в полу-
чении микропровода с устойчивым коэффи-
циентом электродвижущей силы, в диапа-
зоне температур 100...150 K.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

10

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a microfirelor în izolație de sticlă cu coeficientul forței electromotoare constant.

Sunt cunoscute aliaje de Bi-Sb masive, care la temperaturi joase posedă proprietăți termoelectrice înalte. Aceste aliaje posedă proprietăți electrice anizotropice. Spectrul energetic al lor este foarte complicat. Majorarea concentrației de Sb și Bi schimbă esențial structura energetică a Bi. Structura energetică are o influență deosebită la comportarea coeficienților cinetici, așa cum sunt FEMT (forța electromotoare termică) și rezistența electrică în regiunea aliajului cu însușiri semiconductoare. Lățimea benzii interzise în acest aliaj are loc pentru concentrația de 12% at. de Sb, iar repartizarea purtătorilor de sarcină în subzonele L, T și S, care se află în apropierea nivelului Fermi provoacă schimbul semnului coeficientului FEMT din pozitiv în negativ la trecerea regiunii conductibilității electrice proprii.

Pentru obținerea aliajului Bi-Sb masiv cu componența necesară a fost utilizat Bi-000, Sb-000 și Te TV-4. Aliajele masive au fost obținute prin metoda de topire a elementelor pure de Bi și Sb într-o fiolă de cuarț la temperatura de 800...850°C. Aliajul obținut ca și elementele chimice inițiale posedă proprietăți anizotropice și pentru a obține un aliaj omogen a fost aplicată metoda zonei orizontale de recristalizare [1].

Dezavantajul aliajelor masive pentru aplicarea în practică constă în aceea că valoarea FEMT este cu mult mai mică decât în fire subțiri în izolație de sticlă și materialul obținut trebuie prelucrat suplimentar (trebuie tăiat într-o anumită direcție axială, protejat de atmosfera agresivă, de mediul umed).

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui aliaj de $Bi_{1-x}Sb_x + Te$ în izolație de sticlă cu un coeficient al FEMT constant într-un interval de temperaturi de 100...150 K.

Microfirul termoelectric conform invenției înlătură dezavantajul menționat mai sus prin aceea că este executat în izolație de sticlă din $Bi_{1-x}Sb_x$ dopat cu Te, unde $x = 0,10...0,15$, iar concentrația de Te este de 0,002 % at.

Invenția se explică prin desenul din figură, care reprezintă schimbarea spectrului energetic în aliaje $Bi_{1-x}Sb_x$ odată cu creșterea concentrației de Sb.

Din materialul masiv omogenizat prin metoda Ulitovski au fost obținute microfire în izolație de sticlă cu diferite diametre. Au fost cercetate fire cu diametrul de 10 μm în intervalul de temperaturi de 4,2 K...300 K. S-a observat, că proprietățile termoelectrice ale microfirelor obținute sunt cu 50% mai sporite decât în materialul masiv. Acest lucru se explică prin faptul că are loc cuantificarea spectrului energetic al purtătorilor de sarcină – efectul clasic de cuantificare datorită limitării dimensionale a probei. Concomitent în acest caz materialul termoelectric plasat în izolație de sticlă face posibilă funcționarea lui în diferite medii agresive. Întrucât materialul Bi-Sb este anizotrop, microfirele obținute au fost supuse omogenizării ca și în cazul materialului masiv. Pentru omogenizarea microfirelor a fost montată o instalație de recristalizare orizontală, care în regim automat permută multiplu zona de topire de la stânga la dreapta și invers cu o anumită viteză constantă.

Zona de recristalizare reprezintă un tub de cuarț cu $d = 30...40$ mm pe care este montată o sobă rezistivă. Soba încălzită până la o anumită temperatură formează o topitură de material, cu lățimea de 5...6 mm. Instalația schimbă viteza de deplasare de la 7 mm/oră până la 0,19 mm/oră. În cazul dat a fost selectată viteza $v = 1,25$ mm/oră. După prelucrarea microfirelor obținute prin metoda Ulitovski calitatea lor a devenit perfectă cu structura monocristalină fără dislocații structurale. Calitatea microfirelor a fost verificată cu ajutorul microscopului electronic (SEM – microscop electronic scanner). Au fost de asemenea determinate cu precizie înaltă diametrele exterioare ale microfirelor.

Pentru a obține aliajul dat cu compoziția necesară este utilizat bismut – 000, stibiu – 000 și telur – 4. Aliajul masiv a fost obținut prin metoda de recristalizare orizontală zonală cu o viteză constantă.

Aliajul poate fi folosit ca n-ramură a termocuplului.

Ca exemplu prezentăm în tabelul de mai jos valoarea comparativă a FEMT a aliajelor de BiSb dopate cu Te în microfire subțiri și în probele masive.

MD 323 Y 2011.01.31

4

Compoziția	Valoarea FEMT, $\mu\text{V/K}$
f $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}+0,002\% \text{ at. Te}$	156
m $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}+0,002\% \text{ at. Te}$	89
f $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}+0,002\% \text{ at. Te}$	168
m $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}+0,002\% \text{ at. Te}$	80
f $\text{Bi}_{0,90}\text{Sb}_{0,10}+0,002\% \text{ at. Te}$	150
m $\text{Bi}_{0,90}\text{Sb}_{0,10}+0,002\% \text{ at. Te}$	80

T= 120...150 K

m - probele masive;

f - probele în formă de microfibre.

5 În tabel sunt prezentate rezultatele cercetărilor dependenței FEMT de temperatură la microfibrele în izolație de sticlă și la probele masive ale aliajelor respective.

Intervalul de temperaturi este cuprins între 120...150 K.

Din tabel observăm o majorare a FEMT în microfibrele din aliajele de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ aproximativ cu 50% comparativ cu probele masive.

10 Valoarea maximală a FEMT este de $168 \mu\text{V/K}$ și corespunde aliajului $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}+0,002\% \text{ at. Te}$. Aceste materiale pot fi utilizate în calitate de n-ramură în termocupluri. Anume această concentrație transformă materialul semimetalic în stare semiconductoare cu lățimea benzii interzise maxime pentru aceste materiale. Acest fapt determină o valoare maximă a forței electromotoare termice de $168 \mu\text{V/K}$.

15 Pentru aliajul de $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}+0,002\% \text{ at. Te}$ în microfibre subțiri cu diametrul de 10 nm valoarea FEMT în intervalul de temperaturi 120...150 K este maximă ($168 \mu\text{V/K}$) și constantă.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

Таиров Б.А., Ибрагимова О.И. Вырашивание монокристаллов твердых растворов висмут-сурьма, легированных оловом и теллуром. Fizika, 2009 CILD XV № 2. p. 86-88

(57) Revendicări:

Microfir termoelectric în izolație de sticlă din $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ dopat cu Te, unde $x = 0,1...0,15$, iar concentrația de Te este de 0,002 % at.

Şef Secție:

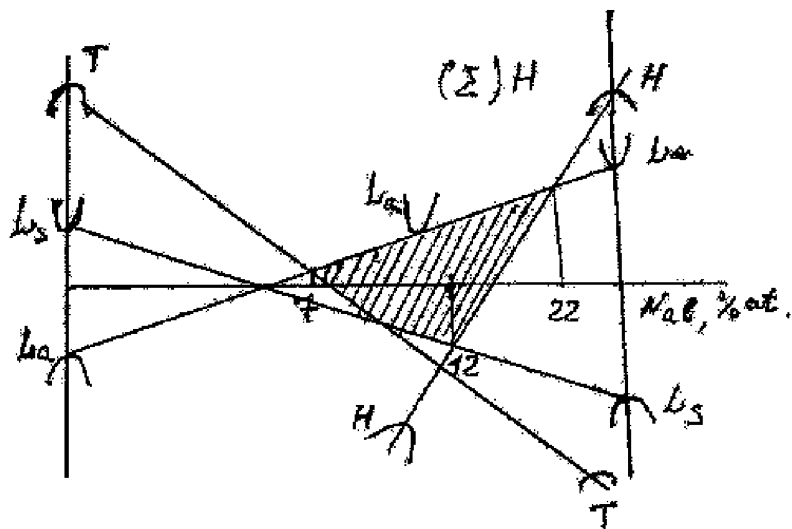
SĂU Tatiana

Examinator:

GULPA Alexei

Redactor:

LOZOVANU Maria



AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII MOLDOVA

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: s 2009 0236	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2009.12.29	Raport de documentare internațională: ☐ da
(54) Titlul: Microfir termoelectric în izolație de sticlă	
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI TEHNOLOGII INDUSTRIALE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	
(51) (Int.Cl): Int. Cl.: C30B 29/46 (2006.01)	
C30B 29/66 (2006.01) C30B 31/00 (2006.01) C01B 19/00 (2006.01) C01G 29/00 (2006.01) C01G 30/00 (2006.01) H01B 13/06 (2006.01) H01C 7/00 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01) H01L 35/28 (2006.01) G01K 7/02 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	X satisface ☐ nu satisface
Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	
Note:	X satisface ☐ nu satisface
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) – Clasificare : C30B13/00; c30b31/00; c30b1/06; H01L 35/... ; Rez/convertor, inv/Bodiul; Rez/convertor, inv/ZASAVITCHI; Rez/ termoelectric, semiconductor; telur, bismuth; termoelectrod EA, CIS 1. Eapatis – " C30B^{13/00} "; " C30B^{31/00} "; " C30B^{1/06} "; " H01L^{35/*} "; " C30G^{29/*} "	
2. Fips - Поиск произведен в библиотеках: • Рефераты российских изобретений (<u>РИ</u>) • Заявки на российские изобретения (<u>ЗИ</u>) • Полные тексты российских изобретений из трех последних бюллетеней (<u>НИ</u>) • Рефераты российских полезных моделей (<u>ПИМ</u>) • Полные тексты российских полезных моделей из трех последних бюллетеней (<u>НПМ</u>) • Перспективные российские изобретения (<u>ПИ</u>)	
2.1 (51) МПК C30B13/00 Найдено 28 документов 2.2 (51) МПК c30b31/00 Найдено 8 документов	

2.3 (51) МПК **c30b1/06** Найдено **34** документов
 2.4 (51) МПК **c30b 19/00** Найдено **5** документов
 2.5 (51) МПК **H01L 35/28** Найдено **151** документов
 2.6 (51) МПК **H01L 35/18** Найдено **9** документов
 2.8 (51) МПК **H01L 35/16** Найдено **11** документов
 2.9 (51) МПК **c30g 29/00** Найдено **30** документов

3. "Worldwide" (Espacenet) –

1. **158** results found in the Worldwide database for **Semiconducting material** in the title
Approximately
2. **19** results found in the EP database for **Semiconducting material** in the title
3. **5** results found in the Worldwide database for **Thermoelectrode** in the title
4. Approximately **49** results found in the EP database for **thermoelectric material** in the title

....

Alte BD –

<http://ru-patent.info/>

http://ntpo.com/patents_heat/

<http://www.delphion.com>

V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

<http://www.wikipedia.org/>

<http://www.nigma.ru/index.php>

<http://www.google.md>

VI. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD a 2005 0370 A 2007.08.31	1
A	MD a 2005 0257 A 2007.08.31	1
A	MD A 2005 0258 A 2007.08.31	1
A	MD 174 Z 2010.03.31	1
A	MD 280 Y 2010.09.30	1
A	MD 2220 C2 2003.07.31	1
A	MD 2752 C2 2005.04.30	1
A	MD 855 B1 1998.03.16	1
A	MD 1546 G2 2001.07.31	1
A	MD 1564 F2 2000.09.30	1
A	MD 2510 F1 2004.07.31	1
A	MD 2781 C2 2005.05.31	1
A	MD 3579 B1 2008.04.30	1
A	MD 3662 C2 2007.09.30	1
A	MD 3691 C2 2008.08.31	1
A	MD 3692 C2 2008.08.31	1
A	MD 3693 C2 2008.08.31	1
A	MD 3920 G2 2009.05.31	1
A	MD 2436 G2 2004.04.30	1
A	MD 2805 G2 2005.06.30	1
A	MD 3662 C2 2008.07.31	1
A	MD 3688 G2 2008.08.31	1
A	MD 3580 G2 2008.08.31	1
A	MD 4002 C2 2009.12.31	1
A	US 4484018 1984.11.20	1
A	SU186733 1966.10.03	1
A	RU 2231688 C2 2004.06.27	1

A	RU 93055713 A 1996.06.10	1
A	RU 2111579 C1 1998.05.20	1
A	RU 2083732 C1 1997.07.10	1
A	RU 2008129392 A 2010.01.27	1
A	RU 2326466 C2 2004.05.07	1
A	RU 99118380 A 2004.05.07	1
A	RU 98121600 A 1998.11.27	1
A	EP 1021838 A1 2000.07.26	1
A	EP 0980098 A1 2000.02.16	1
A	EP 0923438 A1 1996.06.23	1
A	EP 1930960 A1 2008.06.11	1
A	EP 1928035 A1 2008.06.04	1
A	EP 1215736 A2 2002.06.19	1
A	BG 50742 A1 1992.11.16	1
A	BG 48908 A1 1991.06.14	1
A	JP 61181178 A 1986.08.13	1
A	JP 53090882 A 1978.08.10	1
A	US 5877122 A 1999.03.02	1
A	JP 9018063 A 1997.01.17	1
A	JP 7273379 A 1995.10.20	1
A	JP 2277275 A 1990.11.13	1
A	JP 1099269 A 1989.04.18	1
A	JP 1030110 A 1989.02.01	1
A	JP 61067282 A 1986.04.07	1
A	JP 63160273 A 1988.07.04	1
A	JP 58110084 A 1983.06.30	1
A	JP 62098769 A 1987.05.08	1
A	JP 62018776 A 1987.01.27	1
A	US 4470190 A 1984.09.11	1
A	JP 58125881 A 198.07.27	1
A	JP 57104283 A 1982.06.29	1
A	JP 56013784 A 1981.02.10	1
A	JP 53049963 A 1978.05.06	1
A	GB 1360100 A 1974.07.17	1
A	JP 1052325 A 1989.02.28	1
A	JP 1052322 A 1989.02.28	1
A	JP 1052321 A 1989.02.28	1
A	JP 1052319 A 1989.02.28	1
A	JP 57176780 A 1982.10.30	1
A	JP 5121731 A 1993.05.18	1
A	SU 961512 A1 1983.01.23	1
A	JP 58191427 A 1983.11.08	1
A, C, D	Таиров Б.А., Ибрагимова О.И. Выращивания монокристаллов твердых растворов висмут-сурьма, легированных оловом и теллуром. Fizika, 2009 CILD XV № 2. p. 86-88	

* categoriile speciale ale documentelor citate:

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată

Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2010.11.03	
Examinator GULPA Alexei	