



MD 403 Z 2012.02.29

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **403** ⁽¹³⁾ **Z**
(51) Int.Cl: **C30B 29/46** (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01)
H01L 35/18 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2011 0025 (22) Data depozit: 2011.02.09	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.07.31, BOPI nr. 7/2011
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D.Ghițu" al AȘM, MD (72) Inventator: POPOVICI Nicolae, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D.Ghițu" al AȘM, MD	

(54) **Material termoelectric de tipul n cu eficiență sporită pentru temperaturi medii**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la domeniul legat de elaborarea materialelor termoelectrice, care pot fi utilizate în generatoare termoelectrice pentru convertirea energiei termice în energie electrică.

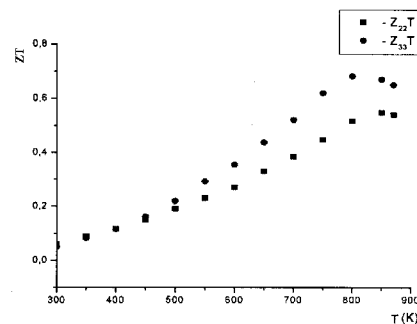
Materialul termoelectric de tipul n cu eficiență sporită pentru temperaturi medii reprezintă o soluție solidă sub formă de monocristal cu următoarea componență chimică: $(\text{Ti}_{2-x}\text{S})(\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3)$, unde x variază în limitele 0,003...0,008. Materialul propus posedă o eficiență termoelectrică sporită ($ZT \sim 0,75$). Eficiența se menține într-un interval relativ larg de temperaturi (500...850K).

Rezultatul tehnic constă în crearea unui material termoelectric de tipul n cu o eficiență

sporită într-un interval relativ larg de temperaturi (500...850K).

Revendicări: 1

Figuri: 1



MD 403 Z 2012.02.29

(54) Thermoelectric *n*-type material with increased efficiency for average temperatures

(57) Abstract:

1
The invention relates to the field associated with the development of thermoelectric materials, which can be used in thermoelectric generators for conversion of heat energy into electrical energy.

The thermoelectric *n*-type material with increased efficiency for average temperatures is a solid solution in the form of monocrystal with the following chemical composition:

$(\text{Te}_{1-x}\text{S})(\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3)$, where *x* varies within 0.003...0.008. The proposed material has a

2
high thermoelectric effectiveness ($ZT \sim 0.75$). Effectiveness is supported in a relatively wide temperature range (500...850K).

5
The technical result is the creation of a thermoelectric *n*-type material with increased efficiency in a relatively wide temperature range (500...850K).

10
Claims: 1

Fig.: 1

(54) Термоэлектрический материал *n*-типа с повышенной эффективностью для средних температур

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к области связанной с разработкой термоэлектрических материалов, которые могут быть использованы в термоэлектрических генераторах для конвертирования тепловой энергии в электрическую энергию.

Термоэлектрический материал *n*-типа с повышенной эффективностью для средних температур представляет твердый раствор в форме монокристалла со следующим химическим составом: $(\text{Te}_{1-x}\text{S})(\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3)$, где *x* меняется в пределах 0,003...0,008. Предлагаемый материал обладает повышенной

2
термоэлектрической эффективностью ($ZT \sim 0,75$). Эффективность поддерживается в относительно широком диапазоне температур (500...850K).

5
Технический результат состоит в создании термоэлектрического материала *n*-типа с высокой эффективностью в относительно широком диапазоне температур (500...850K).

10
П. формулы: 1

Фиг.: 1

Descriere:

Invenția se referă la domeniul legat de elaborarea materialelor termoelectrice, care pot fi utilizate în generatoare termoelectrice pentru convertirea energiei termice în energie electrică.

Este cunoscut materialul termoelectric pe bază de PbTe. Conductibilitatea electrică de tipul n este realizată prin doparea PbTe cu iod, brom sau clor. Eficiența maximă care poate fi atinsă în acest material, la temperatura de $T \sim 750\text{K}$, constituie $ZT \sim 0,8$ [1].

Dezavantajul telurului de plumb constă în aceea că datorită dopării, materialul chimic obținut nu este destul de omogen, respectiv și parametrii termoelectrice nu sunt omogeni în cadrul unui lingou. Dacă un conductor electric, executat din PbTe, lucrează în regim de generare termoelectrică la temperaturi relativ înalte ($500 \dots 800\text{K}$) și în prezența unui gradient mare de temperaturi, are loc intensificarea migrației dopanților, lucru care duce cu timpul la o degradare puternică a materialului.

Cea mai apropiată soluție este materialul termoelectric cu conductibilitate electrică de tipul n pe bază de Bi_2Te_3 , și anume aliajul $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0,3$). Eficiența aliajului dat este destul de înaltă atingând valoarea maximă în apropierea temperaturii $T = 300\text{K}$. Acest material pe larg este utilizat în intervalul de temperaturi $250 \dots 450\text{K}$ [2].

Dezavantajul acestei soluții constă în aceea că măbind cu ajutorul dopării concentrația purtătorilor de sarcină, maximumul eficienței poate fi deplasat la temperaturi mai înalte, însă concomitent cu aceasta eficiența aliajului considerabil scade, devenind puțin util la temperaturi care depășesc 500K . Utilizarea acestui material pentru a acoperi intervalul de temperaturi important din punct de vedere practic nu este posibilă și din cauza temperaturii de topire relativ mici (798K) a acestui material. La temperaturi $T > 600\text{K}$ acest aliaj degradează puternic.

Problema pe care o rezolvă invenția este crearea unui material termoelectric de tipul n cu o eficiență sporită pentru un interval relativ larg de temperaturi $500 \dots 850\text{K}$, deoarece anume în acest interval de temperaturi au loc pierderi enorme de energie termică.

Materialul termoelectric, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că sunt propuse monocristale crescute artificial în condiții de laborator cu o componență chimică $(\text{Te}_{2-x}\text{S})(\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3)$, în care valoarea lui x variază în limitele $0,003 \dots 0,008$.

Rezultatul invenției constă în crearea unui material termoelectric de tipul n cu o eficiență sporită într-un interval relativ larg de temperaturi ($500 \dots 850\text{K}$).

Principiul generării termoelectrice se bazează pe efectul Seebeck. Acest fenomen constă în apariția unei forțe termoelectromotoare într-un circuit electric alcătuit din doi conductori diferiți uniți consecutiv, contactele (sudurile) cărora se află la diferite temperaturi. Circuitul, care constă din doi conductori diferiți se numește termoelement sau termocuplu. Mărimea forței termoelectromotoare E depinde doar de materialul din care sunt confecționați conductorii și de temperatura contactelor (sudurile) calde (T_h) și a contactelor (sudurile) reci (T_c):

$$E = \alpha_{12} (T_h - T_c). \quad (1)$$

În ecuația (1) α_{12} este coeficientul termoelectric al termocuplului care la rândul său este determinat de coeficienții termoelectrice α_1 și α_2 ai fiecăruia dintre conductorii din care este confecționat termocuplul dat. Coeficientul termoelectric α mai este numit coeficientul Seebeck.

Eficiența termoelectrică a unui termocuplu este determinată de eficiența termoelectrică a fiecărui braț (conductor) al acestui termocuplu. Pentru a mări valoarea forței termoelectromotoare E la ieșire brațele termocuplului se confecționează din materiale cu conductibilitate electrică diferită: n – conductibilitate prin electroni și p – conductibilitate prin goluri.

Eficiența materialului semiconductor din care este confecționat unul sau alt braț al termocuplului este determinată de parametrul fără dimensiuni ZT (coeficientul eficienței termoelectrice a materialului Z înmulțit la temperatura absolută T):

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / K, \quad (2)$$

unde α este coeficientul termoelectric, σ – conductibilitatea electrică și K – conductibilitatea termică a materialului.

Pentru cazul simplificat cand σ , α și K nu variază în funcție de temperatură eficiența maximă a termocuplului η poate fi exprimată prin relația:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + T_c / T_h}, \quad (3)$$

unde primul termen $\eta_c = \Delta T / T_h$ reprezintă în sine eficiența ciclului Carno.

5 Din expresia (3) reiese că eficiența unui termocuplu ca dispozitiv este direct proporțională cu diferența de temperaturi dintre sudura caldă (T_h) și sudura rece (T_c), adică proporțională ciclului Carno, și este determinată de eficiența termoelectrică a materialului Z.

Deoarece în realitate toți trei parametri σ , α și K variază în funcție de temperatură evident este faptul că și eficiența termoelectrică a materialului concret va fi diferită pentru 10 diferite temperaturi. Pentru un anumit set al parametrilor σ , α și K eficiența termoelectrică a materialului Z va atinge valoarea maximă pentru un anumit interval de temperaturi. Altfel spus, prin optimizarea parametrilor σ , α și K se ajustează intervalul de temperaturi în care este destinat să fie exploatat eficient materialul respectiv.

De regulă, intervalul de temperaturi în care materialul respectiv manifestă o eficiență 15 sporită este relativ îngust. Din aceste motive pentru a utiliza intervale de temperaturi largi în conformitate cu prevederile expresiei (3) în domeniul generării termoelectrice pentru diferite intervale de temperaturi sunt utilizate diferite materiale termoelectrice.

Invenția se explică prin desenul din figură în care este prezentată dependența de tem- 20 peratură a conductibilității electrice a cristalului $(\text{Ti}_{2-x}\text{S})(\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3)$ ($x = 0,005$) de tipul 2 (I paralel axei C_2) a și a cristalului de tipul 3 (I paralel axei C_3).

Invenția are următoarele avantaje:

- materialul propus are o eficiență termoelectrică sporită ($ZT \sim 0,75$),
- eficiența sporită se menține într-un interval relativ larg de temperaturi (500...850K).

25

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Издательство Наука, Москва, 1968, с. 335
2. Гольцман Б.М. и др., ФТТ, 12, 1402 (1970); Гольцман Б.М., Кудинов Н.А., Смирнов И.А./ Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Издательство Наука, Москва, 1972 г., с. 250

(57) Revendicări:

Material termoelectric de tipul n cu eficiență sporită pentru temperaturi medii care include chalcogenuri de bismut, **caracterizat prin aceea că** reprezintă o soluție solidă sub formă de monocristal cu următoarea componență chimică: $(\text{Ti}_{2-x}\text{S})(\text{Bi}_{2+x}\text{S}_3)$, unde x variază în limitele 0,003...0,008.

Șef Secție:

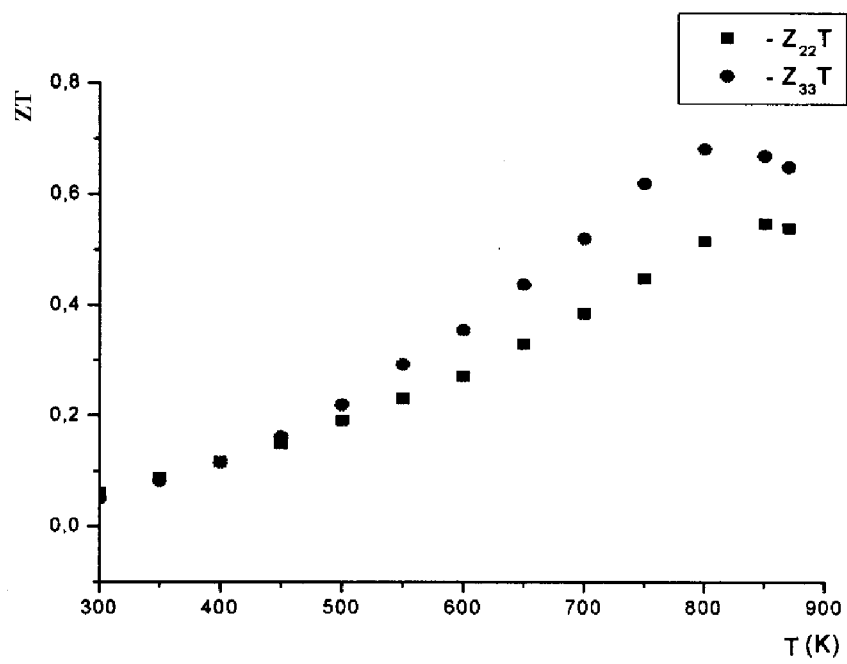
SĂU Tatiana

Examinator:

GHÎȚU Irina

Redactor:

LOZOVANU Maria



RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2011 0025		
(22) Data depozit: 2011.02.09		
(54) Titlul: Material termoelectric de tipul n cu eficiență sporută pentru temperaturi medii		
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D.Ghițu" al AȘM, MD		
(51) (Int.Cl): Int. Cl.: C30B 29/46 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)		
II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface		
Note:		
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere		
Note: ☒ satisface ☐ nu satisface		
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)		
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) – C30B 29/ or H01L 35/ or eficient or termo or Bi2 or Tl2		
EA, CIS (Eapatis) – C30B 29/* or H01L 35/* or термоген* or добротнос* or термоэлектрич*		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
http://www.google.ru/ http://journals.ioffe.ru/cgi-bin/journals_search.pl.ru?Journal=ftp http://ieeexplore.ieee.org/Xplore/guesthome.jsp http://ru.wikipedia.org http://www.nature.com/nchem/index.html		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Издательство Наука, Москва, 1968, с. 335	1
A, C, D	Гольцман Б.М. и др., ФТТ, 12, 1402 (1970); Гольцман Б.М., Кудинов Н.А., Смирнов И.А./ Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi ₂ Te ₃ . Издательство Наука, Москва, 1972 г., с. 250	1
A	Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit, 2011.01.16 (regăsit în Internet la 2011.05.18, URL: www.nature.com/nchem/journal/v3/n2/pdf/nchem.955.pdf)	1

* 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 2011-05-26	
Examinator GHIȚU Irina	