



MD 1409 Z 2020.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1409** (13) **Z**
(51) Int.Cl: *C30B 29/02* (2006.01)
C30B 29/62 (2006.01)
C30B 33/04 (2006.01)
H01L 35/18 (2006.01)
H01L 35/28 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2019 0002 (22) Data depozit: 2019.01.15	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2019.12.31, BOPI nr. 12/2019
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII IEN "D. Ghițu", MD (72) Inventatori: KONOPKO Leonid, MD; NIKOLAEVA Albina, MD; KOBLYANSKAYA Ana, MD; PARA Gheorghe, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII IEN "D. Ghițu", MD	

(54) Procedeu de recristalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la domeniul de producere a materialelor termoelectrice cu anizotropie direcționată, și anume la un procedeu de recristalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă.

Procedeul de recristalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă constă în aceea că microfirul de bismut în mișcare se încălzește până la temperatura de topire, cu formarea unei zone topite, care se deplasează de-a lungul

2
mișcării microfirului printr-un condensator care generează un câmp electric puternic, unde se recristalizează într-un cristalizator de apă cu direcția axei cristalografice C_3 a microfirului în direcția câmpului electric. Condensatorul este executat din două plăci de cupru amplasate la o distanță de 1 cm una față de alta.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 1409 Z 2020.09.30

(54) Process for recrystallization of bismuth microwire in glass insulation

(57) Abstract:

1
The invention relates to the field of production of thermoelectric materials with directed anisotropy, namely to a process for recrystallization of bismuth microwire in glass insulation.

The process for recrystallization of bismuth microwire in glass insulation consists in that the moving bismuth microwire is heated to the melting temperature, forming a molten zone that moves along the microwire motion

2
through a capacitor that generates a strong electric field, where it recrystallizes in a water crystallizer with the direction of the crystallographic axis C_3 of the microwire in the direction of the electric field. The capacitor is made of two copper plates, placed at a distance of 1 cm from one another.

Claims: 1

Fig.: 5

(54) Способ рекристаллизации микропровода висмута в стеклянной изоляции

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к области производства термоэлектрических материалов с направленной анизотропией, а именно к способу рекристаллизации микропровода висмута в стеклянной изоляции.

Способ рекристаллизации микропровода висмута в стеклянной изоляции состоит в том, что движущийся микропровод висмута нагревается до температуры плавления, образуя расплавленную зону, которая движется вдоль движения микропровода

2
через конденсатор, который генерирует сильное электрическое поле, где рекристаллизуется в водяном кристаллизаторе, с направлением кристаллографической оси C_3 микропровода по направлению электрического поля. Конденсатор выполнен из двух медных пластин, расположенных на расстоянии 1 см одна относительно другой.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

Descriere:

5 Invenția se referă la domeniul de producere a materialelor termoelectrice cu anizotropie direcționată, și anume la un procedeu de recrystalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă.

Este cunoscut un procedeu de creștere a monocristalelor din masa topită prin tragerea monocristalului cu ajutorul unui germen de cristalizare, care efectuează o mișcare pe 10 direcție orizontală. Procesul de creștere a monocristalului are loc într-o luntre de cuarț, care se află într-o fiolă, din care este evacuat aerul, situată pe suport orizontal. Zona topită în luntrea de cuarț, care asigură inițial omogenizarea materialului, este deplasată cu o viteză mică constantă cu un număr par de deplasări complete de la un capăt la alt capăt al fiolei. Ultima deplasare a zonei topite are loc după contactul cu germenele de cristalizare, care 15 este începutul creșterii monocristalului de orientare cristalografică corespunzătoare [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea de a asigura contactul inițial al agentului de cristalizare, adică un cristal special orientat, cu topitura (sau zona de topire) cristalului recrystalizat.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de recrystalizare a firului de bismut în 20 izolație de sticlă, care constă în aceea că un capăt al firului de bismut se încălzește până la temperatura de topire, cu formarea unei zone topite foarte înguste, care se aduce în contact cu un germen monocristalin rece sub formă de fir de diametru mai mare, cu axa cristalografică C_3 direcționată de-a lungul axei firului, de la care zona topită se recrystalizează, preluând direcția axelor cristalografice ale germenului monocristalin, 25 totodată topirea și recrystalizarea firului de bismut se efectuează treptat, de la capătul de contact cu suprafața germenului până la celălalt capăt al lui [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în necesitatea pregătirii cristalului, agentului de cristalizare, cu amplasarea necesară a axelor cristalografice, contact greu de controlat al părții topite a agentului de cristalizare cu partea topită a miezului microfirului 30 (în special în cazul recrystalizării microfirului cu diametrul intern $d < 1 \mu\text{m}$), lungimea microfirului recrystalizat este limitată de dimensiunile instalației, practic este imposibil de a recrystaliza microfibre cu miezul discontinuu.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de recrystalizare a microfirului din material anizotrop în înveliș de sticlă de o lungime 35 nedeterminată.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că microfirul de bismut în mișcare se încălzește până la temperatura de topire, cu formarea 40 unei zone topite, care se deplasează de-a lungul mișcării microfirului printr-un condensator care generează un câmp electric puternic, unde se recrystalizează într-un cristalizator de apă cu direcția axei cristalografice C_3 a microfirului în direcția câmpului electric, totodată condensatorul este executat din două plăci de cupru amplasate la o distanță de 1 cm una față de alta.

În materialul anizotrop (de exemplu Bi și aliajele Bi-Sb) impactul extern poate 45 contribui la creșterea cristalului cu orientarea cristalografică necesară. Exemplu de astfel de impact asupra procesului de creștere a cristalelor monocristaline filiforme de Bi ($d=40\dots 200 \text{ nm}$) din soluția de bismutat de sodiu ($\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) în etilenglicol la temperatura de 210°C în prezența câmpului magnetic puternic $B_{\text{max}}=8 \text{ T}$ este prezentat în lucrarea - Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, G. Cao, K. Deng, and Y. Zhong. Magnetic-field-assisted solvothermal growth of single-crystalline bismuth nanowires. Nanotechnology, v. 19, 2008, p. 115602. În câmp magnetic de 8 T, 90% la ieșire constituiau nanofire cu diametru de 50 $d=40\dots 200 \text{ nm}$ și lungimi de zeci de μm . Conform XRD axa C_3 a fost orientată de-a lungul axei microfiredor.

Microfirul de Bi și Bi-Sb, obținut prin metoda Ulitovschi, turnat la frecvență înaltă 55 din faza lichidă într-un capilar de sticlă, prezintă un monocristal cilindric cu orientarea cristalografică $\{10\bar{1}1\}$ de-a lungul axei firului; la această orientare cristalografică axa bisectoare C_1 este înclinată față de axa firului în planul bisectoarei-trigonalei la un unghi de $19,5^\circ$, axa trigonală C_3 este înclinată față de axa firului la un unghi de $\sim 70^\circ$, iar una din axele binare C_2 este perpendiculară axei firului (Y. Lin, X. Sun, and M. Dresselhaus. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires.

Physical Review B, v. 62, 2000, p. 4610; D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber. Pressure-dependent thermopower of individual Bi nanowires. Applied Physics Letters, v. 86, 2005, p. 102105).

5 Datorită anizotropiei puternice a constantei dielectrice în Bi și Bi-Sb, la creșterea monocristalelor din topitură în locul agentului de cristalizare poate fi aplicat câmpul electric puternic. Acțiunea unui astfel de câmp la frontul de cristalizare din topitură (în zona gradientului de temperatură) contribuie la creșterea monocristalului cu axa cristalografică principală C_3 orientată de-a lungul câmpului electric.

Avantajele procedurii propus sunt:

- 10 - pre-instalare ușoară pentru a începe procesul de recrystalizare: nu este necesar de a asigura la începutul procesului un contact dificil de controlat a părții topite a agentului de cristalizare cu partea topită a miezului microfirului;
- simplitatea asigurării orientării necesare a axei cristalografice principale C_3 în microfirul recrystalizat: este suficient de a roti normala la plăcile condensatorului,
- 15 - posibilitatea de a recrystaliza microfibre lungi de Bi și Bi-Sb cu o lungime arbitrară în înveliș de sticlă cu un număr nelimitat de întreruperi a miezului microfirului;
- posibilitatea de a recrystaliza microfibre lungi de Bi și Bi-Sb cu o lungime arbitrară în înveliș de sticlă. Deoarece materialul sursă prezintă un microfir lung în izolație
- 20 de sticlă obținut prin metoda Ulitovschi, înfășurat pe o bobină de alimentare, atunci monocristalul recrystalizat cu orientarea necesară a axei C_3 poate avea o lungime arbitrară, practic, poate fi recrystalizat tot microfirul de pe bobină.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- 25 - fig. 1, schema instalației pentru realizarea procedurii revendicate, cu amplasarea axei cristalografice principale C_3 perpendicular axei microfirului;
- fig. 2, mostra XRD;
- fig. 3, schema instalației pentru realizarea procedurii revendicate, cu amplasarea axei cristalografice C_3 paralel axei microfirului;
- fig. 4, suprafața Fermi a bismutului;
- 30 - fig. 5, diagrama de rotație a rezistenței magnetice transversale a microfirului de bismut recrystalizat.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1. În fig. 1 este ilustrată schema instalației pentru demonstrarea procedurii cu amplasarea axei cristalografice principale C_3 7 perpendicular axei microfirului 1. Condensatorul 8 este executat din două plăci de cupru ce se află la o distanță de 1 cm una față de cealaltă și este amplasat paralel microfirului. La condensator se aplică o tensiune de 8 kV, și se generează un câmp electric de 8 kV/cm. Microfirul de Bi în înveliș de sticlă 3 întinzându-se prin condensator cu o viteză de 0,4 m/min, inițial trece zona de încălzire 4 în care se topește (5 - zona de topire) miezul interior al microfirului 3, după care intrând în zona de acțiune a câmpului electric puternic, topitura din capilarul de sticlă se cristalizează în interiorul unui cristalizor de apă 9 (flux de apă), în același timp, axa cristalografică principală C_3 7 în monocristalul recrystalizat 6 este orientată în direcția câmpului electric, adică perpendicular axei microfirului 1. Studiul XRD arată că în microfirul de Bi recrystalizat axa C_3 7 este orientată perpendicular axei microfirului. În fig. 2 este prezentată

45 mostra XRD obținută la instalația Single crystal diffractometer Oxford Diffraction "Supernova" la Institutul de Fizică Aplicată, un segment al microfirului de Bi ($D=20\ \mu\text{m}$, $d=7\ \mu\text{m}$) după recrystalizare în câmp electric puternic. Se observă că axa C_3 (001) este amplasată perpendicular axei microfirului.

Exemplul 2. În fig. 3 este ilustrată schema instalației pentru demonstrarea procedurii cu amplasarea axei cristalografice C_3 7 paralel axei microfirului 1. Condensatorul 8 este realizat din două plăci de cupru ce se află la o distanță de 1 cm una față de cealaltă și este amplasat perpendicular microfirului. La condensator se aplică o tensiune de 8 kV, și se generează un câmp electric de 8 kV/cm. Microfirul de Bi în înveliș de sticlă 3 întinzându-se prin condensator cu o viteză de 0,4 m/min, inițial trece zona de încălzire 4 în care se topește (5 - zona de topire) miezul interior al microfirului 3, după care intrând în zona de acțiune a câmpului electric puternic, topitura din capilarul de sticlă se cristalizează în interiorul unui cristalizor de apă 9 (flux de apă), în același timp, axa cristalografică principală C_3 7 în monocristalul recrystalizat este orientată în direcția câmpului electric, adică paralel axei microfirului 1.

- Orientarea cristalografică a probelor obținute a fost determinată cu ajutorul diagramelor de rotație a rezistenței magnetice transversale. În Fig. 4 este prezentată suprafața fermi a bismutului, constând dintr-un elipsoid cu o gaură în punctul T al zonei Brillouin 10 și trei elipsoide electronice în punctele L 11, de asemenea, este prezentă o
- 5 secțiune de microfir de bismut în izolație de sticlă 3, în care axa C_3 este direcționată de-a lungul axei microfirului. Elipsoizii electronilor sunt neparabolici și manifestă un nivel înalt de anizotropie. De exemplu, componentele tensorului masei efective a electronilor lângă
- 10 marginea benzii de conducție ating valorile $m_1=0,00139m_0$, $m_2=0,291m_0$ și $m_3=0,0071m_0$. Pentru goluri ele sunt egale cu $m_{h1}=m_{h2}=0,059m_0$ și $m_{h3}=0,634m_0$. Prin urmare, atunci când axa de rotație este axa C_3 , ar trebui să vedem trei elipsoizi electronici, iar perioada ar trebui să fie 60° . Diagrama de rotație a rezistenței magnetice transversale, înregistrată la
- 15 temperatura camerei în camp magnetic transversal $B_z = 0,5 \text{ T}$ pentru mostra microfirului recristalizat de Bi-0,05 at. % Sn ($D=28 \mu\text{m}$, $d=14 \mu\text{m}$) este prezentată în fig. 5. După cum se vede, perioada de schimbare a rezistenței magnetice constituie 60° , aceasta înseamnă că în această probă axa cristalografică principală C_3 este orientată de-a lungul axei microfirului.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Пфанн В. Зонная плавка. Мир, Москва, 1970, с. 246-251
2. MD 575 Y 2012.12.31

(57) Revendicări:

Procedeu de recristalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă, care constă în aceea că microfirul de bismut în mișcare

- se încălzește până la temperatura de topire, cu formarea unei zone topite, care
- se deplasează de-a lungul mișcării microfirului printr-un condensator care generează un camp electric puternic,
- unde se recristalizează într-un cristalizator de apă, cu direcția axei cristalografice C_3 a microfirului în direcția câmpului electric,
- totodată condensatorul este executat din două plăci de cupru amplasate la o distanță de 1 cm una față de alta.

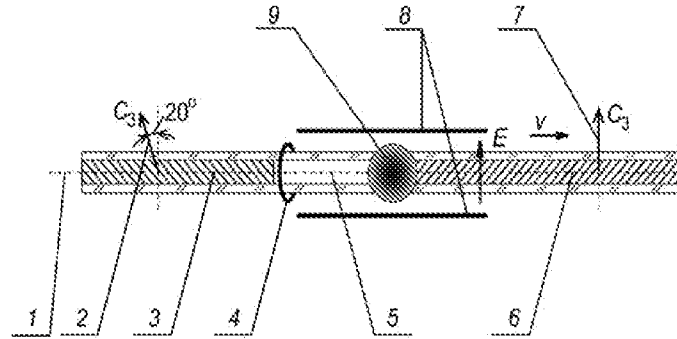


Fig. 1

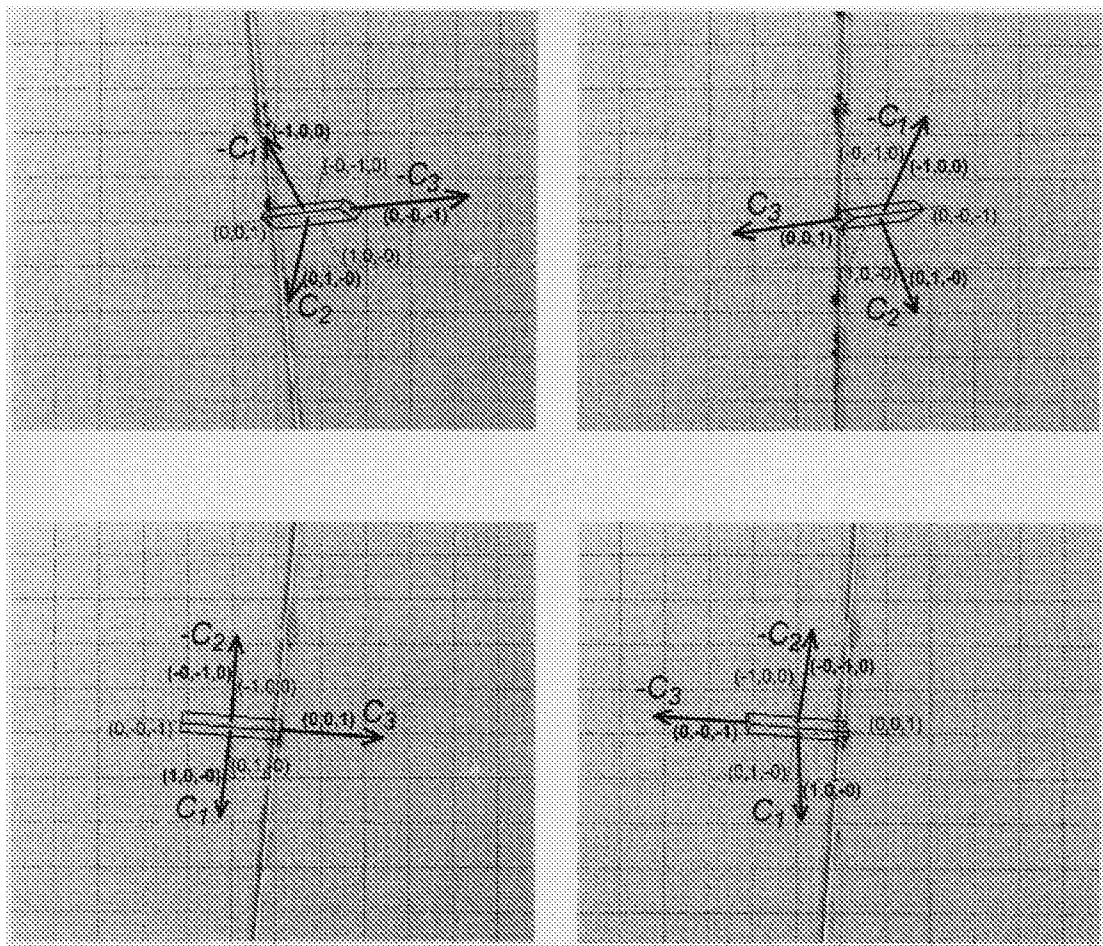


Fig. 2

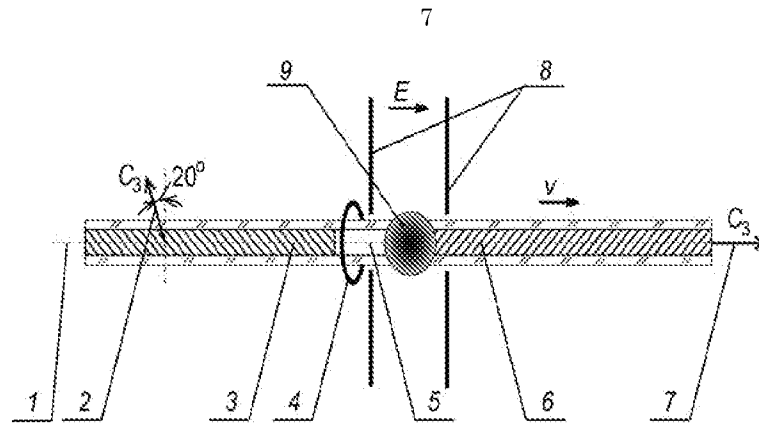


Fig. 3

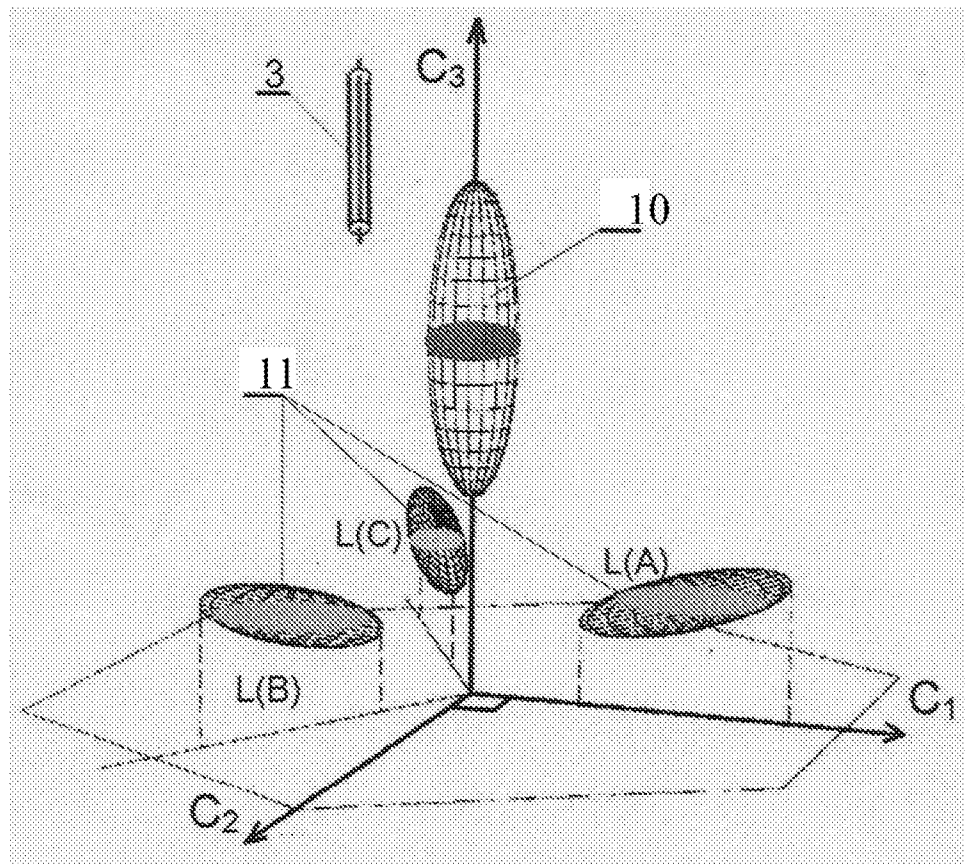


Fig. 4

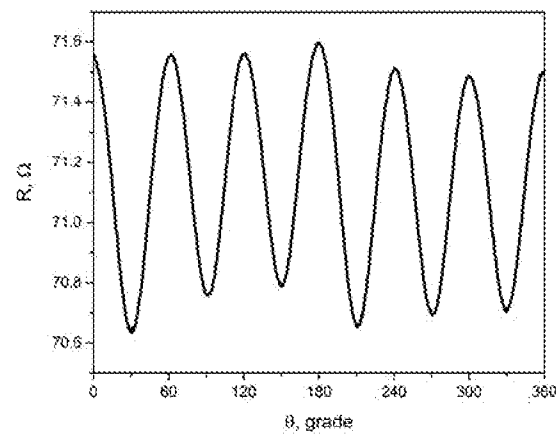


Fig. 5

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2019 0002

(22) Data depozit: 2019.01.15

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII ILEN "D. Ghițu", MD**

(54) **Titlul: Procedeu de recristalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C30B 29/02* (2006.01) *H01L 35/18* (2006.01)
C30B 29/62 (2006.01) *H01L 35/28* (2006.01)
C30B 33/04 (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): C30B, H01L, nikolaeva, bismut, izolație, sticlă

SU, EA, CIS (Еаратіs): C30B, H01L, николаева, стеклян* изоляц*, перекристалл*, рекристалл*, висмут*, сурьм*

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Пфанн В. Зонная плавка. Мир, Москва, 1970, с. 246-251	1
A, D, C	MD 575 Y 2012.12.31	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	D – document menționat în descrierea cererii de

revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	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 2019.09.26	
Examinator GHIȚU Irina jr.	