



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00906**

(22) Data de depozit: **08/11/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2023** BOPI nr. **5/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. **5/2019**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE -IMNR,**
*BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO*

(72) Inventatori:
• **BURADA MARIAN,** *STR. STRAJA, NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;*
• **DUMITRESCU DANIELA VIOLETA,**
*STR. ANTON COLORIAN NR. 1, BL. 9A,
SC. 2, ET. 4, AP. 38, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;*
• **MITRICĂ DUMITRU,** *BD. 1 DECEMBRIE
NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **CONSTANTIN IONUȚ,** *BD.BASARABIA
NR.67, BL.A 16, SC.A, ET.3, AP.10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **OLARU MIHAI TUDOR,**
*BD.THEODOR PALLADY, NR.4, BL.M2,
SC.F, AP.223, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;*

• **SOARE VICTORIA,**
*BD. THEODOR PALLADY NR.29,
BL.N3-N3A, SC. A, AP. 9, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;*
• **GHIȚĂ MIHAI,** *BD. 1 DECEMBRIE 1918,
NR. 20, BL. 2, SC. 2,ET.8, AP.70,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **DRĂGUȚ VALENTIN DUMITRU,**
*ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.120, BL.D28, SC.A,
ET. 7, AP.21, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 127532 B1; KEN MATSUOKA Ș.A.,
"DUAL+BATH ELECTRODEPOSITION OF
n+TYPEBi-Te/Bi-Se MULTILAYER THIN
FILMS", JOURNAL OF ALLOY AND
COMPOUNDS, VOL. 649, 2015; SHIVAJI
M. SONAWANE AND N.B. CHAURE,
"STUDIES ON ANTIMONY TELLURIDE
THIN FILMS AS BUFFER LAYER FOR
SOLAR CELL APPLICATIONS", JOURNAL
OF RENEWABLE AND SUSTAINABLE
ENERGY, 2013; E. GUAUS, T. TORRENT
BURGUES, "TIN+ZINC
ELECTRODEPOSITION FROM
SULPHATE+ GLUCONATEBATHS",
JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL
CHEMISTRY,
VOL. 549, 2003

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR ALIAJE Sb-Te-Zn-Sn
CU PROPRIETĂȚI TERMoeLECTRICE**



RO 133345 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor materiale termo-
2 electrice din sistemul Sb-Te-Zn-Sn, utilizând depunerea electrochimică secvențială unor
3 straturi de filme Sb-Te/Zn-Sn/Sb-Te/pe substrat de Cu, urmată de un tratament termic de
4 omogenizare-difuzie.

5 Criza mondială de energie și poluarea mediului înconjurător generată de arderea
6 combustibililor fosili au îndreptat atenția în ultimele decenii asupra metodelor de obținere a
7 energiei din surse regenerabile și reziduale.

8 Se cunoaște că una din metodele de obținere a energiei electrice din surse rege-
9 nerabile și reziduale o constituie efectul termoelectric. Acest efect se referă la fenomenul de
10 conversie directă a diferențelor de temperatură în energie electrică (efectul Seebeck) sau un
11 curent electric într-o diferență de temperatură (efectul Peltier), ce apare într-un circuit format
12 din doi conductori (semiconductori) diferiți, unul de tip n și celălalt de tip p , supuși unui
13 gradient de temperatură ΔT , uniți într-o latură printr-o joncțiune metalică caldă, aflată la
14 temperatura T_c , și în cealaltă latură de două joncțiuni reci, menținute la $T_R < T_C$ de o sursă
15 rece, care poate fi, de exemplu, mediul ambiant.

16 Performanța unui material termoelectric este reprezentată prin mărimea adimensională
17 numită factorul de merit $ZT = S^2\sigma T/k$, unde S , σ , k și T sunt, respectiv, coeficientul Seebeck,
18 conductivitatea electrică, conductivitatea termică și temperatura (în grade Kelvin).

19 Printre materialele cu proprietăți semiconductoare, cele mai folosite la fabricarea
20 generatoarelor termoelectrice, pentru aplicații la temperaturi de lucru scăzute, maximum
21 150°C sunt telururile de Pb, Bi, Sb: PbTe , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 .

22 Acestea prezintă dezavantajul că sunt elemente scumpe, deficitare și cu potențial
23 toxic ridicat. De asemenea au o valoare a factorului de merit $ZT < 1$.

24 În vederea îmbunătățirii caracteristicilor termoelectrice, a diminuării conținutului de
25 elemente critice și toxice, s-au folosit o serie de metode, cum ar fi: alierea, tehnologia filmelor
26 subțiri, obținerea de materiale micro și nanostructurate.

27 În urma alierii telururilor cu alte elemente sau compuși au apărut o serie de noi
28 materiale semiconductoare, cum ar fi cele din sistemele: Sb-Te-Pb-Ag, Sb-Te-Ag-Pb-Sn, Sb-
29 Te-Ag-Ge, Sb-Te-Pb-Na, Pb-Te-S(Sb), Zn-Sb etc. cu proprietăți termoelectrice îmbunătățite:
30 factor de merit ridicat ($ZT = 1...1,8$), temperaturi de lucru de până la 300°C , stabilitate
31 chimică și mecanică.

32 Alierea cu alte elemente prezintă și avantajul obținerii unui anumit material
33 semiconductor cu tip de conducție p sau n prestabilită, în funcție de concentrația și raportul
34 relativ al elementelor de aliere.

35 Procedeele cunoscute pentru obținerea materialelor termoelectrice menționate sunt:
36 metalurgia pulberilor (alierea mecanică), alierea directă prin topire în atmosferă controlată
37 (gaz inert), depunere fizică din stare de vapori, depunere chimică din stare de vapori etc.
38 Aceste procedee necesită utilizarea de echipamente și instalații speciale: mori tip attritor,
39 cuptoare cu atmosferă controlată (vid sau gaz inert), instalații de evaporare și depunere cu
40 flux de electroni.

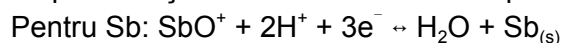
41 Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor materiale termoelectrice
42 din sistemul Sb-Te-Zn-Sn prin electrodepunere secvențială de straturi de aliaj Sb-Te și,
43 respectiv, aliaj Zn-Sn, cu un număr de straturi de la 2 la 5, urmată de un tratament termic de
44 omogenizare-difuzie. Se obțin materiale termoelectrice cu o compoziție (%g) Sb = 20...30,
45 Te = 35...45, Zn = 15...25, Sn = 0,5...5 și cu proprietăți termoelectrice cum ar fi o valoare a
46 rezistivității electrice de 2...5 $\mu\text{ohm}\cdot\text{m}$, o valoare a conductivității termice de 5...7 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ la
47 25°C .

RO 133345 B1

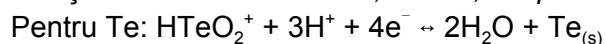
- Această compoziție se obține prin controlul parametrilor tehnologici ai proceselor de electrodepunere și a compoziției electrolitului. 1
- Printr-un tratament termic în atmosferă de gaz inert a straturilor secvențiale depuse se îmbunătățește aderența la substrat și cristalinitatea depunerilor și au loc reacții în fază solidă cu formarea de compuși cu proprietăți termoelectrice: Sb_2Te_3 , Zn_4Sb_3 , $ZnTe$, etc. 3 5
- Conform brevetului **EP 2982779 A2** este cunoscută o metodă de obținere prin depunere electrochimică a materialelor semiconductoare, în particular compuși antimoniați, arseniați, seleniați și telurati, din soluții apoase de săruri cu adaos de agenți de complexare, în particular acid dietilen triamine pantaacetic (DTPA) precum și cel puțin un agent de complexare adițional: acid tricarboxilic și/sau acid aminocarboxilic. Prin metoda prezentată s-au depus electrochimic compuși semiconductori pentru aplicații termoelectrice și fotoelectrice: Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , $Pb(Tl)Te$, $CuInSe$, $Bi_2(Se,Te)_3$, $CdSe$, $CdTe$, $CoSb_3$, $CoAs$. 7 9 11
- De asemenea, din brevetul **DE 102006014505 A1** este cunoscută o metodă de depunere electrochimică de compuși semiconductori Sb-Te și Bi-Sb-Te din soluții electrolit suport de pirofosfat de sodiu sau potasiu în care sunt dizolvate săruri ale metalelor depuse: tartrat de stibiu și potasiu, telurură de potasiu, clorură de bismut împreună cu agent de complexare DTPA. 13 15 17
- În lucrarea "**Dual-bath electrodeposition of n-type Bi-Te/Bi-Se multilayer thin films**", autori **K.Matsuoka, M.Okuhata, M.Takashiri**, **Journal of Alloys and Compounds**, **649 (2015), pp. 721-725**, este cunoscută o metodă de obținere a filmelor multistrat Bi-Te/Bi-Se prin imersarea alternantă a electrozilor în două băi de electrolit separate, conținând dizolvate săruri ale metalelor stratului depus. 19 21
- Este cunoscută din articolul "**Tin-zinc electrodeposition from sulphate-gluconate baths**", autori **E.Guaus, J.Torrent-Burgues**, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **Voi. 549, (2003), pp. 25-36** o metodă de depunere electrochimică de filme Sn-Zn din băi acide de sulfați cu agent de complexare acid gluconic. Funcție de raportul Sn/Zn respectiv gluconat/(Sn+Zn) din baie s-au obținut depozite cu concentrații de Zn de până la 30% g. 23 25 27
- Din **RO 127532 B1** este cunoscut un proces electrochimic de obținere a unor filme subțiri de Cu, In și Se pentru aplicații fotovoltaice care constă din co-depunerea electrochimică din soluție de electrolit urmată de un tratament termic sub atmosferă de argon la o temperatură de 350°C timp de 45 min. 29 31
- Shivaji M. Sonawane și N.B. Chaure** descriu în articolul "**Studies on antimony telluride thin films as buffer layer for solar cell applications**", **Journal of Renewable and Sustainable Energy** **5, abstract, publicat on-line 07 iunie 2013** depunerea electrochimică a filmelor de Sb_2Te_3 utilizând Sb_2O_3 și TeO_2 ca surse pentru ionii de Sb și Te cu utilizarea acidului tartric ca agent de complexare și electrolit. 33 35
- Procedeele propuse pentru obținerea de materiale cu proprietăți termoelectrice din sistemul Sb-Te-Zn-Sn, sub formă de strat subțire, printr-un proces electrochimic desfășurat în regim potențiostatic, în mai multe etape, constă în esență în depunerea secvențială de straturi de Sb-Te, respectiv de Zn-Sn pe un substrat de Cu, utilizând două băi de electroliză. Drept electrolit se utilizează o soluție apoasă acidă de oxid de Sb și oxid de Te, respectiv o soluție apoasă acidă de sulfat de zinc și sulfat de Sn. 37 39 41
- Fig. 1, ilustrează depunerile secvențiale Sb-Te/Zn-Sn obținute, cu un număr de 5 straturi, cu grosime totală de 2...10 microni și compoziție chimică (%g) Sb = 20...30, Te = 35...45, Zn = 5...25, Sn = 0,5...5, care ulterior sunt tratate termic pentru îmbunătățirea aderenței, a cristalinității și inițierea de reacții în fază solidă prin difuzie cu formarea de compuși cu proprietăți termoelectrice. 43 45 47

RO 133345 B1

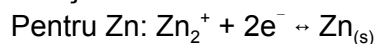
1 Procedeul conform invenției are ca fundament procesele electrochimice de reducere
a speciilor active din soluție a metalelor ce alcătuiesc filmele subțiri depuse, procese
3 exprimate prin reacții caracteristice care sunt prezentate în continuare:



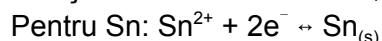
5 cu un potențial de descărcare $\varepsilon = 0,212 - 0,039 \text{ pH} + 0,0197 \log (\text{SbO}^+) [\text{V}]$



7 cu un potențial de descărcare $\varepsilon = 0,555 - 0,044 \text{ pH} + 0,015 \log (\text{HTeO}_2^+) [\text{V}]$



9 cu un potențial de descărcare $\varepsilon = 0,763 - 0,059 \text{ pH} + 0,0296 \log (\text{Zn}^{2+}) [\text{V}]$



11 cu un potențial de descărcare $\varepsilon = -0,136 - 0,059 \text{ pH} + 0,0125 \log (\text{Sn}^{2+}) [\text{V}]$

13 Deși potențialele de descărcare ale celor două metale din fiecare baie de depunere
sunt diferite, depunerea electrochimică simultană este posibilă prin utilizarea de agenți
complexanți ce deplasează potențialul de depunere spre valori mai negative, și prin folosirea
15 unor concentrații diferite ale cationilor metalelor în electrolit și ajustării valorii pH-ului.

17 În cadrul procesului de electrodepunere secvențială s-au utilizat două celule de
electroliză cu capacitatea de 600 cm³, având trei electrozi.

19 Electrocul de referință a fost constituit dintr-un electrod de calomel saturat (ECS), iar
drept contraelectrod (anod) a fost utilizată o folie de platină. Electrocul de lucru (catod) este
constituit din tablă de Cu de grosime 0,5-1,0 mm.

21 Cei trei electrozi au fost fixați într-un disc suport de material plastic (plexiglas) pentru
a fi mutați ușor din baia de depunere aliaj Sb-Te în baia de depunere aliaj Zn-Sn.

23 Procesul de electrodepunere și monitorizarea a variației tensiunii și curentului au fost
realizate cu un potențostat/galvanostat model Princeton Applied Research 263A, cu interfață
25 PC. Celulele de electroliză au fost încălzite electric pentru a menține temperatura
electrolitului la valorile dorite. Agitarea băilor de electrolit s-a realizat cu ajutorul unui agitator
27 magnetic.

Parametrii principali ai procesului de electrodepunere sunt:

29 - pentru filme de aliaj Sb-Te: compoziția electrolitului, tensiunea aplicată (0,2...0,5 V),
intensitatea curentului (5...20 mA), timpul de depunere (15...60 min);

31 - pentru filme de aliaj Zn-Sn: compoziția electrolitului, tensiunea aplicată (1,5...2,0 V),
intensitatea curentului (5...20 mA), timpul de depunere (15...60 min).

33 După depunerea unui strat, electrozii sunt spălați cu apă distilată pentru îndepărtarea
urmelor de electrolit și introduși în următoarea baie de depunere.

35 La finalul procesului electrochimic folia de Cu (catod) cu straturile secvențiale depuse
este spălată cu apă bidistilată pentru îndepărtarea urmelor de electrolit și uscată în curent
37 de Ar. Pentru îmbunătățirea aderenței, cristalinității și a compoziției chimice și structurale a
filmelor depuse electrochimic acestea sunt tratate termic la o temperatură de 430...400°C,
39 în atmosferă inertă (Ar purificat).

41 Comparativ cu metodele cunoscute de obținere a materialelor termoelectrice din
sistemul Sb-Te-Zn-Sn invenția prezintă următoarele avantaje:

43 - utilizează materii prime cu un cost mai scăzut, oxizi în cazul depunerii Sb-Te și
respectiv sulfați în cazul depunerii Zn-Sn, în loc de metale pure, scumpe și critice;

45 - procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse, cu consumuri scăzute
de materii prime și energie;

47 - nu sunt necesare echipamente complexe, scumpe, ce necesită vid înaintat;

49 - procedeul permite obținerea de materiale semiconductoare strat subțire cu
compoziție chimică variabilă, în funcție de parametrii electrochimici - compoziție electrolit,
tensiune de depunere, durată proces;

RO 133345 B1

- materialele termoelectrice obținute au o cristalinitate bună și o compoziție multifazică;	1
- filmele depuse electrochimic sunt omogene, compacte, au o aderență ridicată atât pe substratul de Cu, cât și inter-straturi și o grosime totală de 2...10 micrometri;	3
- număr limitat de straturi depuse secvențial (3...9), pentru diminuarea riscului de apariție a fazelor parazite ce pot influența negativ proprietățile termoelectrice ale materialului.	5
Celulele de electroliză utilizate pentru obținerea de materiale termoelectrice din sistemul Sb-Te-Zn-Sn prin depunerea electrochimică secvențială filme de Sb-Te, respectiv filme de Zn-Sn, constau din două cuve de capacitate 600 cm ³ , realizate din sticlă termorezistentă (1). Catodul (3) este constituit din tablă de Cu de dimensiuni 30 x 10 x 0,5 mm. Contactul electric dintre catod și sursa de curent s-a realizat prin intermediul unui conductor de Cu, de 3 mm diametru, de care la un capăt s-a fixat prin sudare o clemă electrică tip crocodil. Anodul (5) a fost realizat dintr-o foiță din platină cu dimensiuni de 30 x 30 x 0,2 mm; pentru realizarea contactului electric, de foiță s-a fixat prin sudare un conductor de Cu de 3 mm diametru. Drept electrod de referință (4) a fost utilizat un electrod de calomel saturat (ECS). Electrozii au fost montați într-un disc suport (2) realizat din material plastic (plexiglas) în care au fost realizate orificii pentru conductoarele de Cu ale anodului și catodului și pentru electrodul de ESC. Distanța dintre anod și catod poate fi variată în limitele 2-5 cm. Pentru încălzirea și agitarea electrolitului în timpul procesului s-a folosit un încălzitor-agitator magnetic (7) cu turație variabilă, cu agitator magnetic încastrat în teflon (6). Schița celulei de electroliză este prezentată în fig. 2. Schema modului de lucru în cazul electrodepunerii secvențiale este prezentată în fig. 3.	7
Pentru obținerea unor materiale termoelectrice de aliaj Sb-Te-Zn-Sn, cu o grosime de 2-10 μm, conform invenției, se efectuează operațiile descrise în continuare. Se prepară o cantitate de 500 cm ³ de electrolit cu următoarea compoziție (g/l): Sb ₂ O ₃ = 3, Te _d = 3, H ₂ SO ₄ = 100, agent de complexare: acid tartric = 75, valoarea pH = 1...2, pentru electrodepunerea de straturi Sb-Te. Se pregătește o cantitate de 500 cm ³ de electrolit cu următoarea compoziție (g/l): ZnSO ₄ = 40, SnSO ₄ = 4, H ₂ SO ₄ = 100, Al ₂ (SO ₄) ₃ = 10, agent de complexare: acid gluconic = 50, agent de luci: fenol = 2, valoarea pH = 1...2, pentru electrodepunerea de straturi Zn-Sn. Catodul celulei, este confecționat din foaie de tablă de Cu la dimensiunile de 30 x 10 mm; deoarece depunerea se va realiza doar pe o parte, cealaltă parte a catodului va fi izolată cu un strat de vopsea. Partea expusă, este șlefuită pe hârtie abrazivă cu granulație crescătoare, degresată cu acetonă, spălată cu apă distilată și uscată. Înainte de introducerea în prima baie de electrodepunere, catodul este activat prin cufundare pentru circa 1 min în soluție de HNO ₃ 50%v/v și spălat cu apă distilată. După introducerea electrozilor în prima baie de depunere (Sb-Te), se pornește procesul electrochimic, în regim potențiosstatic, cu următorii parametri: tensiunea: 0,5 V; distanța anod-catod: 2 cm; temperatura de lucru: 25°C; timp de depunere: 30 min. La finalul procesului de depunere a primului strat, se oprește tensiunea de alimentare și electrozii sunt scoși din baia de depunere, spălați cu apă distilată (în special catodul), pentru îndepărtarea urmelor de electrolit. Electrozii sunt introduși în baia de depunere Zn-Sn, se pornește procesul electrochimic, în regim potențiosstatic, cu următorii parametri: tensiunea: 1,8 V; distanța anod-catod: 2 cm; temperatura electrolitului: 40°C; timp de depunere: 30 min. La finalul procesului de depunere a celui de al doilea strat, se oprește tensiunea de alimentare, electrozii sunt scoși din baia de depunere și spălați cu apă distilată.	9

RO 133345 B1

1 Procesul poate continua cu depunerea de noi straturi, prin desfășurarea electro-
depunerii în baia 1, urmată de baia 2 etc. La finalul procesului, după depunerea numărului
3 dorit de straturi secvențiale, catodul este spălat cu apă distilată din abundență și uscat în
curent de argon. Stratul de vopsea aplicat este îndepărtat prin răzuire. Ulterior straturile
5 depuse sunt tratate termic, în vederea inițierii de reacții în fază solidă prin difuziune cu scopul
obținerii de faze cu proprietăți semiconductoare termoelectrice: Sb_2Te_3 , Zn_4Sb_3 , $ZnTe$ etc.
7 Operația de tratament termic va consta în menținerea foliei de cupru cu straturile depuse la
o temperatură de 350-400°C timp de 4 h în atmosferă de argon uscat și purificat. În final a
9 fost obținut un strat subțire de aliaj metalic din sistemul Sb-Te-Zn-Sn, cu caracteristici
chimico-structurale, electrice și termice corespunzătoare pentru utilizarea în aplicații
11 termoelectrice.

RO 133345 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor materiale cu proprietăți termoelectrice din sistemul Sb-Te-Zn-Sn, utilizând drept substrat un catod de cupru, anodul fiind constituit din platină și un electrod de referință de calomel saturat, **caracterizat prin aceea că**, materialul este obținut prin depunerea secvențială de straturi de aliaj Sb-Te, respectiv aliaj Zn-Sn, din băi de electrolit diferite, electrodepunerea fiind urmată de un tratament termic de omogenizare-difuzie în atmosferă de argon la o temperatură de 350-400°C timp de 30...120 min, numărul de straturi fiind cuprins între 3 și 9. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, electrodepunerea stratului de Sb-Te are loc prin co-depunere în soluții de electrolit cu următoarea compoziție exprimată în g/l: $Sb_2O_3 = 3...5$, $TeO_2 = 3...6$, $H_2SO_4 = 100$, agent de complexare: acid tartric = 75, cu o valoare de $pH = 1...2$, la o tensiune de 0,2...0,5 V, o densitate de curent catodică de 1...5 mA/cm² și o temperatură a electrolitului de 20...25°C. 3
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, electrodepunerea stratului de Zn-Sn are loc prin co-depunere în soluții de electrolit cu următoarea compoziție exprimată în g/l: $ZnSO_4 = 40...50$, $SnSO_4 = 2...10$, $H_2SO_4 = 100$, $Al_2(SO_4)_3 = 5...10$, agent de complexare: acid gluconic = 50...100, agent de luciuri: fenol = 1...3, la o valoare de $pH = 1...2$, o tensiune de 1,5...2,0 V, o densitate de curent catodică de 5...10 mA/cm² și o temperatură a electrolitului de 40...60°C. 5
- 7
- 9
- 11
- 13
- 15
- 17
- 19

(51) Int.Cl.

C25D 3/02 (2006.01);

C25D 5/10 (2006.01);

C25D 5/50 (2006.01)

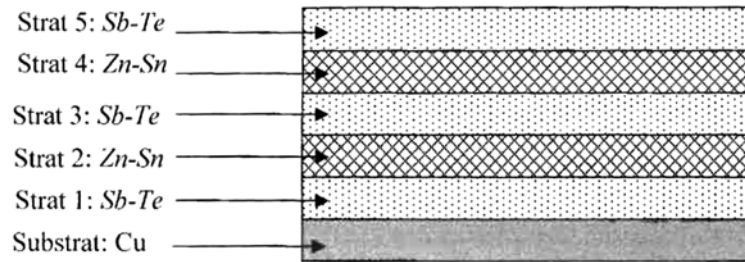


Fig. 1

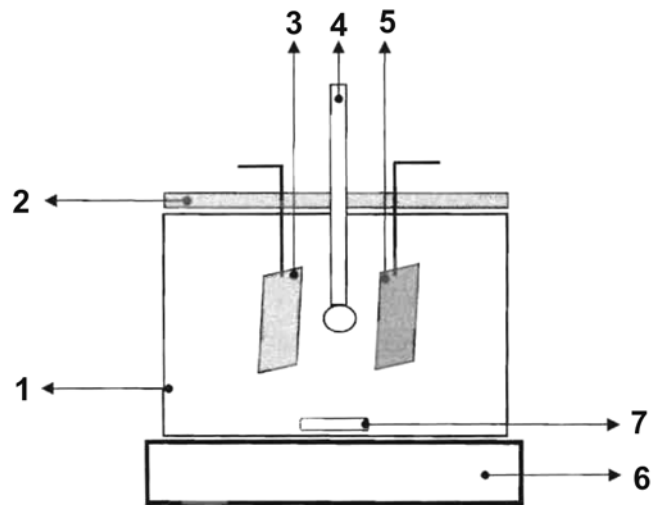


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C25D 3/02 (2006.01);

C25D 5/10 (2006.01);

C25D 5/50 (2006.01)

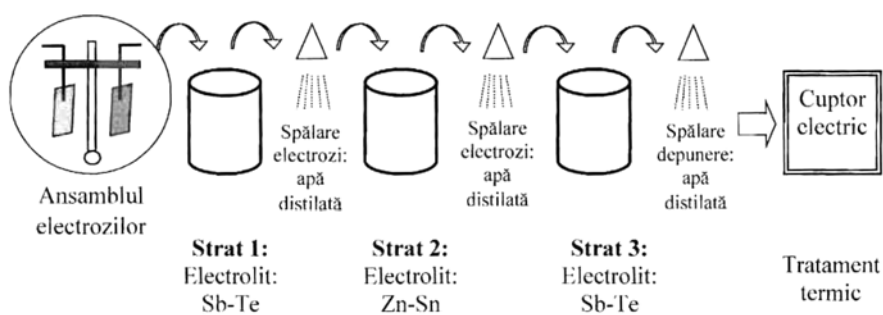


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 184/2023