



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
H01L 35/16 (2021.08); H01L 35/34 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021122793, 30.07.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.07.2021

Дата регистрации:  
27.01.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.07.2021

(45) Опубликовано: 27.01.2022 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.  
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой  
Т.М.

(72) Автор(ы):

Васильев Алексей Евгеньевич (RU),  
Иванов Олег Николаевич (RU),  
Япрынцев Максим Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: KR 101405318 B1, 13.06.2014. KR  
1020120105390 A, 25.09.2012. WO 2017095972  
A1, 08.06.2017. RU 2157020 C2, 27.09.2000.  
Ganesh Shridhar Hegde et al., Enhancement of  
thermoelectric performance of In doped  
Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> compounds, Physica B: Condensed  
Matter, 584, 1, 2020.

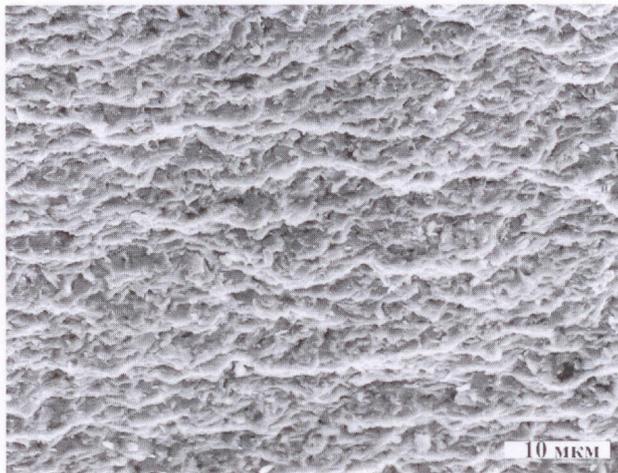
(54) Способ получения термоэлектрического материала на основе теллурида висмута

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полупроводникового низкотемпературного термоэлектрического материала электронного типа проводимости и может быть использовано при создании высокоэффективных термоэлектрических генераторных и охлаждающих модулей. Сущность: способ характеризуется тем, что легирование индием материала Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> осуществляют на стадии сольвотермально-микроволнового синтеза. Для этого смешивают раствор окиси висмута Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этиленгликоле, содержащем КОН в соотношении 1 г щелочи на 16 мл этиленгликоля, с раствором, полученным путем растворения оксида теллура и гидроселенита натрия в этиленгликоле, содержащем щелочь из расчета 1 г КОН на 80 мл этиленгликоля, при температуре раствора 80-

100°C. Затем в полученную смесь добавляют нитрат индия в стехиометрическом соотношении в соответствии с формулой Bi<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>, где x = 0,01, или 0,04, или 0,05, и выдерживают при температуре 90°C в течение 1 ч до получения прозрачного, желтоватого раствора, который затем подвергают сольвотермально-микроволновому синтезу в течение 5 мин при температуре 185°C. Остужают суспензию порошка Bi<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>, где x = 0,01, или 0,04, или 0,05, естественным образом до комнатной температуры. Затем порошок отделяют центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном. Высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа и компактируют в графитовой пресс-форме искровым плазменным спеканием при

температуре 400°C и давлении 40 МПа в течение 2 мин. 3 ил., 1 табл.



Фиг.3

R U 2 7 6 5 2 7 5 C 1

R U 2 7 6 5 2 7 5 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H01L 35/16 (2021.08); H01L 35/34 (2021.08)*

(21)(22) Application: **2021122793, 30.07.2021**

(24) Effective date for property rights:  
**30.07.2021**

Registration date:  
**27.01.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **30.07.2021**

(45) Date of publication: **27.01.2022** Bull. № 3

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.  
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Vasilev Aleksej Evgenevich (RU),  
Ivanov Oleg Nikolaevich (RU),  
Yapryntsev Maksim Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj  
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU  
"BelGU") (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING A THERMOELECTRIC MATERIAL BASED ON BISMUTH TELLURIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the technology for producing a semiconductor low-temperature thermoelectric material of the electronic type of conductivity and can be used in creating highly efficient thermoelectric generator and cooling modules. Substance: the method is characterised by the fact that a  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  material is doped with indium at the stage of solvothermal microwave synthesis. For this purpose, a solution of bismuth oxide  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in ethylene glycol containing KOH in the ratio of 1 g of alkali per 16 ml of ethylene glycol is mixed with a solution produced by dissolving tellurium oxide and sodium hydroselenite in ethylene glycol, containing alkali as calculated for 1 g KOH per 80 ml of ethylene glycol at the temperature of the solution of 80 to 100 C. Then indium nitrate is added to the resulting mixture in a

stoichiometric ratio in accordance with the formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , wherein  $x = 0.01$ , or  $0.04$ , or  $0.05$ , and sustained at the temperature of  $90^\circ\text{C}$  for 1 h until a clear yellowish solution is obtained, subsequently subjected to solvothermal microwave synthesis for 5 min at a temperature of  $185^\circ\text{C}$ . The  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  powder suspension, wherein  $x = 0.01$ , or  $0.04$ , or  $0.05$ , is cooled naturally to room temperature. Then the powder is separated by centrifugation, washed 3 times with isopropyl alcohol, 1 time with acetone. Dried in a vacuum drying cabinet at a temperature of  $100^\circ\text{C}$  for an hour and compacted in a graphite mould by spark plasma sintering at a temperature of  $400^\circ\text{C}$  and a pressure of 40 MPa for 2 min.

EFFECT: production of a semiconductor low-temperature thermoelectric material suitable for use in thermoelectric generator and cooling modules.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl



Фиг.3

RU 2765275 C1

RU 2765275 C1

Изобретение относится к технологии получения полупроводникового низкотемпературного термоэлектрического материала электронного типа проводимости и может быть использовано при создании высокоэффективных термоэлектрических генераторных и охлаждающих модулей.

5 Термоэлектрические материалы осуществляют прямое преобразование тепловой энергии в электрическую энергию. Эффективность такого преобразования характеризуется термоэлектрической добротностью, которая является безразмерной величиной и определяется как  $ZT = (S^2/\rho k)T$ , где  $T$ ,  $S$ ,  $\rho$  и  $k$  есть абсолютная температура, коэффициент Зеебека, удельное электрическое сопротивление и полная  
10 теплопроводность, включающая вклад кристаллической решетки и вклад свободных носителей заряда, соответственно. Оптимальное сочетание этих величин достигается в полупроводниковых материалах. В настоящее время теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сплавы, основанные на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , являются лучшими полупроводниковыми материалами  
15 для низкотемпературных термоэлектрических применений. К сожалению, термоэлектрическая добротность этих материалов очень мала ( $ZT \approx 1$ ), что препятствует их широкому применению. Легирование различными элементами является одним из самых эффективных и часто используемых способов для улучшения термоэлектрической эффективности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1-6]. [1] X.K. Duan, K.G. Hu, D.H. Ma, W.N. Zhang, Y.Z. Jiang, S.C.  
20 Guo, Rare Met. 34 (2015) 770-775.[2] P. Srivastava, K. Singh, Mater. Let. 136 (2014) 337-340. [3] B. Jarivala, D. Shah, N.M. Ravindra, J. Electro. Mater. 44 (2015) 1509-1516. [4] Y. Pan, T.R. Wei, C.F. Wu, J.F. Li, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 10583-10589.[5] L. Hu, T. Zhu, X. Liu, X. Zhao, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 5211-5218.[6] J. Suh, K. M. Yu, D. Fu, X. Liu, F. Yang, J. Fan, D. J. Smith, Y.H. Zhang, J.K. Furdyna, C. Dames, W. Walukiewicz, J. Wu, Adv. Mater. 27  
25 (2015) 3681-3686.

Во многих случаях именно легирование позволяет достигнуть оптимального сочетания  $S$ ,  $\rho$  и  $k$  и, таким образом, максимизировать величину  $ZT$ . Механизмы такой оптимизации реализуются через увеличение электропроводности в случае использования электрически активной донорной или акцепторной примеси, увеличение коэффициента  
30 Зеебека через увеличение фактора рассеяния или эффективной массы плотности состояния, уменьшение теплопроводности через создание дефектной структуры, а также из-за различия в атомных массах примесных атомов и атомов основного вещества.

Одним из эффективных допантов в структуре теллурида висмута является индий In, являющийся эффективной донорной добавкой для теллурида висмута электронного  
35 типа проводимости.

Среди методов получения порошковых термоэлектрических материалов можно выделить два направления:

1) Получение порошкообразных материалов методами мягкой химии путем химического восстановления из раствора солей прекурсоров или сольвотермально /  
40 сольвотермально-микроволновым синтезом;

2) Получение порошкообразных материалов методом твердофазных реакций: механохимический синтез или сплавление элементарных веществ в вакуумированной кварцевой ампуле.

Среди наиболее зарекомендовавших себя методов компактирования  
45 термоэлектрических материалов, полученным по указанным выше способам, известны: горячая экструзия, горячее прессование, искровое плазменное спекание.

Сольвотермально-микроволновой синтез известен в литературе как перспективный метод быстрого получения теллуридов различных металлов [O. Palchik, R. Kerner, A.

Gedanken, V. Palchik, M.A. Slifkin, A.M. Weiss A general method for preparing tellurides: synthesis of PbTe, Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Cu<sub>7</sub>Te<sub>5</sub> from solutions under microwave radiation // Glass Physics and Chemistry – 2005 – Vol. 31, N 1. – P – 80-85. Использование микроволнового воздействия позволяет значительно сократить время синтеза порошка до ~5-15 мин, по сравнению с аналогичными сольвотермальными процессами и процессами протекающими без создания давления.

Известен метод сольвотермального синтеза порошка на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированного лутецием и селеном, с последующим компактированием искровым плазменным спеканием [Ruijuan Cao, Hongzhang Song, Wenxian Gao, Erying Li, Xinjian Li, Xing Hu Thermoelectric properties of Lu-doped n-type Lu<sub>x</sub>Bi<sub>2-x</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> alloys // – 2017 – Vol. 727 – P. 326-331]. Такие технологические операции по словам исследователей позволяют получить материал с высоким коэффициентом термоэлектрической добротности ZT~1,37. Однако, в данной статье приведены измерения без учета возможной анизотропии данного материала, так как известно, что материалы на основе теллурида висмута склонны к текстурированию. Также в данной статье авторы используют в качестве восстанавливающего агента боргидрид натрия, который разлагается с выделением водорода, являющегося агрессивным восстановителем и также может привести к неконтролируемому загрязнению материала бором.

Известны материалы на основе поликристаллического теллурида висмута, легированные индием, полученные методом одновременного воздействия высокого давления и высокой температуры [Xin Guo, Jieming Qin, Xiaoling Lv, Le Deng, Xiaopeng Jia, Hogan Ma, Hongsheng Jia. Effect of doped indium into Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> matrix on the microstructure and thermoelectric transport properties // RSC Advances – 2016 – Vol. 6. – P – 60736-60740.]. Предварительно составленная шихта заданного состава, одновременно синтезируется и компактируется при температуре 900 К и давлении 2 ГПа в графитовой прессформе. Такой способ позволяет достичь термоэлектрической эффективности ZT=0,65 при 385 К

Недостатком данного способа является отклонение от стехиометрического состава в процессе гомогенизации шихты механическим способом, т.к. авторы указывают на наличие примесной фазы теллурида индия, а также использование дорогостоящего сложного оборудования для создания объемного материала.

В научной статье [Xiangyun Bai, Muwei Ji, Meng Xu, Ning Su, Jiatao Zhang, Jin Wang, Caizhen Zhu, Youwei Yao and Bo Li. Synthesis of M-doped (M = Ag, Cu, In) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates via a solvothermal method and cation exchange reaction // Inorg. Chem. Front. – 2019 – Vol. 6. – P – 1097-1102] описан способ легирования теллурида висмута индием в ходе катионообменного процесса. Данный способ предполагает сольвотермальный метод синтеза порошка теллурида висмута и в дальнейшем проведение реакции катионного обмена с целью легирования предварительно полученной матрицы. Плюсом данного метода является возможность получать качественные порошкообразные материалы на основе теллурида легированные необходимыми добавками. Среди недостатков необходимо отметить наличие дорогих растворителей для осуществления процесса катионного обмена: додекантиол, олеиламин, октадецен, вероятная сложность процесса масштабирования и отсутствие данных по термоэлектрической эффективности объемных материалов из порошков, полученных данным методом.

Известен способ получения соединения на основе теллурида висмута (Bi<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>, где x = 0 или 0,02 или 0,04, описанный в научной статье [Ganesh Shridhar Hegde,

A.N.Prabhu, Ashok Rao, D.Babu Enhancement of thermoelectric performance of In doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  compounds Physica B: Condensed Matter, 584, 1, 412087 (2020)]. Способ получения этого соединения осуществляют через синтез материала твердофазным методом из компактированной шихты в кварцевой вакуумированной трубке при  $420^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, затем измельчают материал, осуществляют холодное компактирование и отжиг при  $200^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 12 часов.

Недостатком данного способа является риск отклонения состава от стехиометрии за счет механического перемешивания в ходе гомогенизации шихты, низкая механическая прочность вследствие низкой плотности материала.

Техническая задача изобретения расширение арсенала способов получения термоэлектрических материалов с повышенной термоэлектрической добротностью на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ .

Техническим результатом изобретения создание способа получения материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , где  $x$  равно 0,01 или 0,04 или 0,05, с повышенной на 5-10% термоэлектрической добротностью по сравнению с твердым раствором  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , а также небольшое время синтеза как на этапе получения порошка, так и на этапе компактирования объемной заготовки.

Технический результат достигается тем, что легирование индием осуществляется в процессе сольвотермального-микроволнового синтеза порошка  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  где  $x$  равно 0,01 или 0,04 или 0,05, далее частицы полученного порошка в виде тонких гексагональных пластинок (Фиг.1) компактируют в течении 5 минут искровым плазменным спеканием, что позволяет частично восстановить анизотропию свойств монокристаллических материалов на основе теллурида висмута. Небольшое время процесса компактирования в ходе искрового плазменного спекания ограничивает рост зерна, что способствует сохранению микроструктуры исходного порошка и позволяет эффективнее рассеивать фононы, что обеспечивает относительно низкую теплопроводность изготавливаемого материала, а следовательно, повышает термоэлектрическую добротность полученного материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , где  $x$  равно 0,01 или 0,04 или 0,05.

Данное изобретение характеризуется следующими фигурами.

Фигура 1 – Изображение частиц-пластинок порошка  $\text{Bi}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , синтезированного по примеру 2, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп Jeol 2100). Видно, что синтезированный порошок состоит из гексагональных пластинок со средним размером ~400 нм.

Фигура 2 – Рентгеновская дифрактограмма синтезированного порошка  $\text{Bi}_{1.96}\text{In}_{0.04}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  по примеру 3, выполненная с помощью дифрактометра Ultima IV Rigaku. Согласно данным рентгенофазового анализа, все порошки состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , где  $x$  равно 0,01-0,05, были однофазными и имели ромбоэдрическую кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$ ).

Фигура 3 – РЭМ изображение скола образца готового материала  $\text{Bi}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , полученного по примеру 1, снятое с плоскости ориентированной параллельно оси прессования, типичное для всех объемных образцов состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , где  $x$  равно 0,01-0,05, компактированных искровым плазменным спеканием.

Совокупность признаков получения материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , где  $x$  равно 0,01 или 0,04 или 0,05 в заявленном способе не известна из уровня техники, следовательно

он соответствует условию новизна. Соответствие условию изобретательский уровень подтверждается тем, что из уровня техники не известно влияние признаков способа на полученный технический результат. Промышленная применимость подтверждается приведенными ниже примерами.

5 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,01 или 0,04 или 0,05, осуществляют следующим образом.

К окиси висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приливают этиленгликоль, содержащий КОН в соотношении 1 г щелочи на 16 мл этиленгликоля. Данную суспензию при постоянном перемешивании магнитной мешалкой нагревают до температуры  $110^\circ\text{C}$  до полного растворения окиси висмута и выключают нагрев. Затем полученный раствор  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  соединяют с раствором, полученным путем растворения оксида теллура и гидроселенита натрия в этиленгликоле, содержащем щелочь из расчета 1 г КОН на 80 мл этиленгликоля при температуре раствора  $80\text{-}100^\circ\text{C}$ , во избежание восстановления элементарного теллура и селена, и постоянном перемешивании магнитной мешалкой до полного растворения. В смесь растворов добавляют нитрат индия в стехиометрическом соотношении в соответствии с формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x = 0,01$  или  $0,04$  или  $0,05$ , и выдерживают при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 часа до получения прозрачного, желтоватого раствора.

10 Порошок  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно  $x = 0,01$  или  $0,04$  или  $0,05$ , получают сольвоотермальным-микроволновым синтезом в лабораторной микроволновой системе MARS-6, где в течение 30 секунд смесь растворов нагревают до температуры  $185^\circ\text{C}$  и выдерживают при данной температуре 5 мин. По окончании процесса, автоклавы остужают естественным образом до комнатной температуры. В результате синтеза образуется суспензия порошка  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Порошок отделяют

15 центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение часа.

Далее порошок компактируют в графитовой пресс-форме искровым плазменным спеканием при температуре  $400^\circ\text{C}$  и давлении 40 МПа в течение 2 минут.

20 В результате получают материал  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x = 0,01$  или  $0,04$  или  $0,05$ , плотностью примерно  $7,2 \text{ г/см}^3$ , обладающий улучшенными термоэлектрическими свойствами, а следовательно и повышенной термоэлектрической добротностью.

Примеры осуществления изобретения.

Пример 1

35 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,05, из расчета на 30 гр готового материала.

В химический термостойкий стакан объемом 1 литр, загружают 17,4423 г.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , к нему приливают 400 мл этиленгликоля с предварительно растворенным КОН в количестве 25 г. Данную суспензию при постоянном перемешивании магнитной мешалкой нагревают до температуры  $110^\circ\text{C}$  до полного растворения окиси висмута и выключают нагрев. В другом химическом стакане растворяют 16,5428 г оксида теллура и 1,7390 г гидроселенита натрия в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и при температуре раствора  $80^\circ\text{C}$ , во избежание восстановления элементарного теллура и селена. Далее два полученных раствора сливают, добавляют 0,5777 г нитрата индия из расчета на безводный нитрат и выдерживают при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 часа до получения прозрачного, желтоватого раствора.

Полученный раствор переливают в тефлоновые автоклавные стаканы лабораторной

микроволновой системы MARS-6 и в течение 30 секунд нагревают до температуры 185°C. Время выдержки при данной температуре 5 мин. По окончании процесса, автоклавы остужают естественным образом до комнатной температуры. В результате синтеза образуется суспензия порошка  $\text{Bi}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Порошок отделяют

5 центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа.

Далее порошок  $\text{Bi}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  загружают в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 20 мм и компактируют искровым плазменным спеканием при

10 температуре 400°C и давлении 40 МПа в течение 2 минут.

#### Пример 2

Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,05, из расчета на 30 гр готового материала.

15 Способ осуществляют как описано в примере 1, но для приготовления второго раствора 16,5428 г оксида теллура и 1,7390 г гидроселенита натрия после добавления в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, растворяют при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре раствора 100°C.

#### Пример 3

20 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,04, из расчета на 30 гр готового материала.

В химический термостойкий стакан объемом 1 литр, загружают 17,5107 г.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , к нему приливают 400 мл этиленгликоля с предварительно растворенным КОН в количестве 25 г. Данную суспензию при постоянном перемешивании магнитной мешалкой нагревают до температуры 110°C до полного растворения окиси висмута и

25 выключают нагрев. В другом химическом стакане растворяют 16,5229 г оксида теллура и 1,7369 г гидроселенита натрия в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и при температуре раствора 80°C, во избежание восстановления элементарного теллура и селена. Далее 2 полученных раствора сливают, добавляют 0,4614 г нитрата индия из расчета на

30 безводный нитрат и выдерживают при температуре 90°C 1 час до получения прозрачного, желтоватого раствора.

Полученный раствор переливают в тефлоновые автоклавные стаканы лабораторной

35 микроволновой системы MARS-6 и в течение 30 секунд нагревают до температуры 185°C. Время выдержки при данной температуре 5 мин. По окончании процесса, автоклавы остужают естественным образом до комнатной температуры. В результате синтеза образуется суспензия порошка  $\text{Bi}_{1,96}\text{In}_{0,04}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Порошок отделяют центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа.

40 Далее порошок  $\text{Bi}_{1,96}\text{In}_{0,04}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  загружают в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 20 мм и компактируют искровым плазменным спеканием при температуре 400°C и давлении 40 МПа в течение 2 минут.

#### Пример 4

45 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,04, из расчета на 30 гр готового материала.

Способ осуществляют как описано в примере 4, но 16,5229 г оксида теллура и 1,7369 г гидроселенита натрия в этиленгликоле, содержащем 5 г. калийной щелочи после добавления в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, растворяют

при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре раствора 100°C

#### Пример 5

Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,03, из расчета на 30 гр готового материала.

5 В химический термостойкий стакан объемом 1 литр, загружают 17,5788 г.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , к нему приливают 400 мл этиленгликоля с предварительно растворенным КОН в количестве 25 г. Данную суспензию при постоянном перемешивании магнитной мешалкой нагревают до температуры 110°C до полного растворения окиси висмута и выключают нагрев. В другом химическом стакане растворяют 16,5031 г оксида теллура и 1,7348 г гидроселенита натрия в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и при температуре раствора 80°C, во избежание восстановления элементарного теллура и селена. Далее 2 полученных раствора сливают, добавляют 0,3456 г нитрата индия из расчета на безводный нитрат и выдерживают при температуре 90°C 1 час до получения

10

15 прозрачного, желтоватого раствора.

Полученный раствор переливают в тефлоновые автоклавные стаканы лабораторной микроволновой системы MARS-6 и в течение 30 секунд нагревают до температуры 185°C. Время выдержки при данной температуре 5 мин. По окончании процесса, автоклавы остужают естественным образом до комнатной температуры. В результате

20

25 синтеза образуется суспензия порошка  $\text{Bi}_{1,97}\text{In}_{0,03}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Порошок отделяют центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа.

Далее порошок  $\text{Bi}_{1,97}\text{In}_{0,03}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  загружают в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 20 мм и компактируют искровым плазменным спеканием при

25

температуре 400°C и давлении 40 МПа в течение 2 минут.

#### Пример 6

Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,03, из расчета на 30 гр готового материала.

30 Способ осуществляют как описано в примере 5, но для приготовления второго раствора 16,5031 г оксида теллура и 1,7348 г гидроселенита натрия после добавления в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, растворяют при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре раствора 100°C.

#### Пример 7

35 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,02, из расчета на 30 гр готового материала.

В химический термостойкий стакан объемом 1 литр, загружают 17,6469 г.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , к нему приливают 400 мл этиленгликоля с предварительно растворенным КОН в количестве 25 г. Данную суспензию при постоянном перемешивании магнитной мешалкой нагревают до температуры 110°C до полного растворения окиси висмута и выключают нагрев. В другом химическом стакане растворяют 16,4833 г оксида теллура и 1,7328 г гидроселенита натрия в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и при температуре раствора 80°C, во избежание восстановления элементарного теллура и селена. Далее

40

45 2 полученных раствора сливают, добавляют 0,2302 г нитрата индия из расчета на безводный нитрат и выдерживают при температуре 90°C 1 час до получения прозрачного, желтоватого раствора.

Полученный раствор переливают в тефлоновые автоклавные стаканы лабораторной

микроволновой системы MARS-6 и в течение 30 секунд нагревают до температуры 185°C. Время выдержки при данной температуре 5 мин. По окончании процесса, автоклавы остужают естественным образом до комнатной температуры. В результате синтеза образуется суспензия порошка  $\text{Bi}_{1,98}\text{In}_{0,02}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Порошок отделяют

5 центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа.

Далее порошок  $\text{Bi}_{1,98}\text{In}_{0,02}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  загружают в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 20 мм и компактируют искровым плазменным спеканием при

10 температуре 400°C и давлении 40 МПа в течение 2 минут.

#### Пример 8

Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,02, из расчета на 30 гр готового материала.

15 Способ осуществляют как описано в примере 7, но для приготовления второго раствора 16,4833 г оксида теллура и 1,7328 г гидроселенита натрия после добавления в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, растворяют при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре раствора 100°C.

#### Пример 9

20 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,01, из расчета на 30 гр готового материала.

В химический термостойкий стакан объемом 1 литр, загружают 17,7147 г  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , к нему приливают 400 мл этиленгликоля с предварительно растворенным КОН в количестве 25 г. Данную суспензию при постоянном перемешивании магнитной мешалкой нагревают до температуры 110°C до полного растворения окиси висмута и

25 выключают нагрев. В другом химическом стакане растворяют 16,4635 г оксида теллура и 1,7307 г гидроселенита натрия в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и при температуре раствора 80°C, во избежание восстановления элементарного теллура и селена. Далее два полученных раствора сливают, добавляют 0,1149 г нитрата индия из расчета на

30 безводный нитрат и выдерживают при температуре 90°C 1 час до получения прозрачного, желтоватого раствора.

Полученный раствор переливают в тефлоновые автоклавные стаканы лабораторной микроволновой системы MARS-6 и в течение 30 секунд нагревают до температуры 185°C. Время выдержки при данной температуре 5 мин. По окончании процесса,

35 автоклавы остужают естественным образом до комнатной температуры. В результате синтеза образуется суспензия порошка  $\text{Bi}_{1,99}\text{In}_{0,01}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Порошок отделяют центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа.

40 Далее порошок  $\text{Bi}_{1,99}\text{In}_{0,01}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  загружают в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 20 мм и компактируют искровым плазменным спеканием при температуре 400°C и давлении 40 МПа в течение 2 минут.

#### Пример 10

45 Получение материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,01, из расчета на 30 гр готового материала.

Способ осуществляют как описано в примере 9, но для приготовления второго раствора 16,4635 г оксида теллура и 1,7307 г гидроселенита натрия после добавления в 400 мл этиленгликоля, содержащем 5 г калийной щелочи, растворяют при постоянном

перемешивании магнитной мешалкой при температуре раствора 100°C.

Пример 11.

Исследование полученных по примерам 1-10 образцов материала  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,01-0,05.

5 Из образцов, полученных по примерам 1-10, вырезают заготовки в виде диска диаметром 10 мм и параллелепипеда с основанием 5\*5 мм и высотой 10 мм для измерения термоэлектрических свойств в интервале 300-530 К.

10 Коэффициент термо-э.д.с и удельное электрическое сопротивление  $\rho$  измеряли в среде гелия низкого давления с помощью оборудования ZEM-3 для измерения термоэлектрических характеристик (компания изготовитель ULVAC).

Удельную теплоемкость и температуропроводность измеряли в вакууме методом лазерной

вспышки на установке TC-1200 (компания изготовитель ULVAC).

15 Теплопроводность  $k$  рассчитывали по формуле  $k = \alpha * C_p * d$ , где  $d$  – плотность образца,  $C_p$  – удельная теплоемкость,  $\alpha$  – температуропроводность.

Измерение плотности образцов, полученных по примерам 1-10 проводили методом гидростатического взвешивания. В среднем, плотность образцов была на уровне 7,2 г/см<sup>3</sup>.

20 В таблице 1 представлены основные термоэлектрические свойства  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  где  $x=0,01-0,05$ .

Таблица 1.

Основные термоэлектрические свойства  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  где  $x=0,01-0,05$

25

30

35

40

45

При- мер	Образец	Коэффициент термо-э. д. с (мкВ·К), при 450К	Удельное электрическое сопротивление $\rho$ (мкОм·м), при 450К	Теплопро- водность (Вт/м·К), при 450К	ZT (термоэлектри- ческая добротность), при 450К
Мате- риал сравне- ния	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-163	15,8	1,18	0,68
1	$\text{Bi}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-156	11,9	1,20	0,75
2	$\text{Bi}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-156	11,9	1,20	0,75
3	$\text{Bi}_{1,96}\text{In}_{0,04}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-138	9,7	1,21	0,72
4	$\text{Bi}_{1,96}\text{In}_{0,04}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-138	9,7	1,21	0,72
5	$\text{Bi}_{1,97}\text{In}_{0,03}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-138	10,6	1,27	0,63
6	$\text{Bi}_{1,97}\text{In}_{0,03}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-138	10,6	1,27	0,63
7	$\text{Bi}_{1,98}\text{In}_{0,02}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-139	9,5	1,29	0,69
8	$\text{Bi}_{1,98}\text{In}_{0,02}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-139	9,5	1,29	0,69
9	$\text{Bi}_{1,99}\text{In}_{0,01}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-167	16,6	1,01	0,74
10	$\text{Bi}_{1,99}\text{In}_{0,01}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	-167	16,6	1,01	0,74

Как видно из таблицы 1, наилучшую термоэлектрическую добротность показали образцы по примерам 1 и 2, где  $x$  равно 0,05. А также по примерам 9 и 10, где  $x$  равно 0,01. В этих примерах значение термоэлектрической добротности по сравнению с нелегированным материалом  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  примерно на 10% выше. А также образцы по примерам 3 и 4, где  $x$  равно 0,04, значение термоэлектрической добротности у которых по сравнению с нелегированным материалом выше примерно на 5 %.

Таким образом, поставленная задача по расширению арсенала способов синтеза термоэлектрических материалов с повышенной термоэлектрической добротностью на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  решена.

Заявленный способ позволяет получать материал  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x$  равно 0,01 или 0,04 или 0,05, с более высокой термоэлектрической добротностью по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  на 5-10%. Преимуществом данного способа является короткое время процесса, как на этапе синтеза порошка, так и на этапе компактирования объемной заготовки.

#### (57) Формула изобретения

Способ получения термоэлектрического материала на основе теллурида висмута формулы  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x = 0,01$ , или 0,04, или 0,05, характеризующийся тем, что

легирование индием материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  осуществляют на стадии сольвотермально-микроволнового синтеза, для чего готовят первый раствор путем растворения окиси висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в этиленгликоле, содержащем КОН в соотношении 1 г щелочи на 16 мл этиленгликоля, при температуре  $110^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании магнитной мешалкой до полного растворения окиси висмута; затем полученный раствор  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  соединяют со вторым раствором, полученным путем растворения оксида теллура и гидроселенита натрия в этиленгликоле, содержащем щелочь из расчета 1 г КОН на 80 мл этиленгликоля, при температуре раствора  $80\text{-}100^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании магнитной мешалкой до полного растворения; затем соединяют первый и второй растворы и в полученную смесь добавляют нитрат индия в стехиометрическом соотношении в соответствии с формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x = 0,01$ , или  $0,04$ , или  $0,05$ , выдерживают при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч до получения прозрачного, желтоватого раствора, который затем подвергают сольвотермально-микроволновому синтезу в течение 5 мин при температуре  $185^\circ\text{C}$ , после чего остужают естественным образом до комнатной температуры с получением суспензии порошка  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , где  $x = 0,01$ , или  $0,04$ , или  $0,05$ ; порошок отделяют центрифугированием, промывают 3 раза изопропиловым спиртом, 1 раз ацетоном, высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение часа и компактируют в графитовой пресс-форме искровым плазменным спеканием при температуре  $400^\circ\text{C}$  и давлении 40 МПа в течение 2 мин.

25

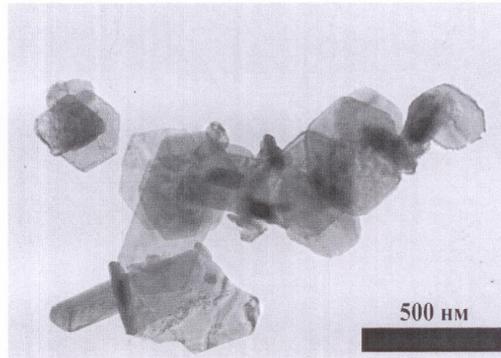
30

35

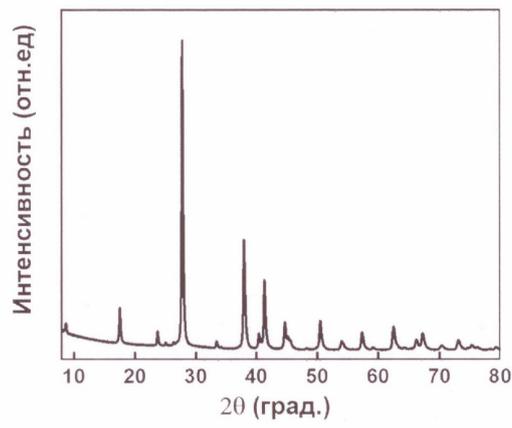
40

45

1

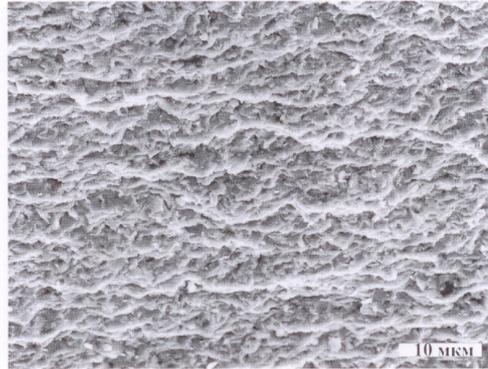


Фиг.1



Фиг.2

2



Фиг.3