



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00906

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

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

(71) Solicitant:  
• 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

(54) ALIAJE Sb-Te-Zn-Sn CU PROPRIETĂȚI TERMOELECTRICE  
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor aliaje Sb-Te-Zn-Sn cu proprietăți termoelectrice utilizând depunerea electrochimică secvențială a unor straturi de filme Sb-Te/Zn-Sn/Sb-Te pe substrat de Cu, aliajele fiind folosite la fabricarea generatorelor termoelectrice. Procedeu conform invenției constă în depunerea secvențială de straturi de aliaj Sb-Te respectiv Zn-Sn, din băi cu electrolit diferite, utilizând drept catod un substrat de Cu, iar ca anod Pt și un electrod de referință de calomel saturat, electrodepunerea fiind urmată de un tratament termic de omogenizare - difuzie în atmosferă de Ar la o temperatură de 350...400°C timp de 30...120 min, numărul de straturi fiind cuprins între 3 și 9, electrodepunerea straturilor având loc după cum urmează:

a. electrodepunerea stratului de Sb-Te are loc prin co-depunere în soluții de electrolit cu următoarea compoziție: 3...5 g/l  $Sb_2O_3$ , 3...6 g/l  $TeO_2$ , 100 g/l  $H_2SO_4$ , 75 g/l acid tartric ca agent de complexare, valoarea pH = 1...2, tensiunea cuprinsă între 0,2...0,5 V și o densitate de curent catodică de 1...5 mA/cm<sup>2</sup> la o temperatură a electrolitului de 20...25°C, și

b. electrodepunerea stratului de Zn-Sn are loc prin co-depunere în soluții de electrolit având următoarea compoziție: 40...50 g/l  $ZnSO_4$ , 2...10 g/l  $SnSO_4$ , 100 g/l  $H_2SO_4$ , 5...10 g/l  $Al_2(SO_4)_3$ , 50...100 g/l acid gluconic ca agent de complexare, 1...3 g/l fenol ca agent de luciu, valoarea pH = 1...2, tensiunea de 1,5...2,0 V, densitatea de curent catodică fiind cuprinsă între 5...10 mA/cm<sup>2</sup> și temperatura electrolitului de 40...60°C.

Revendicări: 3  
Figuri: 3

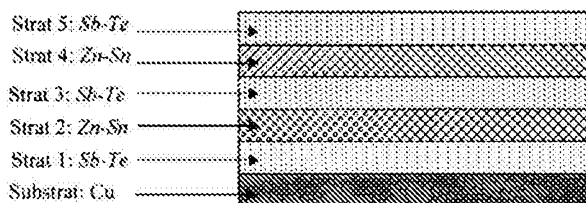


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## ALIAJE Sb-Te-Zn-Sn CU PROPRIETĂȚI TERMOELECTRICE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

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

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

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

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

Printre materialele cu proprietăți semiconductoare, cele mai folosite la fabricarea generatoarelor termoelectrice, pentru aplicații la temperaturi de lucru scăzute, max.  $150^\circ\text{C}$  sunt telururile de Pb, Bi, Sb: PbTe,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

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

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

În urma alierii telururilor cu alte elemente sau compuși au apărut o serie de noi materiale semiconductoare, cum ar fi cele din sistemele: Sb-Te-Pb-Ag, Sb-Te-Ag-Pb-Sn, Sb-Te-Ag-Ge, Sb-Te-Pb-Na, Pb-Te-S(Sb), Zn-Sb, etc. cu proprietăți termoelectrice îmbunătățite:

//

factor de merit ridicat ( $ZT = 1...1,8$ ), temperaturi de lucru de până la  $300^{\circ}\text{C}$ , stabilitate chimică și mecanică.

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

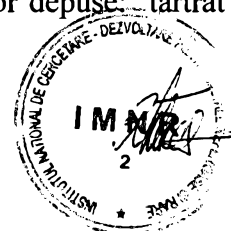
Procedeele cunoscute pentru obținerea materialelor termoelectrice menționate sunt: metalurgia pulberilor (alierea mecanică), alierea directă prin topire în atmosferă controlată (gaz inert), depunere fizică din stare de vapori, depunere chimică din stare de vapori, etc. Aceste procedee necesită utilizarea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

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor materiale termoelectrice din sistemul Sb-Te-Zn-Sn prin electrodepunere secvențială de straturi de aliaj Sb-Te și, respectiv, aliaj Zn-Sn, cu un număr de straturi de la 2 la 5, urmată de un tratament termic de omogenizare-difuzie. Se obțin materiale termoelectrice cu o compoziție (%gr.) Sb=20...30, Te=35...45, Zn=15...25, Sn=0,5...5 și cu proprietăți termoelectrice cum ar fi o valoare a 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  $25^{\circ}\text{C}$ .

Această compoziție se obține prin controlul parametrilor tehnologici ai proceselor de electrodepunere și a compoziției electrolitului.

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:  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{ZnTe}$ , etc.

Conform brevetului **EP 2982779 A2** este cunoscută o metodă de obținere prin depunere electrochimică a materialelor semiconductoare, în particular compuși antimoniați, arseniați, seleniați și telurați, 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 tricarbolic și/sau acid aminocarbolic. Prin metoda prezentată s-au depus electrochimic compuși semiconductori pentru aplicații termoelectrice și fotoelectrice:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Te})_2$ ,  $\text{CuInSe}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{Se},\text{Te})_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{CoAs}$ . 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, telură de potasiu, clorură de bismut împreună cu agent de complexare DTPA.

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.

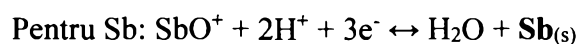
Este cunoscută din articolul **"Tin-zinc electrodeposition from sulphate-gluconate baths"**, autori **E.Guaus, J.Torrent-Burgués, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 549, (2003), pp. 25-36** o metodă de depunere electrochimică de filme Sn-Zn din băi acide de sulfați cu agent de complexare acid gluconic. Funcție de raportul Sn/Zn respectiv gluconat/(Sn+Zn) din baie s-au obținut depozite cu concentrații de Zn de până la 30% gr.

Procedeul propus 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 potentiostatic, 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.

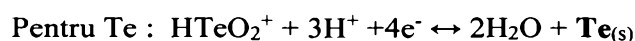
Drept electrolit se utilizează o soluție apoasă acidă de oxid de Sb și oxid de Te, respectiv o soluție apoasă acidă de sulfat de zinc și sulfat de Sn.

Figura 1 ilustrează depunerile secvențiale Sb-Te / Zn-Sn obținute, cu un număr de 5 straturi, cu grosime totală de 2...10 micrometri și compoziție chimică (%gr.) Sb=20...30, Te=35...45, Zn=15...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.

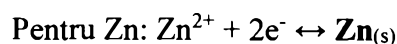
Procedeul conform invenției are ca fundament procesele electrochimice de reducere a speciilor active din soluție a metalelor ce alcătuiesc filmele subțiri depuse, procese exprimate prin reacții caracteristice care sunt prezentate în continuare:



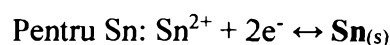
cu un potențial de descărcare  $\varepsilon = 0,212 - 0,039 \text{ pH} + 0,0197 \log (\text{SbO}^+) [\text{V}]$



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



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



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

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 unor concentrații diferite ale cationilor metalelor în electrolit și ajustării valorii pH-ului.

În cadrul procesului de electrodepunere secvențială s-au utilizat două celule de electroliză cu capacitatea de  $600 \text{ cm}^3$ , având trei electrozi.

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

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.

Procesul de electrodepunere și monitorizarea a variației tensiunii și curentului au fost realizate cu un potentiostat/galvanostat model Princeton Applied Research 263A, cu interfață 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 magnetic.

Parametrii principali ai procesului de electrodepunere sunt:

- 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.).
- 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.).

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

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 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, în atmosferă inertă (Ar purificat).

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

- 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;



- procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse, cu consumuri scăzute de materii prime și energie;
- nu sunt necesare echipamente complexe, scumpe, ce necesită vid înaintat;
- procedeul permite obținerea de materiale semiconductoare strat subțire cu compoziție chimică variabilă, în funcție de parametri electrochimici – compoziție electrolit, tensiune de depunere, durată proces;
- materialele termoelectrice obținute au o cristalinitate bună și o compoziție multifazică;
- 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.
- număr limitat de straturi depuse secvențial (3...9), pentru diminuarea riscului de apariție a fazelor parazite ce pot influența negativ proprietățile termoelectrice ale materialului.

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 600cm<sup>3</sup>, realizate din sticlă termorezistentă (1). Catodul (3) este constituit din tablă de Cu de dimensiuni 30×10×0,5 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 foită din platină cu dimensiuni de 30×30×0,2 mm; pentru realizarea contactului electric, de foita 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 Figura 2. Schema modului de lucru în cazul electrodepunerii secvențiale este prezentată în Figura 3.

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:

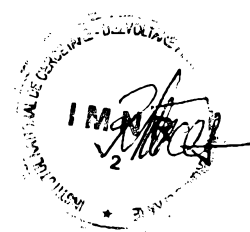
Se prepară o cantitate de 500 cm<sup>3</sup> de electrolit cu următoarea compoziție (g/l): Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3, TeO<sub>2</sub> = 3, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 100, agent de complexare: acid tartric = 75, valoare pH = 1...2, pentru electrodepunerea de straturi Sb-Te. Se pregătește o cantitate de 500 cm<sup>3</sup> de electrolit cu următoarea compoziție (g/l): ZnSO<sub>4</sub> = 40, SnSO<sub>4</sub> = 4, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 100, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 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 30×10 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 cca. 1 min în soluție de HNO<sub>3</sub> 50%v/v și spălat cu apă distilată. După introducerea electrozilor în prima baie de depunere (Sb-Te), se pornește procesul electrochimic, în regim potentiostatic, 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 potentiostatic, 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.

Procesul poate continua cu depunerea de noi straturi, prin desfășurarea electrodepunerii în baia 1, urmată de baia 2, etc. La finalul procesului, după depunerea numărului 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 depuse sunt tratate termic, în vederea inițierii de reacții în fază solidă prin difuziune cu scopul obținerii de faze cu proprietăți semiconductoare termoelectrice: Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, ZnTe, etc. Operația de tratament termic va consta în menținerea foliei de cupru cu straturile depuse la o temperatură de 350-400° C timp de 4 ore în atmosferă de argon uscat și purificat. În final a 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 termoelectrice.

**BIBLIOGRAFIE**

- [1]. H. J. Goldsmid, "*Introduction to Thermoelectricity*", Springer, 2010
- [2]. V. Zlatic, R. Monnier, "*Modern Theory of Thermoelectricity*" Oxford Univ. Press, 2014
- [3]. G.J Snyder., E.S. Toberer "*Complex thermoelectric materials*" Nat Mater 7 105-114, 2008
- [4]. G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid , "*Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments*", Springer, 2001
- [5]. Y-B Zhu, W.Wang, „*Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi-Sb-Te-Se thin films prepared by electrodeposition method*”, Thin Solid Films, 520 (2012) 2474-2478
- [6]. D.D.Frari, S.Diliberto, et.al., „*Comparative study of the electrochemical preparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and (Bi<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films*”, Thin Solid Films 483 (2005) 44-49
- [7]. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, et.al. „*High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys*”, Science 320 634-638, 2008
- [8]. K. Matsuoka, M. Okuhata, M. Takashiri, "*Dual-bath electrodeposition of n-type Bi-Te/Bi-Se multilayer thin films*", Journal of Alloys and Compounds, 649 (2015) 721-725,
- [9]. E. Gaus, J.T. Burgues, "*Tin-zinc electrodeposition from sulphate-gluconate baths*", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 549, (2003) 25-36
- [10]. Q. Huang, et.al. "*Electrodeposition of SbTe Phase-Chance Alloys*", Journal of The Electrochemical Society, 155 (2) D104-D109 (2008)
- [11]. R. Mann, W. Hansal, "*Method for electrochemical deposition of semiconductor materials and electrolytes for same*" , EP 2982779 A2, 2016
- [12]. E. Kern, W. Plieth, K. Tittes, "*Elektrolyt und Verfahren zum elektrochemischen Abscheiden von Antimontelluriden und Bismut-Antimon-Telluriden*" , DE 102006014505 A1, 2007
- [13]. H.-J. Sterzel, K. Kuehling, M.G. Kanatzidis, Duck-Young Chung, "*Pb-Te-compounds doped with tin-antimony-tellurides for thermoelectric generators or Peltier arrangements*" , US 7952015 B2 , 2011
- [14]. E. Grünwald, et.al., "*Tratat de galvanotehnică*", Ed. Casa Cartii de Stiință, București, 2005
- [15]. Y. D. Gamburg, G. Zangari, "*Theory and Practice of Metal Electrodeposition*", Springer, 2011





**REVENDICĂRI**

1. Procedeu de obținere a unor materiale cu proprietăți termoelectrice din sistemul Sb-Te-Zn-Sn, utilizând drept substrat (catod) 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 minute, numărul de straturi fiind cuprins între 3-9.
2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, electrodepunerea stratului de Sb-Te are loc prin co-depunere în soluții de electrolit având compoziția (g/l):  $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 3...5$ ,  $\text{TeO}_2 = 3...6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100$ , agent de complexare: acid tartric = 75, valoare pH = 1...2, la o tensiune de 0,2...0,5 V, o densitate de curent catodică de 1...5 mA/cm<sup>2</sup> și temperatura electrolitului de 20...25°C.
3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, electrodepunerea stratului de Zn-Sn are loc prin co-depunere în soluții de electrolit având compoziția (g/l):  $\text{ZnSO}_4 = 40...50$ ,  $\text{SnSO}_4 = 2...10$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 5...10$ , agent de complexare: acid gluconic = 50...100, agent de luci: fenol = 1...3, valoarea pH = 1...2, la o tensiune de 1,5...2,0 V, o densitate de curent catodică de 5...10 mA/cm<sup>2</sup> și temperatura electrolitului de 40...60°C.



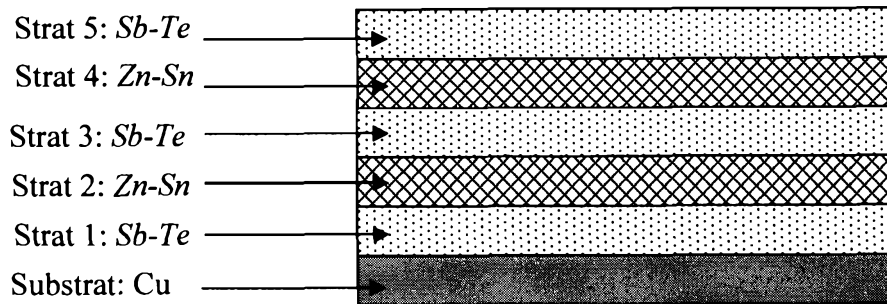
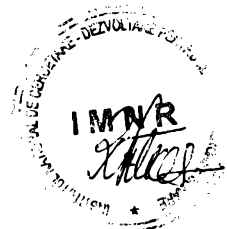


Figura 1. Structura straturilor secvențiale depuse



4

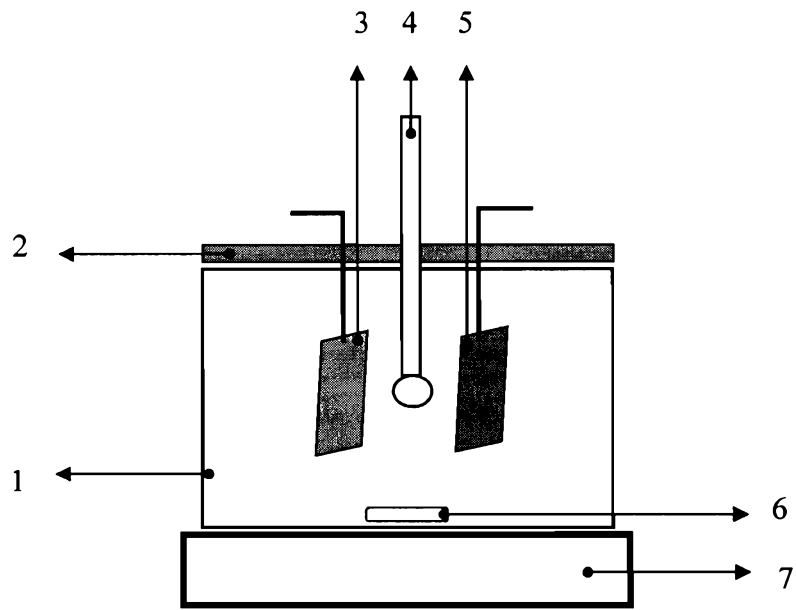


Figura 2. Schița celulei de electroliză



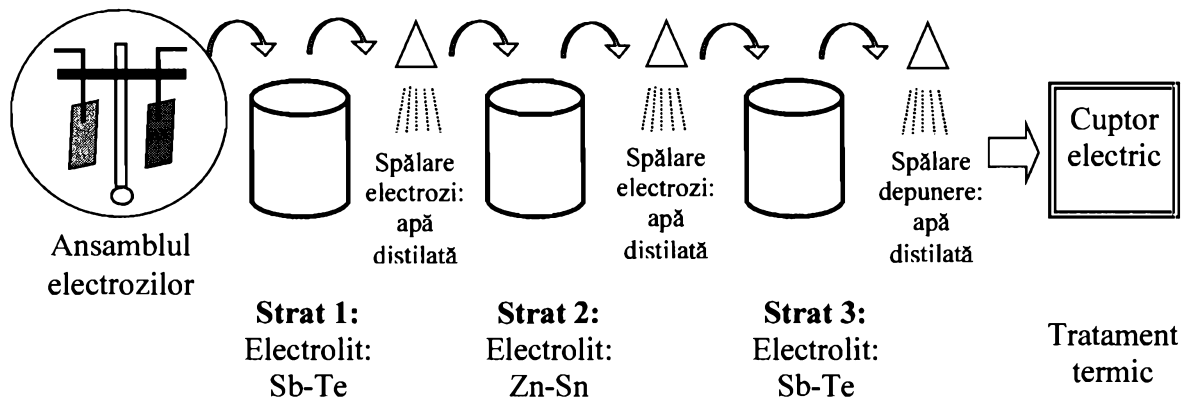


Figura 3. Etapele procedului de obținere aliaje Sb-Te-Zn-Sn prin depunere secvențială filme Sb-Te respectiv Zn-Sn urmată de tratament termic de omogenizare - difuzie