



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004110233/28, 06.09.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.09.2002(30) Конвенционный приоритет:  
06.09.2001 (пп.1-22) US 60/317,692

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2005

(45) Опубликовано: 20.03.2007 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 01/18884 A1, 15.03.2001. SU 137148  
A, 01.01.1961. US 3782927 A, 01.01.1974. JP  
2000-277215 A, 24.04.2000.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
06.04.2004(86) Заявка РСТ:  
US 02/28402 (06.09.2002)(87) Публикация РСТ:  
WO 03/023871 (20.03.2003)Адрес для переписки:  
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2,  
"Союзпатент", Н.Н.Высоцкой(72) Автор(ы):  
НИКОЛАУ Майкл К. (US)(73) Патентообладатель(и):  
НИКОЛАУ Майкл К. (US)

RU 2 295 801 C2

RU 2 295 801 C2

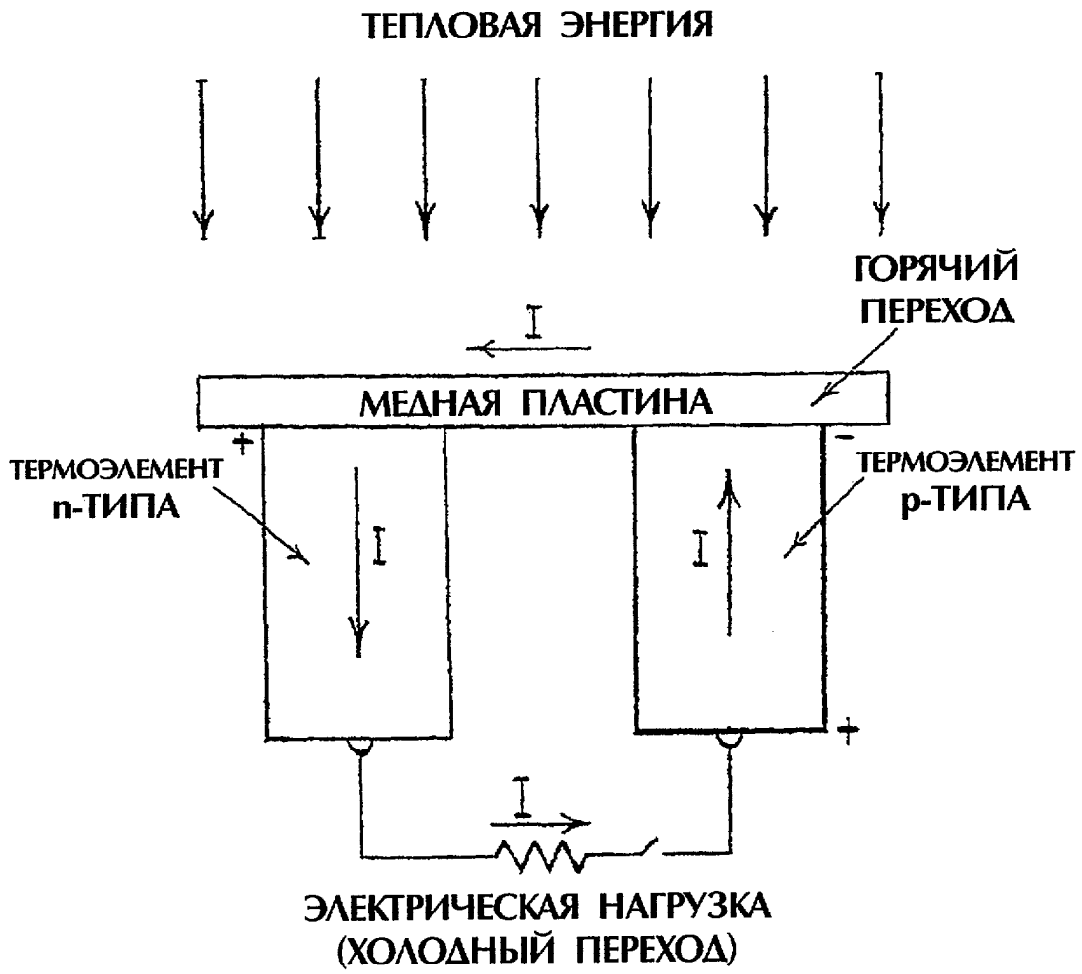
(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРЯМОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО  
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

(57) Реферат:

Использование: в устройствах для прямого и  
обратного преобразования тепла в электричество  
(термоэлектрические генераторы, холодильные  
установки, тепловые насосы). Технический  
результат: повышение эффективности

преобразования энергии. Сущность: для  
изготовления ветви р-типа и/или ветви п-типа  
используют состав, содержащий магний, кремний,  
свинец и барий. Состав содержит также один или  
несколько дополнительных легирующих  
материалов. 5 с. и 17 з.п. ф-лы, 2 ил.

ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ УСТРОЙСТВА,  
ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ПРЯМОГО  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ



ФИГ. 1

RU 2 2 9 5 8 0 1 C 2

RU 2 2 9 5 8 0 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**H01L 35/22** (2006.01)  
**H01L 35/34** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004110233/28, 06.09.2002**  
(24) Effective date for property rights: **06.09.2002**  
(30) Priority:  
**06.09.2001 (cl.1-22) US 60/317,692**  
(43) Application published: **10.04.2005**  
(45) Date of publication: **20.03.2007 Bull. 8**  
(85) Commencement of national phase: **06.04.2004**  
(86) PCT application:  
**US 02/28402 (06.09.2002)**  
(87) PCT publication:  
**WO 03/023871 (20.03.2003)**  
Mail address:  
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2,**  
**"Sojuzpatent", N.N.Vysotskoj**

(72) Inventor(s):  
**NIKOLAU Majkl K. (US)**  
(73) Proprietor(s):  
**NIKOLAU Majkl K. (US)**

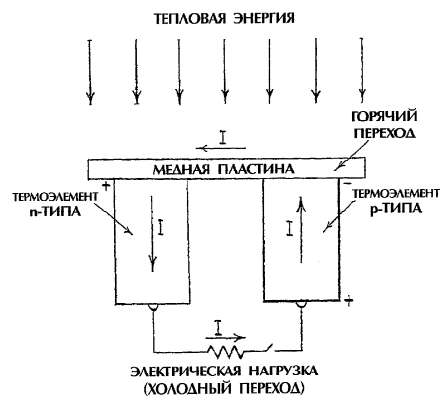
RU 2 295 801 C2

RU 2 295 801 C2

(54) **METHOD FOR PRODUCING DIRECT THERMOELECTRIC ENERGY CONVERSION APPARATUS**

(57) Abstract:  
FIELD: thermoelectric generators, refrigerating plants, heat pumps.  
SUBSTANCE: p and/or n circuits of apparatus designed for direct or inverse heat-to-power conversion are produced using compound that incorporates magnesium, silicon, lead, and barium. This compound also incorporates one or more doping materials.  
EFFECT: enhanced efficiency of energy conversion.  
22 cl, 2 dwg

ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ УСТРОЙСТВА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ПРЯМОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ



ФИГ. 1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение направлено на способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, при использовании которого существенно повышается эффективность преобразования энергии из тепла в электричество и наоборот и который направлен на состав вещества, предназначенного для изготовления устройств для прямого термоэлектрического преобразования энергии.

Уровень техники

При использовании технологии порошковой металлургии для получения указанного выше состава вещества следует учитывать последние разработки национального Института Стандартов и Технологий - НИСТ (NIST). Программа развития новой технологии или изобретение под названием: "Synthesis of Fine-Powder Polycrystalline Bi-Se-Te, Bi-Sb-Te and Bi-Sb-Se-Te Alloys for Thermoelectric Applications" была опубликована J. Terry Linch в июне 1996 г. в издании международного Термоэлектрического Общества: "Thermoelectric News". Предшественники сплавов, имеющие общий состав: Bi-Se-Te, Bi-Sb-Te и Bi-Sb-Se-Te синтезируют с использованием способа совместного водного осаждения и металло-органических комплексов. Восстановление предшественников водородом позволяет получить сплавы в форме тонкого поликристаллического порошка. Этот способ является более простым, чем обычная обработка плавлением, и позволяет получить выход 88-92% в лабораторных условиях. Новый способ позволяет снизить затраты на оборудование, материалы и трудозатраты, благодаря непосредственному получению тонких порошков, что, таким образом, позволяет исключить этапы перемола и просеивания, требуемые после обработки плавлением. Синтез предшественника происходит при температуре ниже 100°C в водном растворе с использованием общедоступных реактивов. Синтез сплава при температуре 300-400°C, которая ниже, чем температура обработки плавлением, обеспечивают выход продукта более 88% от теоретического уровня. При этом возможен переход на непрерывное производство с использованием обычной технологии поточного химического реактора. Такое новое развитие или изобретение улучшает эффективность и рентабельность производства твердотельных термоэлектрических устройств охлаждения и холодильных устройств. Поэтому, весьма вероятно, стоит дополнительно исследовать эти новые разработки с целью адаптации или распространения их на составы, которые составляют основу вариантов выполнения настоящего изобретения. Такой подход позволил бы, по существу, устранить основной недостаток технологии порошковой металлургии, в частности, связанный с нежелательным загрязнением или легированием состава примесями, а именно железом Fe, которое попадает в состав из стальных шаров, используемых для перемола, и стального корпуса планетарной шаровой мельницы. Это достигается благодаря отказу от использования планетарной шаровой мельницы, поскольку больше не требуется выполнять перемол и измельчение в порошок состава или сплава. Кроме того, новая технология, разработанная в НИСТ, в случае успешной адаптации к составам, представленным и заявленным в настоящем описании, также позволит преодолеть или устранить основные недостатки, присущие металлургическим технологиям плавления, указанным выше. Эти недостатки связаны с необходимостью перемешивания или подвода вибрации к составляющим в процессе плавления для получения однородного сплава, а также с требованием проведения плавки ингредиентов в атмосфере аргона или гелия при относительно давлении от 2 до 30 физических атмосфер, что необходимо для подавления потери магния и, таким образом, для получения стехиометрического состава сплава.

Термоэлектричество или термоэлектрика, как его называют в настоящее время, появилось после открытия в 1821 г. Томасом Йоханом Зеебеком первого термоэлектрического эффекта, который с тех пор известен как эффект Зеебека и характеризуется коэффициентом Зеебека. В 1833 г. Пельтье открыл второй термоэлектрический эффект, который с тех пор известен как эффект Пельтье. Зеебек обнаружил, что стрелка компаса может отклоняться, когда ее помещают возле замкнутой петли, изготовленной из двух различных металлов, когда на одном из двух переходов

поддерживают более высокую температуру, чем на другом. Это позволило установить тот факт, что между этими двумя переходами присутствует или генерируется разность напряжений при наличии на них разности температур. Это явление также зависит от природы используемых металлов. Пельтье обнаружил, что на переходе из разных металлов происходят изменения температуры, сопровождаемые поглощением или выделением тепла, когда через переход пропускают электрический ток. В 1838 г. Ленц выдвинул объяснение явления поглощения или выделения тепла на переходе в зависимости от направления тока. Кроме того, сэр Уильям Томсон, позже известный как Лорд Кельвин, который вместе с немецким физиком Рудольфом Юлиусом Эммануэлем Клаузиусом прославился в середине девятнадцатого столетия благодаря формулированию первого и второго законов термодинамики, а также благодаря открытию и установлению ими концепции энтропии, также внес важный вклад в развитие термоэлектричества. Он открыл третий термоэлектрический эффект: эффект Томсона, который относится к нагреву или охлаждению одиночного однородного проводника, на который воздействуют градиентом температуры. Он также вывел четыре важных уравнения, связывающих все три эффекта, а именно коэффициенты Зеебека, Пельтье и Томсона. Эти уравнения известны в данной области техники как соотношения Кельвина, и их можно найти в любом стандартном учебнике по термоэлектричеству или прямому преобразованию энергии. Термоэлектричество, кроме того, получило значительное развитие в 1885 г., когда лорд Релей рассмотрел возможность и предложил использовать эффект Зеебека для генерирования электричества. Веха в общей теории термоэлектричества, в частности, обеспечивающей лучшее понимание возможности использования и применения этого явления для прямого преобразования тепла в электричество и наоборот, была отмечена в 1911 г. благодаря работе Альтенкирха. Он создавал удовлетворительную теорию термоэлектричества для генерирования энергии и охлаждения. Его доводы сводились к тому, что для обеспечения наилучшей эффективности коэффициент Зеебека или термоэлектрическая мощность, как ее называют сейчас, должна быть как можно более высокой, то есть электропроводность должна быть высока, насколько это возможно, в то время как теплопроводность должна быть как можно более низкой. На основании этого мы получаем уравнение для коэффициента мощности:  $PF = S^2 \sigma = S^2 / \rho$ , где  $S$  = коэффициент Зеебека или термоэлектрическая мощность,  $\sigma$  = удельная электропроводность и  $\rho$  = удельное электрическое сопротивление, при этом величину коэффициента энергии необходимо увеличивать в максимально возможной степени, или максимизировать, и  $k$  = теплопроводность, значение которой должно быть уменьшено в максимально возможной степени, или минимизировано. В результате Альтенкирх установил следующее уравнение:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k} = \frac{S^2}{\rho k} = \frac{PF}{k}$$

где показатель  $Z$  известен как термоэлектрический показатель качества и имеет размерность  $K^{-1}$ . Это уравнение может быть приведено к безразмерной форме, если умножить его на некоторое значение абсолютной температуры  $T$ , которая может представлять собой температуру горячего перехода термоэлектрического устройства. Это дает основание для получения другого параметра: безразмерного термоэлектрического показателя качества  $ZT$ , который так же, как и  $Z$ , можно использовать в уравнениях эффективности и коэффициента полезного действия при преобразовании энергии с использованием любого термоэлектрического материала или устройства.

Современный период развития термоэлектричества фактически начался, когда внимание инженеров и ученых было сфокусировано на развитии технологии полупроводников. Последние определяют как вещества или материалы, удельная электропроводность которых имеет промежуточное значение между металлами и диэлектриками. При этом сравнение проводили между так называемыми минералами, которыми были представлены известные в то время полупроводники, и металлами. Было определено, что металлы обладают преимуществом, состоящим в их ковкости,

относительно постоянных свойствах, то есть фактически независимых от температуры, а также химической стабильности, в то время как минералы или полупроводники в случае умеренного или даже сильного легирования обладают относительно высоким значением

5 термоэлектрического показателя качества  $Z$ . Недостаток металлов состоял в низком значении коэффициента Зеебека  $S$ , низкой величине термоэлектрического показателя качества  $Z$ , а также в том, что металлы имеют предел, определяемый законом Видемана-Франца, отношения теплопроводности, которая, в основном, является электронной, к электропроводности. Этот закон определяет, что такое отношение в зависимости от

10 абсолютной температуры  $T$  для металлов представляет собой прямую линию или линейную зависимость, наклон которой определяется числом Лоренца  $L$ . Таким образом, закон Видемана-Франца для металлов может быть выражен в следующей форме:

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{k_{el}}{\sigma} = LT$$

15 где  $k_{el}$  = электронная теплопроводность.

Для металлов  $k = k_{el}$  = общая теплопроводность, так как величина решеточной теплопроводности является несущественной, или ею можно пренебречь.

Недостатки минералов или полупроводников состояли в их хрупкости, определении зависимости свойств от температуры и отсутствии химической стабильности. Фактически,

20 зависимость свойств полупроводников от температуры составила все теоретические исследования, проведенные в отношении их эффективности, показателя качества, эффективности преобразования энергии, коэффициента полезного действия, генерируемой мощности или потребляемой мощности, количества тепла, поглощаемого или отводимого на холодном переходе, количества тепла, отводимого, поглощаемого или

25 передаваемого на горячем переходе, при использовании в качестве термоэлектрических материалов или термоэлементов, которая проявляется гораздо более сложно, чем у металлов. Таким образом, считалось, что металлы более пригодны для использования в качестве проводов для термопар, в то время как полупроводники рассматривали как материал, более пригодный для изготовления небольших модулей, составляющих основу

30 термоэлементов, ножек или выводов термоэлектрических устройств. Следует подчеркнуть, что многие технологические сложности, с которыми исследователи столкнулись в области термоэлектричества, вытекают из того факта, что термоэлектрические устройства содержат модули или термоэлементы, изготовленные из полупроводников, которые обычно не обладают гибкостью, упругостью и химической стабильностью металлов.

35 Дальнейший прогресс в развитии термоэлектричества произошел в 1930-е годы, когда впервые были исследованы синтетические или сложные полупроводники. В 1947 г. Мария Теллес разработала и сконструировала термоэлектрический генератор энергии с эффективностью преобразования энергии на уровне 5%. Затем в 1949 г. А.Ф.Иоффе разработал теорию термоэлектричества полупроводников. Он написал две передовые

40 книги: "Физика полупроводников" и "Полупроводниковые термоэлементы и термоэлектрическое охлаждение". Полупроводники, собственно, представляют собой вещества или материалы, имеющие промежуточный уровень электропроводности между металлами и изоляторами. Повышение электропроводности полупроводников обычно может быть получено путем увеличения количества свободных носителей заряда в них.

45 Это может быть обеспечено путем ввода в полупроводник атомов соответствующего чужеродного элемента, соединения или материала, который обычно называют легирующим агентом или примесью, в соответствующем количестве или пропорции. Последний процесс ввода атомов чужеродного элемента или примеси в полупроводник называют легированием. При этом легирование выполняют так, чтобы привести концентрацию

50 свободных носителей заряда в полупроводнике к уровню от  $1 \times 10^{18}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр при комнатной температуре. Легированные полупроводники с концентрацией свободных носителей порядка  $10^{18}$  носителей на кубический сантиметр считаются "легко легированными", полупроводники со концентрацией свободных носителей

заряда порядка  $10^{19}$  носителей на кубический сантиметр называются "умеренно легированными", в то время как полупроводники с концентрацией свободных носителей заряда порядка  $10^{20}$  носителей на кубический сантиметр известны как "сильно легированные" полупроводники. Следует отметить, что коэффициент мощности, или  $S^2\sigma$ ,  
5 получается максимальным при концентрации свободных носителей заряда приблизительно  $10^{19}$  носителей на кубический сантиметр. Аналогично, термоэлектрический показатель качества  $Z$  также получается максимальным приблизительно при такой же концентрации свободных носителей заряда  $10^{19}$  носителей на кубический сантиметр. Эти соотношения  
10 составляют приблизительные или эмпирические правила, которые применимы ко всем полупроводникам вообще, но могут несколько различаться в зависимости от типа полупроводника.

Большинство полупроводников являются неэлементарными или синтетическими, то есть представляют собой соединения и, в общем, имеют от малого до умеренного значение  
15 энергии запретной зоны. В более ранних полупроводниках использовали элементы с большим атомным номером и атомным весом. Это было сделано преднамеренно для выбора элементов, имеющих как можно более низкое значение теплопроводности, благодаря чему оптимизировали значение термоэлектрического показателя качества. При этом использовали правило, состоящее в том, что чем выше атомный номер и атомный вес  
20 элемента, тем ниже его теплопроводность. Это, в свою очередь, привело к "критерию выбора тяжелого элемента". В соответствии с этим критерием необходимо было выбирать и отдавать предпочтение элементам с большим атомным весом, то есть тяжелые элементы по сравнению с другими более легкими элементами, поскольку можно было предполагать, что такой элемент будет иметь наименьшую возможную теплопроводность.  
25 В результате этого можно было получить наиболее возможное значение термоэлектрического показателя качества. Рассуждения такого рода были весьма распространенными и плодотворными в тридцатые, сороковые и пятидесятые годы и распространялись без малейшей тени сомнения самим А.Ф.Иоффе. Они, определенно, инициировали научно-исследовательскую работу, которая привела к выбору двух наиболее  
30 эффективных и наиболее часто используемых до настоящего времени термоэлектрических материалов, теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и теллурида свинца  $\text{PbTe}$ . Первый получил с тех пор широкое использование в термоэлектрических холодильных установках или в установках охлаждения, в то время как последний успешно применяли как для термоэлектрического охлаждения, так и для термоэлектрического генерирования энергии.  
35 Однако такой подход или концепция, основанный на том, что чем ниже теплопроводность элемента, тем больше его атомный вес или атомный номер, не обязательно является справедливым для всей Периодической таблицы элементов Менделеева. Это утверждение, таким образом, справедливо только частично. Его справедливость становится более заметной и акцентированной, начиная с колонки, представляющей группу  
40 элементов IVB, при движении вниз к самым нижним рядам, а также при движении вправо, к группам элементов VB и VIB. Таким образом, несмотря на первоначальные успехи в тридцатые, сороковые и пятидесятые годы в выборе хороших термоэлектрических элементов и соединений показатель или концепция выбора тяжелого элемента не является универсальным в отношении всех элементов Периодической таблицы Менделеева. Эти  
45 ранние наблюдения, концепция или показатель, помимо того, что они помогли идентифицировать и получить два наилучших на то время материала в области термоэлектричества, одновременно также позволили идентифицировать или найти в сумме пять, в основном тяжелых, элементов, а именно: свинец, висмут, сурьма, теллур и селен. Все эти пять элементов, также имеющие низкие значения теплопроводности,  
50 позволили достичь успехов в развитии термоэлектричества в тридцатые, сороковые и пятидесятые годы, а именно в области термоэлектрического охлаждения и термоэлектрического генерирования энергии. Таким образом, с использованием вышеуказанного показателя возникли или были впоследствии разработаны более синтетические полупроводники или полупроводники, представляющие собой соединения.

Некоторые из примеров могут быть представлены селенидом свинца, антимонидом свинца, селенидом теллурида свинца, селенидом антимонида свинца, антимонидом висмута, селенидом висмута, теллуридом сурьмы, антимонидом теллурида серебра, селенидом теллурида висмута и селенидом антимонида висмута.

5 Таким образом, поскольку электропроводность полупроводника должна быть, в общем, увеличена для получения максимального значения термоэлектрического показателя:  $PF=S^2\sigma=S^2/\rho$ , то полупроводники обычно должны быть умеренно или сильно легированными. Кроме того, для того чтобы также получить максимальное значение термоэлектрического показателя качества:

$$10 \quad Z = \frac{PF}{k} = \frac{S^2\sigma}{k} = \frac{S^2}{\rho k}$$

теплопроводность также должна быть уменьшена или снижена в максимально возможной степени. Для достижения этого следует использовать "критерий выбора тяжелых элементов" А.Ф.Иоффе, который был упомянут ранее в данном описании, при  
15 выборе элементов из Периодической таблицы Менделеева, а также учитывать возможность использования пяти элементов, занимающих седьмой или нижний ряд и одновременно принадлежащих группам FVB, VB, VTB, VTIB и VHI Периодической таблицы Менделеева. Эти пять элементов обладают самыми высокими пятью атомными номерами, возможными в Периодической таблице Менделеева, а именно 100, 101, 102, 103 и 104, и имеют соответствующие значения атомного веса, составляющие 257, 258, 259, 262 и 261 соответственно. Соответствующие названия этих элементов: фермий Fm, менделевий Md, нобелий No, лоуренсий Lr и дубний Unq соответственно. Эти названия рекомендованы  
20 Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC) и модифицированы в соответствии с предложениями исследователей г.Беркли (США). Указанные выше пять элементов, имеющие наибольшие атомные номера и значения атомного веса в Периодической таблице Менделеева, к сожалению, мало пригодны для нашей цели, то есть для термоэлектрического преобразования энергии. Все они представляют собой полученные синтетически, короткоживущие радиоактивные элементы -  
30 металлы и поэтому их следует отбросить. В результате, следует обратить внимание на пять элементов, расположенных непосредственно над вышеуказанными элементами Fm, Md, No, Lr и Unq в 6-м ряду. Таким образом, можно найти или идентифицировать пять новых элементов, из которых, соответственно, можно выбрать наилучший или идеальный термоэлектрический полупроводниковый материал. Эти элементы представляют собой свинец, висмут, полоний, астат и радон. Радон Rn представляет собой тяжелый газообразный радиоактивный элемент, и, следовательно, его можно не рассматривать. Астат At представляет собой чрезвычайно неустойчивый радиоактивный элемент, и его также следует исключить. Полоний Po является природным радиоактивным элементом - металлом, и его также следует исключить из возможных вариантов выбора. В результате,  
40 оставляются только висмут Bi и свинец Pb с атомными номерами 83 и 82 и атомным весом 208,98 и 207,2 соответственно, которые можно использовать в качестве идеальных термоэлектрических полупроводниковых элементов или материалов. При этом каждый физик, работавший в то время в области термоэлектричества, как в теоретических исследованиях, так и при проведении экспериментальных работ, что также весьма вероятно относится к самому А.Ф.Иоффе, должен был учитывать, что получение сплавов или продуктов реакции висмута или свинца с теллуром, который является  
45 неметаллическим полупроводниковым элементом, позволяет получить соединения, определенно являющиеся полупроводниками. Кроме того, в результате реакции или сплавления висмута и свинца с теллуром получают соединения теллурид висмута  $Bi_2Te_3$  и теллурид свинца  $PbTe$  соответственно, что позволяет дополнительно уменьшить теплопроводность получаемых в результате соединений и привести ее к некоторому промежуточному значению, находящемуся между значениями теплопроводности исходных ингредиентов. Таким образом, благодаря сплавлению висмута с теллуром можно уменьшить теплопроводность первого до некоторого промежуточного значения между  
50



значениями теплопроводности висмута и теллура. Хотя свинец в отличие от висмута проявляет свойства скорее металла, чем полупроводника, что затрудняло в прошлом его идентификацию в качестве потенциального термоэлектрического материала, даже при сплавлении или реакции его с теллуrom, его использование позволило получить другие  
5 имеющие важное значение синтетические полупроводники или полупроводники на основе соединений с исключительными или уникальными термоэлектрическими свойствами, то есть теллурид свинца PbTe. Хотя теллурид висмута более известен благодаря его более распространенному или преобладающему использованию в термоэлектрических  
10 холодильных установках, теллурид свинца несмотря на жесткую конкуренцию со стороны кремниево-германиевых сплавов, а именно  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ , до настоящего времени позволяет получить наилучшие материалы для термоэлектрического генерирования энергии. Указанные два синтетических материала или полупроводниковые соединения, то есть  $Bi_2Te_3$  и PbTe, явились, без малейшей тени сомнения, основанием больших успехов и триумфа в термоэлектричестве до шестидесятых годов. В заключение следует отметить,  
15 что первый термоэлектрический холодильник или тепловой насос был построен в 1953 г., в то время как первый термоэлектрический генератор энергии с коэффициентом полезного действия 5% был создан в 1947 г. Марией Теллес.

Большинство полупроводников имеют от низкого до умеренного значения ширины запрещенной энергетической зоны. Ширина запрещенной энергетической зоны является  
20 единственным наиболее важным фактором, который следует учитывать при исследовании, разработке или синтезе любого нового полупроводникового материала, с возможностью или потенциалом использования для прямого термоэлектрического преобразования энергии. Значение ширины запрещенной энергетической зоны является основным показателем при выборе термоэлектрических материалов, поскольку ширина запрещенной  
25 зоны представляет собой величину энергии, требуемой для удаления электрона из локализованной связывающей орбитали и подъема электрона до уровня проводимости. Материал с малой шириной запрещенной энергетической зоны является нежелательным, поскольку это приводит к тому, что материал становится вырожденным или беспримесным при относительно низкой температуре. В соответствии с формулой, разработанной Пьером  
30 Агреном, чем меньше ширина запрещенной энергетической зоны материала, тем ниже температура, при которой материал становится беспримесным или вырожденным и, таким образом, не пригодным для термоэлектрического преобразования энергии. Причина этого явления состоит в том, что, когда материал становится вырожденным, увеличивается как его электропроводность, так и теплопроводность, однако его термоэлектрическая  
35 мощность, которая повышена до показателя степени 2, также в существенной степени уменьшается, и это отрицательно влияет на показатель качества. И вновь из формулы Агрена можно видеть, что чем больше запрещенная энергетическая зона материала, тем выше его максимальная температура горячего перехода, при которой устройство, содержащее такой материал, может работать при поддержании высокого значения  
40 термоэлектрического показателя качества. Устройство, в котором одновременно максимальная температура горячего перехода и термоэлектрический показатель качества являются адекватно высокими, также будет иметь высокую общую эффективность преобразования энергии. С другой стороны, очень широкая запрещенная энергетическая зона остается нежелательной, поскольку она подразумевает большую трудность удаления  
45 электронов из локализованных связывающих орбиталей в зоны проводимости. Следовательно, умеренная ширина запрещенной энергетической зоны, а именно приблизительно 0,6 электрон-вольт, является адекватной для прямого термоэлектрического преобразования энергии. Эта цифра была предложена Пьером Агреном в качестве одной из характеристик хороших термоэлектрических материалов. В  
50 приведенной ниже таблице представлены значения ширины запрещенной энергетической зоны различных полупроводниковых интерметаллических соединений или синтетических полупроводников и соответствующих полупроводниковых элементов и элементов - металлов.

Соединение или элемент	Ширина запрещенной энергетической зоны	Соединение или элемент	Ширина запрещенной энергетической зоны	Соединение или элемент	Ширина запрещенной энергетической зоны
Ca <sub>2</sub> Si	1,9	PbS	0,37	α-LaSi <sub>2</sub>	0,19
Ca <sub>2</sub> Sn	0,9	InSb	0,27	OsSi <sub>2</sub>	1,4
Ca <sub>2</sub> Pb	0,46	InAs	0,47	Os <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	2,3
Mg <sub>2</sub> Si	0,78	AlSb	1,6	Ru <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	0,34
Mg <sub>2</sub> Ge	0,70	GaSb	0,8		
Mg <sub>2</sub> Sn	0,36	ReSi <sub>2</sub>	0,12		
Mg <sub>2</sub> Pb	0,10	FeSi <sub>2</sub>	0,9		
BaSi <sub>2</sub>	0,48	Ru <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	0,9		
MnSi <sub>1,73</sub>	0,67	Si	1,1		
CrSi <sub>2</sub>	0,35	Ge	0,60		
Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub>	0,7	Sn	0,10		

Таким образом, большинство полупроводников, в частности полупроводников, используемых в области термоэлектричества, обычно имеют от низкого до умеренного значения ширины запрещенной энергетической зоны, и их выбирают или получают так, чтобы они имели большой атомный вес для снижения теплопроводности. Многие полупроводники являются мягкими или хрупкими, имеют ковалентные химические связи и в некоторой степени являются химически нестабильными или реагируют с кислородом атмосферы и влагой, а также имеют от низкой до умеренной температуры плавления.

В 1956 г. А.Ф.Иоффе рассмотрел идею сплавления или формирования твердых растворов, изоморфных полупроводниковых соединений для снижения теплопроводности термоэлектрических материалов. Это явление происходит в результате фонон-фононового взаимодействия, и получаемого в результате фонон-фононового рассеяния, пропорция которого повышается с увеличением температуры, просто благодаря тому, что образуется большее количество фононов. В представлении фононов средствами квантовой механики этот тип фонон-фононового рассеяния описывается как абсорбция или эмиссия одного фонона другим фононом. Таким образом, при фонон-фононовом взаимодействии, падающий или влетающий фонон увеличивает свою энергию благодаря взаимодействию с препятствием и поглощением одного фонона. Эмиссия фонона происходит аналогично, за исключением того, что падающий или влетающий фонон теряет энергию, и препятствие представлено испускаемым фононом.

Следующий по важности источник рассеяния фононов образуется благодаря точечным дефектам. Точечный дефект просто означает, что один из атомов, составляющих кристалл, отличается от всех других. Точечный дефект, по определению, является очень небольшим и оказывает незначительное влияние или не влияет на фононы с большой длиной волны или малой энергией. Но фононы с короткой длиной волны или высокой энергией сильно рассеиваются точечными дефектами. Дефект любого типа приводит к рассеянию фононов, но наиболее важный тип точечного дефекта в термоэлектрических материалах обычно представляет собой атом с весом, очень отличающимся от веса кристалла-хозяина.

Когда основное различие между точечным дефектом и кристаллом-хозяином представлено массой атома, рассеяние часто называют "рассеянием сплава", "рассеянием из-за флуктуации массы" или "рассеянием сплава из-за флуктуации массы". Аналогично, когда основное различие между точечным дефектом и кристаллом-хозяином представляет собой объем, занимаемый атомом, рассеяние называют "рассеянием из-за флуктуации объема" или "рассеянием сплава из-за флуктуации объема". Обычно основное различие между точечным дефектом и кристаллом-хозяином связано одновременно с массой и объемом атома. Таким образом, обычно одновременно происходит рассеяние из-за флуктуации массы и рассеяние из-за флуктуации объема. Вследствие этого термин "рассеяние сплава", в общем, подразумевает фонон-фононовое рассеяние на точечном дефекте одновременно из-за флуктуации массы и объема или различий между точечными дефектами и атомами кристалла-хозяина. Термины "рассеяние из-за флуктуации массы и объема" или "рассеяние сплава" обычно используются предпочтительно по сравнению с термином "рассеяние точечным дефектом", когда атомы точечных дефектов присутствуют

в достаточно существенных порциях в смеси или сплаве, который составлен из атомов кристалла-хозяина и атомов дефекта. Но идея или принцип остаются теми же, если кристаллическая решетка действительно является однородной, траектория фононов подвержена очень незначительному рассеянию. В то же время, когда решетка содержит

5 значительное количество дефектов, фононы подвергаются сильному рассеянию.

Сущность изобретения

В соответствии с одним вариантом выполнения настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода р-типа, отвода n-типа, горячего перехода и холодного перехода,

10 содержит использование состава для изготовления отвода n-типа и/или отвода р-типа устройства, в котором состав содержит магний, кремний, свинец и барий и в случае необходимости содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов. Состав может также не содержать дополнительный легирующий материал или материалы.

Четыре основных элемента - составляющих состава, а именно Mg, Si, Pb и Ba,

15 смешивают вместе для проведения химической реакции между ними для формирования соединения. Таким образом, в соответствии с другим вариантом выполнения настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода р-типа, отвода n-типа, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении отвода n-типа

20 и/или отвода р-типа устройства, в котором состав содержит силицид магния  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом. Состав, таким образом, представляет собой сплав или твердый раствор интерметаллических соединений, содержащий силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария, в котором состав имеет следующую формулу составляющих:



где r, (1-r), (1-x) и x представляют атомарные пропорции каждого из элементов барий, магний, кремний и свинец в сплаве соответственно, и в котором состав, в случае необходимости, содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов. Состав также может не содержать дополнительный легирующий материал или материалы.

30 В соответствии с другим вариантом выполнения настоящего изобретения отводы n-типа и р-типа устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии изготавливают с использованием технологии тонких пленок, в котором толщина или длина отводов существенно уменьшены, что приводит к существенному уменьшению общих размеров, а также к увеличению эффективности преобразования энергии устройства.

35 В соответствии с другим вариантом выполнения настоящего изобретения термоэлементы или отводы n-типа и р-типа заключены внутри очень тонкого слоя материала, покрыты или окружены очень тонким слоем материала, который представляет собой очень плохой проводник как тепла, так и электричества, в котором тонкий слой или капсула не имеет контакт с горячим и холодным переходами, имеет очень

40 незначительный контакт с боковой поверхностью каждого термоэлемента и проходит по всей его длине, в котором контакт или контакты располагаются очень близко к горячему и холодному переходам, в котором капсула имеет круглое, практически квадратное или прямоугольное поперечное сечение, в котором данный материал не реагирует немедленно и в течение длительного времени химически или посредством диффузии с составом, из

45 которого состоят отводы, и в котором материал капсулы имеет очень высокую химическую и механическую стабильность и проявляет значительную устойчивость к воздействию кислот, коррозии и высоких температур.

В соответствии с другим вариантом выполнения настоящего изобретения технологию тонких пленок, технологию изготовления интегральных микросхем и технологию

50 заключения в капсулу используют в комбинации при изготовлении и сборке устройств прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащих данный состав.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 показана блок-схема выполнения основных компонентов устройства для

прямого термоэлектрического преобразования энергии; и

на фиг.2 представлена Периодическая таблица Менделеева, в которой выделена основная концепция настоящего изобретения.

Подробное описание изобретения

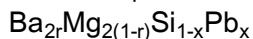
5 Настоящее изобретение направлено на процесс или способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, с помощью которого существенно повышается эффективность преобразования энергии из тепла в электричество, или наоборот, как показано на фиг.1. Источники тепловой энергии включают солнечное излучение, ядерный элемент или ячейку, сгорание ископаемого  
10 топлива, отбросное тепло бойлера, выхлопные газы газовой турбины или автомобиля и биологические отходы или биомассу.

Настоящее изобретение также относится к составу, который используют при изготовлении устройств для прямого термоэлектрического преобразования энергии.

15 Настоящее изобретение относится к устройству для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию или наоборот.

Настоящее изобретение относится к способу подготовки составов для прямого термоэлектрического преобразования энергии.

В соответствии с одним вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования  
20 энергии, состоящего из отвода или термоэлемента р-типа, отвода или термоэлемента n-типа, горячего перехода и холодного перехода, включает использование состава при изготовлении отвода n-типа и/или отвода р-типа устройства, в котором состав содержит силицид магния,  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом, в котором состав, таким образом, представляет собой сплав или  
25 твердый раствор интерметаллических соединений, содержащий силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария, в котором состав имеет следующую формулу составляющих:



30 где r, (1-r), (1-x) и x представляют атомарные пропорции каждого из элементов барий, магний, кремний и свинец в сплаве соответственно и в котором состав в случае необходимости содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов.

Благодаря тщательному подбору параметров r и x в формуле составляющих становится возможным получить составы, имеющие чрезвычайно низкие значения теплопроводности, минимальное значение которой должно приблизительно составлять  $0,002 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

35 Атомарная или молекулярная пропорция легирующего агента или примеси, а также концентрация свободных носителей зарядов в составе вещества предпочтительно должны находиться в диапазонах  $10^{-8}$ - $10^{-1}$  и от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр соответственно. Благодаря тщательному контролю как над уровнем легирования, так и над концентрацией свободных носителей заряда становится возможным  
40 обеспечить максимальное значение термоэлектрического коэффициента мощности  $S^2\sigma$ , которое вместе с минимальной теплопроводностью, составляющей приблизительно  $0,002 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$  обоснованно должно привести к повышению термоэлектрического показателя качества Z до уровня порядка  $10^{-2} \text{ К}^{-1}$  благодаря использованию состава. Это должно  
45 обеспечить значение коэффициента полезного действия преобразования энергии термоэлектрических генераторов энергии на уровне приблизительно 43%.

Вместо магния можно использовать один или несколько других элементов, кроме бария. Также вместо кремния можно использовать один или несколько элементов, кроме свинца. В результате можно получить составы, имеющие более полные химические формулы  
50 составляющих. Такие дополнительные элементы, в частности заменяющие магний и/или кремний, могут привести к увеличению средней ширины запрещенной энергетической зоны, а также средней температуры плавления, получаемой в результате использования состава. Такое увеличение обычно приводит к соответствующему повышению максимальной температуры горячего перехода, при которой может работать термоэлектрическое

устройство преобразования энергии. Благодаря этому увеличивается КПД цикла Карно, а также общая эффективность преобразования энергии устройства. С другой стороны, дополнительная замена магния и/или кремния приводит к уменьшению точной или минимальной атомарной пропорции бария и свинца, которая, в противном случае, потребовалась бы для приведения к абсолютно минимальной решеточной проводимости, а также к общей теплопроводности. Следовательно, в результате проявляется тенденция к увеличению теплопроводности состава, что является нежелательным. Чем меньше количество бария и свинца в составе вещества, тем выше теплопроводность. Это отрицательно влияет на термоэлектрический показатель качества, а также на общую эффективность преобразования энергии. Поэтому минимальная атомарная пропорция каждого из элементов барий и свинец во всех полных формулах составляющих была установлена на уровне 10%. Это обеспечивает то, что теплопроводность состава, определенного по полным формулам, повышается не существенно, но в нем проявляется преимущество возможности повышения рабочей температуры горячего перехода, термоэлектрической мощности и термоэлектрического коэффициента мощности, которые могли бы обеспечить дополнительные элементы, заменяющие часть магния и/или часть кремния.

Дополнительные элементы, частично заменяющие магний и/или кремний, можно рассматривать как простые заменители, предназначенные для возможного повышения термоэлектрического коэффициента мощности и термоэлектрического показателя качества, как указано выше, или в качестве альтернативы как легирующие материалы или агенты, предназначенные для получения состава n-типа или p-типа.

Ниже будет приведено подробное описание способа приготовления состава с использованием способов металлургического плавления или порошковой металлургии. Способы металлургического плавления при некоторых условиях более вероятно позволяют получить материал в форме монокристалла, хотя это очень труднодостижимо. В этом отношении для получения монокристаллического материала лучше всего использовать способ теплового обмена, известный в данной области техники как способ СТО (HEM). Получение монокристаллического материала, вероятно, не является настолько важным. Например, изготовление силицида магния  $Mg_2Si$  с использованием технологии порошковой металлургии позволяет получить материал с исключительными термоэлектрическими свойствами и показателем качества. Поскольку состав, по существу, состоит из силицида магния, технология порошковой металлургии является исключительно пригодной для ее использования и поэтому представляет собой наиболее рекомендуемый способ для приготовления состава. Однако при этом следует строго соблюдать некоторые условия, как на этапе подготовки, так и во время длительной работы получаемого материала, полученного с использованием технологии порошковой металлургии. Эти условия включают предотвращения воздействия атмосферного кислорода любого рода путем приготовления состава и обеспечения его работы в условиях абсолютного вакуума или предпочтительно в атмосфере инертного газа, предпочтительно содержащей аргон, под определенным давлением, превышающим атмосферное или барометрическое давление. Эти условия могут быть частично выполнены благодаря использованию другого варианта выполнения настоящего изобретения, которое направлено на заключение элемента в капсулу.

Рабочие характеристики и эффективность устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащего состав, могут быть улучшены благодаря использованию технологии функционально сортированных материалов или способа ФСМ (FGM). В качестве альтернативы можно использовать каскадную или сегментную технологию ФСМ, в которой количество каскадов, сегментов или этапов изменяется от трех до четырех. Также можно использовать технологию изготовления интегральных микросхем, известную в данной области техники как технология ИС (I.C.), при изготовлении устройств для прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащих состав, в котором множество пар термоэлементов p-типа и n-типа соединены

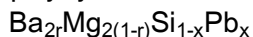
последовательно и/или параллельно для генерирования электрического тока любой силы и напряжения и, следовательно, любой мощности, в случае термоэлектрических генераторов энергии или с любой мощностью охлаждения или нагрева, в случае термоэлектрических холодильных установок и термоэлектрических тепловых насосов соответственно.

5 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения дополнительные легирующие материалы для отвода n-типа устройства, как определено в предыдущем первом варианте выполнения, содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена, теллура, хлора, брома, йода, магния, бария, лития, золота, алюминия, индия, железа и/или их соединений.

10 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения дополнительные легирующие материалы для отвода p-типа устройства, как определено в предыдущем первом варианте выполнения, содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из меди, серебра, натрия, калия, рубидия, цезия, бора, кремния, свинца и/или их соединений.

15 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения, как определено в предыдущих трех вариантах выполнения, значение  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4, значение  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9, значение  $x$  изменяется от 0,1 до 0,3, и значение  $(1-x)$  изменяется от 0,7 до 0,9, атомарная или молекулярная пропорция легирующего материала или материалов в сплаве изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , и значение концентрации свободных носителей заряда изменяется от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

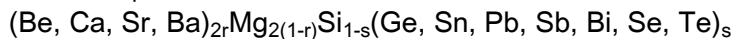
20 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода p-типа или термоэлемента, отвода n-типа или термоэлемента, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении отвода n-типа и/или отвода p-типа устройства, в котором состав содержит силицид магния  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом, в котором состав, таким образом, представляет собой сплав или твердый раствор, интерметаллические соединения, содержащие силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария, в котором состав имеет следующую формулу составляющих:



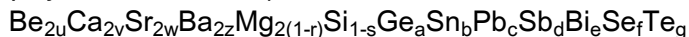
25 где  $r$ ,  $(1-r)$ ,  $(1-x)$  и  $x$  представляют атомарные пропорции каждого из элементов барий, магний, кремний и свинец в сплаве соответственно.

30 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения, как определено в предыдущем варианте выполнения,  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9,  $x$  изменяется от 0,1 до 0,3, и  $(1-x)$  изменяется от 0,7 до 0,9.

35 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода p-типа или термоэлемента, отвода n-типа или термоэлемента, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении отвода n-типа и/или отвода p-типа устройства, в котором состав в его наиболее общей форме содержит силицид магния  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, состоящей из бериллия, кальция, стронция и бария, и в котором часть кремния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, содержащей германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур, и в котором состав имеет следующую общую формулу составляющих:



40 в котором состав имеет следующую более конкретную форму указанной выше общей формулы составляющих:



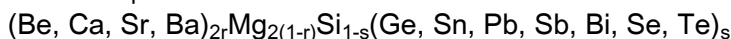
где  $r=u+v+w+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые замещают часть магния, и где  $s=a+b+c+d+e+f+g$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые замещают часть кремния, и в котором состав в случае необходимости содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов.

5 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения дополнительный легирующий материал или материалы для отвода n-типа устройства в выше приведенном варианте выполнения содержит один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена, теллура, хлора, брома, йода, магния, бария, лития, золота, алюминия, индия, железа и/или одного или нескольких соединений этих элементов.

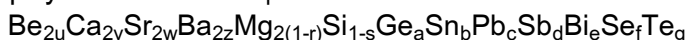
10 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения дополнительный легирующий материал или материалы для отвода p-типа устройства в предшествующем седьмом варианте выполнения содержит один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из меди, серебра, натрия, калия, рубидия, цезия, бора, кремния, свинца и/или одного или нескольких соединений этих элементов.

15 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения в предыдущих трех вариантах выполнения  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9, каждый из коэффициентов  $u$ ,  $v$  и  $w$  изменяется от 0 до 0,3, значение  $(u+v+w)$  изменяется от 0 до 0,3, величина  $z$  не меньше чем 0,1, величина  $s$  изменяется от 0,1 до 0,3, значение  $(1-s)$  изменяется от 0,7 до 0,9, каждое из значений  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  и  $g$  изменяется от 0 до 0,2, сумма  $(a+b+d+e+f+g)$  изменяется от 0 до 0,2, значение  $s$  не меньше чем 0,1, атомарная или молекулярная пропорция легирующего материала или материалов в сплаве изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , и концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

25 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода p-типа или термоэлемента, отвода n-типа или термоэлемента, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении отвода n-типа и/или отвода p-типа устройства, в котором 30 состав в его наиболее общей форме содержит силицид магния  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, состоящей из бериллия, кальция, стронция и бария, и в котором часть кремния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, содержащей германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур, и в котором состав имеет следующую общую формулу 35 составляющих:



в котором состав имеет следующую, более конкретную форму вышеуказанной общей формулы составляющих:



40 где  $r=u+v+w+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые замещают часть магния, и в котором  $s=a+b+c+d+e+f+g$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые замещают часть кремния.

45 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения в вышеуказанном варианте выполнения  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9, каждое из значений  $u$ ,  $v$  и  $w$  изменяется от 0 до 0,3, значение суммы  $(u+v+w)$  изменяется от 0 до 0,3, значение  $z$  не меньше чем 0,1, значение  $s$  изменяется от 0,1 до 0,3, значение  $(1-s)$  изменяется от 0,7 до 0,9, каждое из значений  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  и  $g$  изменяется от 0 до 0,2, значение  $(a+b+d+e+f+g)$  изменяется от 0 до 0,2, и значение  $s$  не меньше чем 0,1.

50 В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения термоэлементы или отводы устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, как определено в вышеприведенных вариантах выполнения, как n-типа, так и p-типа изготавливают в соответствии с технологией функционально сортированных

материалов, известной как способ ФСМ, в котором химический состав, и/или ширина запрещенной энергетической зоны, и/или уровень легирования, и/или концентрация свободных носителей заряда непрерывно изменяются от горячего перехода к холодному переходу, в котором электропроводность поддерживают постоянной вдоль каждого из

5 термоэлементов.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения термоэлементы или отводы устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, как определено в предыдущем варианте выполнения, изготавливают в соответствии с каскадной или сегментированной технологией ФСМ, в котором количество каскадов, сегментов или этапов изменяется от трех до четырех, и в котором химический состав и/или ширина запрещенной энергетической зоны, и/или уровень легирования, и/или концентрация свободных носителей заряда остаются постоянными вдоль каждого сегмента или этапа, но непрерывно изменяются от одного этапа к другому, вдоль каждого термоэлемента или отвода, в котором уровень легирования или концентрация примесей

10 изменяется от меньшего значения на холодном переходе до более высокого значения на горячем переходе.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения термоэлементы n-типа и/или p-типа, или отводы устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, как определено в приведенных выше вариантах выполнения, изготавливают в соответствии с технологией тонких пленок, в котором толщина или длина отводов n-типа и/или p-типа или термоэлементов благодаря этому существенно уменьшены или снижены, что в конечном счете приводит к существенному уменьшению или снижению общих размеров, а также к увеличению эффективности преобразования энергии устройства.

20

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения термоэлементы n-типа и/или p-типа или отводы, как определено в приведенных выше вариантах выполнения, заключены внутри, покрыты или окружены очень тонким слоем материала, который представляет собой очень плохой проводник как тепла, так и электричества, а именно представляет собой хороший изолятор тепла и электричества, в котором тонкий слой или капсула не имеет контакт с горячим и холодным переходами, имеет очень небольшой контакт с боковой поверхностью каждого термоэлемента и проходит предпочтительно по всей его длине, в котором контакт или контакты расположены очень близко к горячему и холодному переходам, в котором капсула имеет круглое или практически квадратное или прямоугольное поперечное сечение, в котором материал не взаимодействует мгновенно и в течение длительного времени химически или посредством диффузии с составом, из которого состоят отводы n-типа и p-типа, в котором материал капсулы имеет очень высокую химическую и механическую стабильность и проявляет значительную стойкость к воздействию кислот, коррозии и высоких температур, и в котором тонкий слой или материал капсулы содержит, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, состоящей из карбидов, нитридов и оксидов бериллия, магния, кальция, стронция, бария, титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, скандия, иттрия, хрома, молибдена, вольфрама, лантана, и остальные элементы представляют собой последовательность лантанидов между лантаном и гафнием в Периодической таблице Менделеева.

30

35

40

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения множество отводов n-типа и p-типа, каждая их пара или соединение, составляющие единое устройство для прямого термоэлектрического преобразования энергии, как определено в вышеприведенных вариантах выполнения, изготавливают и собирают в соответствии с технологией изготовления интегральных микросхем, известной в данной области техники как технология ИС, в которой устройства соединяют последовательно или параллельно или с использованием любой комбинации последовательного или параллельного соединения для генерирования электрического тока любого значения в амперах или силы и напряжения и, следовательно, любой мощности в случае термоэлектрических генераторов или для

45

50



обеспечения любой нагрузки охлаждения или нагрева в случае термоэлектрических холодильных установок и термоэлектрических тепловых насосов соответственно, способ изготовления и сборки, описанный в настоящем описании, позволяет получить существенное дополнительное уменьшение общего размера, а также позволит в будущем

5 дополнительно увеличить общую эффективность преобразования энергии или коэффициент полезного действия термоэлектрических устройств, независимо от их мощности генерирования энергии, нагрузки охлаждения или нагрузки нагрева.

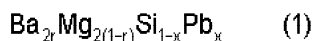
В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения все три способа, а именно технологию тонких пленок, технологию изготовления

10 интегральных микросхем и технологию заключения в капсулу используют совместно при разработке, изготовлении и сборке устройств для прямого термоэлектрического преобразования энергии, как определено в предыдущих трех вариантах выполнения, в котором способ или технология заключения в капсулу, или конфигурация и контур самой капсулы, могут быть несколько изменены или модифицированы для адаптации его как к

15 технологии тонких пленок, так и к технологии изготовления интегральных микросхем, которые используют или применяют одновременно при построении и сборке устройств термоэлектрического преобразования энергии.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения используемый способ приготовления или получения состава, который определен в соответствии с любой из следующих двух формул состава:

20



или



и в соответствии с любым из предыдущих вариантов выполнения, содержит

25 перемешивание заранее определенных пропорций исходных элементов, которые должны иметь как можно более высокую степень чистоты для предотвращения нежелательного легирования, в котором исходные элементы содержат один из элементов магний, кремний, свинец и барий в соответствии с формулой (1), приведенной выше, а также в случае

30 необходимости любой дополнительный легирующий материал или материалы, или один или несколько элементов, выбранных из группы, содержащей бериллий, кальций, стронций и барий, а также такие элементы, как магний и кремний, составляющие соединение силицид магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , и один или несколько элементов, выбранных из группы, содержащей германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур в соответствии с

35 формулой (2), приведенной выше, а также любой дополнительный легирующий материал или материалы, в котором исходные элементы и дополнительные легирующие материалы, если они присутствуют, предпочтительно используют в форме гранул или в форме тонко перемолотого порошка, и загрузку исходных элементов и дополнительных легирующих

40 материалов в резервуар, приемник, лодочку или тигель соответствующих размеров и формы, изготовленные из материала, который не будет химически реагировать с или загрязнять составляющие получаемого состава, сплава или твердого раствора, благодаря чему предотвращается любое нежелательное или непреднамеренное легирование, в котором материал предпочтительно состоит из одного или нескольких элементов, выбранных из группы, состоящей из вольфрама, рения, рутения, родия, палладия, платины, золота, индия, осмия, тантала, гафния, циркония, титана, молибдена, хрома,

45 ванадия и ниобия, или в котором материал в качестве альтернативы состоит из, по меньшей мере, одного соединения, выбранного из группы, состоящей из карбидов, нитридов и оксидов бериллия, магния, кальция, стронция, бария, титана, циркония, гафния, тантала, лантана, и остальные элементы содержат группу лантанидов между лантаном и гафнием, установку приемника, тигля или лодочки концентрически внутри

50 соответствующей печи, в котором печь работает с использованием технологии затвердевания с температурным градиентом, в котором печь и технология обычно известны как печь для выращивания монокристаллов Бриджмена и технология выращивания монокристаллов Бриджмена соответственно, в котором в стандартной

версии технологии Бриджмена используют вертикальную конфигурацию как печи, так и лодочки или тигля, и в котором в модифицированной, или нестандартной версии технологии используют горизонтальное расположение как печи, так и лодочки, в котором из внутреннего объема печи или оболочки, в которую помещают вертикальный тигель или

5 горизонтальную лодочку, затем полностью откачивают воздух до абсолютного значения давления, предпочтительно от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  миллиметров ртутного столба, и затем заполняют инертным газом, предпочтительно гелием или аргоном, который поддерживают под относительным давлением приблизительно от 2 до 30 физических атмосфер, или 2-30 бар, и затем герметично закупоривают, благодаря чему подавляются избыточные потери

10 магния из-за его высокой летучести по отношению к летучести бария, свинца и кремния, так как значения температуры кипения основных ингредиентов составляют 1363 К, 2170 К, 2022 К и 3538 К соответственно, в то время как температура плавления кремния равна 1687 К, в котором исходные элементы вместе с легирующим материалом, таким образом, нагревают до температуры от приблизительно  $15^{\circ}\text{C}$  до  $30^{\circ}\text{C}$  выше температуры плавления

15 кремния, который представляет собой ингредиент, имеющий наивысшую точку плавления, поскольку температуры плавления других трех составляющих: магния, бария и свинца равны 923 К, 1000 К и 600,6 К соответственно, в котором исходные элементы: магний, барий, свинец и кремний, а также легирующие примеси, если они присутствуют, вначале нагревают до температуры предпочтительно от 1700 К до 1715 К для обеспечения полного

20 расплавления кремния, а затем поддерживают при температуре в течение приблизительно 2-3 часов для обеспечения достаточного времени для прохождения необходимых химических реакций, а именно реакций между магнием и каждым из элементов кремний и свинец и между барием и каждым из элементов кремний и свинец, а также для тщательного

25 перемешивания получаемых в результате соединений и формирования однородного сплава или твердого раствора, в котором не должны происходить какие-либо химические реакции или в котором не предполагается прохождение каких-либо химических реакций непосредственно между магнием и барием или между кремнием и свинцом, в котором разность значения электроотрицательности между магнием и барием составляет 0,42, в то время как разность значения электроотрицательности между кремнием и свинцом

30 составляет 0,43, в котором разность электроотрицательности между магнием и каждым из элементов кремний и свинец составляет 0,59 и 1,02 соответственно, в то время как разность электроотрицательности между барием и каждым из кремний и свинец составляет 1,01 и 1,44 соответственно, в котором первые два значения разностей

35 электроотрицательности, а именно 0,42 и 0,43 гораздо меньше, чем последние четыре, а именно 0,59, 1,02, 1,01 и 1,44, в котором это условие предотвращает прохождение каких-либо химических реакций или формирование химических соединений непосредственно между магнием и барием, а также между кремнием и свинцом, в котором это условие позволяет, с другой стороны, проходить химическим реакциям с последующим

40 формированием химических соединений между магнием и каждым из элементов кремний и свинец, а также между барием и каждым из элементов кремний и свинец, в котором приведенные выше выводы также могут быть сделаны вполне независимо, исходя из электронной структуры указанных выше элементов, как указано в Периодической таблице Менделеева, которая показана на фигуре 2, в котором состав, а именно сплав плюмбида силицида магния бария или твердый раствор с присутствием легирующих примесей или без

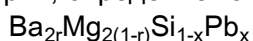
45 них, после выдержки в течение 2-3 часов, предпочтительно при температурах от 1700К до 1715 К, затем очень медленно охлаждают до комнатной температуры, в котором температуру печи вначале снижают от предпочтительно 1700 К до 1715 К в течение периода предпочтительно от 12 до 24 часов, до тех пор, пока наиболее горячая часть загрузки или ингредиентов в тигле или лодочке будет иметь температуру приблизительно

50 на  $5^{\circ}\text{C}$  ниже температуры перехода в твердое состояние конкретного полученного состава сплава, в котором скорость перехода в твердое состояние, при которой изотермическая поверхность раздела твердое вещество-жидкость перемещается со скоростью приблизительно 1-5 миллиметров в час, должна обеспечить получение

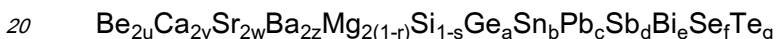
удовлетворительных результатов, в котором, в частности, способность поддерживать линейный температурный градиент вдоль всей длины тигля и поддерживать поверхность раздела между твердым веществом-жидкостью, имеющую вогнутую в жидкую фазу форму, в ходе процесса выращивания кристалла, в общем, позволяет получить

5 монокристаллические сплавы, имеющие относительно незначительное нарушение правильной кристаллической структуры и пониженный уровень неоднородностей материала, таких как микроскопические трещины и неравномерный рост кристаллов.

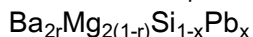
При этом, однако, невозможно обеспечить получение монокристаллического твердого раствора или сплава, в особенности с использованием материала, содержащего четыре  
10 элемента, имеющие такие сильно отличающиеся значения атомного веса, радиуса атома, плотности, значений удельной проводимости тепла и теплопроводности. Наиболее вероятно, в результате или вследствие различий атомарных и физических свойств будет получен поликристаллический материал. При использовании вышеописанного способа подготовки и выращивания кристалла практически можно получать только  
15 поликристаллическое вещество, с несколькими достаточно крупными зернами. Вероятно, будет получен один кристалл из сплава или твердого раствора плумбида силицида магния бария, определяемого любой из следующих двух формул составляющих:



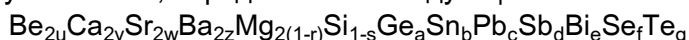
или



В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения соответствующий способ приготовления или получения состава, как определено в приведенных выше первых одиннадцати вариантах выполнения, содержит перемешивание  
25 заранее определенных пропорций исходных элементов, которые должны иметь максимально возможный уровень чистоты для предотвращения нежелательного легирования, в котором исходные ингредиенты содержат один из элементов магний, кремний, свинец и барий, входящие в состав, определенный химической формулой:



а также дополнительный легирующий материал или материалы, в случае необходимости  
30 или если требуется, или содержат такие элементы, как магний и кремний, составляющие соединение силицид магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , и один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из бериллий, кальций, стронций и барий, заменяющих часть магния, и один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из германия, олова, свинца, сурьмы, висмута, селена и теллура, заменяющих часть кремния, и составляющих  
35 другой состав, определяемый следующей химической формулой:



а также любой дополнительный легирующий материал или материалы, в котором исходные элементы и дополнительные легирующие материалы, если они присутствуют, предпочтительно используют в форме гранул или в виде тонко перемолотого порошка, и  
40 загрузку исходных элементов и дополнительных легирующих материалов в резервуар или тигель соответствующих размеров и формы, и приготовление материала, который не будет химически реагировать с составляющими получаемого вещества, сплава или твердых растворов или загрязнять их, что предотвращает нежелательное или непреднамеренное легирование, в котором материал предпочтительно состоит из одного или нескольких  
45 элементов, выбранных из группы, состоящей из вольфрама, рения, рутения, родия, палладия, платины, золота, иридия, осмия, тантала, гафния, циркония, титана, молибдена, хрома, ванадия и ниобия, или в котором материал в качестве альтернативы предпочтительно состоит, по меньшей мере, из одного соединения, выбранного из группы, состоящей из карбидов, нитридов и оксидов бериллия, магния, кальция, стронция, бария,  
50 титана, циркония, гафния, тантала, лантана, и остальная часть составляющих содержит элемент из группы лантанидов, между лантаном и гафнием, в котором из тигля с ингредиентами, загруженными в него, откачивают воздух до абсолютного давления предпочтительно от  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  миллиметров ртутного столба и затем его заполняют

инертным газом, предпочтительно гелием или аргоном, до относительного давления приблизительно от 2 до 30 физических атмосфер, или 2-30 бар, и, наконец, герметично закупоривают в котором тигель затем концентрически устанавливают внутри горизонтальной или вертикальной печи и нагревают для воздействия на составляющие

5 состава, содержащиеся в нем, температурой, превышающей температуру плавления кремния, которая составляет 1687 К, в котором температуру расплавленных ингредиентов, таким образом, поддерживают на уровне предпочтительно от 1700 К до 1735 К в течение периода приблизительно 15-30 минут для обеспечения полного расплавления кремния и, следовательно, формирования соединения  $Mg_2Si$ , в котором температуру расплава затем

10 постепенно снижают в течение следующих 20-30 минут до уровня приблизительно 1500 К и поддерживают на этом уровне в течение периода не менее 20 минут, в котором составляющие состава затем выдерживают в полностью расплавленном состоянии в течение достаточно длительного периода времени для обеспечения формирования интерметаллических соединений и получения их смеси, имеющей однородный состав, в

15 котором период, который можно назвать периодом перемешивания, обычно длится в течение, по меньшей мере, одного часа, в котором, пока содержимое тигля находится в жидком состоянии, его подвергают интенсивному перемешиванию для тщательного перемешивания составляющих, в результате чего получают однородный сплав, в котором перемешивание содержимого тигля выполняют путем поочередного подъема тигля вверх с

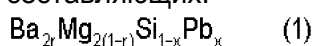
20 помощью щипцов, встряхивания его и возврата его обратно в печь, в котором также можно использовать печь качающегося типа для обеспечения перемешивания содержимого тигля, в котором после перемешивания полученный в результате состав охлаждают со скоростью от приблизительно 2°C до 20°C в час, в котором данную скорость охлаждения поддерживают до тех пор, пока не будет достигнута температура окружающей среды, в

25 котором в качестве альтернативы охлаждение можно продолжать до температуры приблизительно 400°C и, начиная с этой точки, скорость охлаждения можно увеличить до уровня предпочтительно от 50°C до 100°C в час, в котором, наконец, из тигля извлекают полученный таким образом состав или сплав, обычно представляющий собой поликристаллический материал, который можно использовать при изготовлении

30 термоэлектрических устройств преобразования энергии.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения обычный способ приготовления или получения состава, как определено в приведенных выше первых одиннадцати вариантах выполнения, содержит отдельное получение каждого из интерметаллических соединений, в соответствии с любой из следующих двух формул

35 составляющих:



или



40 путем перемешивания и нагрева заранее определенных стехиометрических количеств их составляющих до температур приблизительно на 50°C выше, чем температура плавления соответствующих соединений, в котором соединения готовят путем нагрева Mg и Si, Mg и Pb, Ba и Si и Ba и Pb до соответствующих температур, если требуемая формула составляющих представляет собой формулу №(1), в котором те же или

45 другие комбинации элементов могут потребоваться, еслиготавливаемый состав будет получен в соответствии с формулой №(2), в котором для получения  $Mg_2Si$  и  $BaSi_2$  требуется использовать температуру нагрева, значительно превышающую температуру плавления соединения, для обеспечения полного расплавления кремния, в котором остальные этапы содержат выдержку расплавленных ингредиентов при соответствующих

50 температурах в течение приблизительно одного часа, предпочтительно в условиях интенсивного перемешивания и в атмосфере аргона с относительным давлением, предпочтительно приблизительно от 2 до 30 физических атмосфер, или 2-30 бар, и последующее очень постепенное охлаждение полученных в результате соединений до

температуры окружающей среды, в котором полученные в результате соединения затем смешивают вместе в требуемых пропорциях, предпочтительно после грануляции или распыления, и затем загружают в тигель соответствующих размеров и формы, в который в случае необходимости вводят соответствующее количество требуемого легирующего

5 материала или агента при перемешивании интерметаллических соединений, в котором часть или все легирующие примеси или агент предпочтительно добавляют во время плавления, в котором из тигля с ингредиентами, содержащимися в нем, затем откачивают воздух до абсолютного давления предпочтительно от  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  миллиметров ртутного столба, в котором тигель затем заполняют до подходящего давления, предпочтительно до

10 относительного давления от 2 до 30 бар или от 0,2 до 3 МПа, или приблизительно 2-30 физических атмосферы, инертным газом, таким как гелий или аргон, предпочтительно аргон, и, наконец, герметично закупоривают, в котором тигель затем концентрично устанавливают внутри горизонтальной или вертикальной печи и нагревают до температуры на несколько градусов выше, чем температура плавления соединения, которое имеет

15 самую высокую температуру плавления среди всех составляющих соединений, для обеспечения полного расплава всех ингредиентов, в котором, пока составляющие состава находятся в расплавленном состоянии, их подвергают интенсивному перемешиванию с помощью любого из способов, описанных в предыдущем варианте выполнения, в котором содержание тигля, таким образом, выдерживают при соответствующей температуре в

20 течение приблизительно одного часа, в результате чего получают однородный сплав или твердый раствор, в котором состав или сплав затем охлаждают со скоростью от приблизительно  $2^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  в час, в котором данную скорость охлаждения поддерживают до тех пор, пока не будет достигнута температура окружающей среды, в котором в качестве альтернативы эту скорость охлаждения можно поддерживать до тех пор, пока не

25 будет достигнута температура приблизительно  $400^{\circ}\text{C}$ , и начиная с этой точки скорость охлаждения может быть увеличена до уровня предпочтительно от  $50^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$  в час, в результате чего полученный состав или сплав, наконец, извлекают из тигля.

Сплав или состав, полученный в соответствии с одним из предыдущих двух вариантов выполнения, обычно является однородным и поликристаллическим. Обычно такой

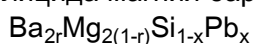
30 материал имеет высокие уровни внутренних напряжений и большое количество дислокаций. Для исключения или снижения уровня внутренних напряжений в материале получаемого сплава его составляющие предпочтительно первоначально загружают и плавят в мягкой форме, изготовленной из очень тонкого, легко деформируемого листа или фольги из платины, вместо загрузки их в жесткий тигель. Такая форма деформируется и

35 расплавленные ингредиенты расширяются во время охлаждения, не приводя к образованию внутренних напряжений в материале. Для обеспечения дополнительной прочности форма или контейнер может быть установлена в более прочный внешний тигель, изготовленный из графита, нержавеющей стали или любого подходящего огнеупорного материала. Однако перед использованием для изготовления

40 термоэлектрических устройств преобразования энергии состав или сплав может быть преобразован в монокристаллический материал или материал, состоящий из одного кристалла. Получение такого сплава или материала может быть обеспечено с использованием множества способов. Один из таких способов представляет собой технологию температурного градиента затвердевания, также известную в данной области

45 техники как способ Бриджмена.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения одиночный кристалл или монокристалл из сплава или твердого раствора плюмбида силицида магния бария, имеющего формулу составляющих:



50 может быть приготовлен путем загрузки поликристаллического материала, приготовленного в соответствии с любым из предыдущих трех вариантов выполнения, в открытый удлиненный горизонтальный тигель, который обычно называют лодочкой, соответствующих размеров и формы, в котором лодочка состоит из нижней стенки, которая

как цельная деталь переходит в пару боковых стенок, и пары поперечных торцевых стенок, в котором лодочку или контейнер кристаллизации затем соответствующим образом устанавливают внутри ампулы, из которой откачивают воздух до абсолютного давления от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  миллиметров ртутного столба, в котором ампулу затем предпочтительно

5      заполняют до относительного давления от приблизительно 2-30 физических атмосфер, или от 0,2 до 3 МПа, инертным газом, предпочтительно аргоном, и, наконец, герметично закрывают, в котором горизонтальный тигель или лодочку предпочтительно изготавливают из материала, состоящего, по меньшей мере, из одного соединения, выбранного из

10     группы, состоящей из карбидов, нитридов и оксидов бериллия, магния, кальция, стронция, бария, титана, циркония, вольфрама, гафния, тантала, лантана, и остальные элементы входят в группу лантанидов между лантаном и гафнием, или в котором горизонтальную лодочку или тигель предпочтительно изготавливают из материала, состоящего из одного или нескольких элементов, выбранных из группы, состоящей из

15     вольфрама, рения, рутения, родия, палладия, платины, золота, индия, осмия, тантала, гафния, циркония, титана, молибдена, хрома, ванадия и ниобия, в котором ампула может быть изготовлена из нержавеющей стали или в качестве альтернативы из одного или нескольких указанных выше огнеупорных соединений, в котором ампулу устанавливают концентрично в трубчатую теплопроводную муфту с открытым торцом, который закрывают на торце сбора тепла с помощью съемной теплоизолирующей пробки, в котором муфта

20     изготовлена из материала, имеющего более высокое значение теплопроводности, чем материал лодочки и ее содержимое, в котором трубчатую теплоизолирующую муфту устанавливают концентрично вокруг нее так, что она проходит вдоль по оси теплопроводной муфты, в котором этот узел затем помещают в печь, содержащую нагревательный элемент, разработанный для получения линейного перепада температур

25     между двумя торцами печи, в котором печь затем нагревают до тех пор, пока самый холодный торец слитка металла не достигнет минимальной температуры, равной температуре ликвидуса конкретного приготавливаемого состава сплава, в котором такую минимальную температуру печи поддерживают в течение, по меньшей мере, одного часа, для обеспечения полного расплава содержимого тигля, в котором температуру печи затем

30     уменьшают в течение периода от 12 до 24 часов до тех пор, пока самая горячая часть загрузки в лодочке не будет иметь температуру приблизительно на  $5^{\circ}\text{C}$  ниже температуры солидуса конкретного получаемого состава сплава, в котором скорость отвердевания, при которой изотермичная поверхность раздела твердого-жидкого перемещается со скоростью приблизительно 1-5 миллиметров в час, была определена как дающая

35     удовлетворительные результаты.

Узел устройства, описанный в вышеприведенном варианте выполнения, содержит теплоизолирующую муфту, теплопроводную муфту, горизонтальную лодочку, ампулу и специально разработанный нагревательный элемент, который, собственно, позволяют поддерживать линейный температурный градиент вдоль всей длины тигля и поддерживать

40     изогнутую поверхность раздела твердого-жидкого, которая устанавливается вогнутой в жидкую фазу в процессе выращивания кристалла. В вышеуказанных условиях обычно получают монокристалл из сплава, имеющий относительно малое количество дислокации кристалла и уменьшенное количество неоднородностей материала, таких как микроскопические трещины и неоднородный рост кристалла.

45     Кроме того, следует понимать, что вышеуказанные этапы, содержащие перемешивание, нагрев и проведение реакции между составляющими состава или сплава, а также получение его моно- или поликристаллической структуры, могут быть последовательно выполнены в одном устройстве, таком как, например, устройство затвердевания с температурным градиентом, описанном выше. В этом случае следует применять более

50     длительные периоды выдержки для обеспечения достаточного времени, необходимого для завершения химических реакций между отдельными элементами, а также для получения однородного твердого раствора или сплава. В смесь перед нагревом предпочтительно вводят избыток магния, превышающий количество, требуемое стехиометрическим

соотношением для компенсации избыточной потери этого элемента на испарение, ввиду его высокой летучести по сравнению с ее значением у других трех элементов: кремния, свинца и бария. Добавляемое избыточное количество магния регулируют таким образом, чтобы в результате получить стехиометрический состав или сплав.

5 Магний проявляет высокую летучесть из-за того, что температура плавления кремния составляет 1687К, в то время как температура кипения вышеуказанных четырех элементов, а именно магния, кремния, свинца и бария, составляет 1363 К, 3538 К, 2022 К и 2170 К соответственно. Поскольку кремний имеет самую высокую температуру плавления из всех четырех элементов, а именно 1687 К, и поскольку это значение температуры  
10 приблизительно на 300 К выше, чем температура кипения магния, такая разность температур приводит к высокой летучести этого элемента.

Полученный в результате состав или сплав можно, наконец, подвергнуть обработке предпочтительно с использованием одного из процессов, известных в данной области техники, как зонное рафинирование и зонное плавление. Этот конечный этап или  
15 процедура совместно с интенсивным перемешиванием расплавленных ингредиентов во время приготовления твердого раствора обеспечивает получение адекватно однородного сплава.

Уровень чистоты исходных элементов, используемых для получения такого состава или твердого раствора, а именно магния, кремния, свинца и бария, выраженный в процентах  
20 массы, предпочтительно для каждого из составляющих должен быть выше 99,999. Уровень чистоты кремния, свинца и бария предпочтительно должен быть существенно выше последней цифры.

Состав или сплав также может быть получен или приготовлен с использованием способа теплообменника, который известен в данной области техники как способ СТО. Хотя способ  
25 СТО до настоящего времени не получил широкого коммерческого распространения, его применение обещает существенное снижение затрат при полномасштабном производстве. Способ СТО представляет собой технологию направленного затвердевания, которую используют для выращивания из расплава крупных кремниевых слитков с квадратным поперечным сечением.

30 В технологии СТО используют печь для выращивания материала в атмосфере восстанавливающего или нейтрального газа. Печь состоит из графитовой зоны нагрева, укрепленной слоями графитовой изоляции. Этот узел помещают в вакуумплотную охлаждаемую водой камеру из нержавеющей стали. Тепло подают с помощью рядного графитового резистивного нагревателя, который запитан с использованием  
35 соответствующего трехфазного источника питания. Высокотемпературный теплообменник устанавливают через нижнюю часть камеры и зону нагрева. Этот теплообменник представляет собой трубу с закрытым концом с трубкой инъекции для подачи газообразного гелия в качестве охладителя. В печи типа СТО отсутствуют подвижные детали, что минимизирует требуемое количество уплотнений. Кроме того, интерфейс  
40 твердого-жидкого расположен ниже расплавленного вещества, поэтому только небольшое смотровое окно расположено в верхней части печи. Другие окна в печи предназначены для откачки воздуха и для установки контрольных измерительных пирометров. Эти свойства позволяют построить хорошо изолированную зону нагрева.

Контрольные инструменты соединены со стандартным двухканальным  
45 микропроцессором, который можно легко запрограммировать для подвода и отвода тепла.

Зона нагрева разработана таким образом, что при отсутствии потока охладителя через теплообменник в печи не образуются существенные градиенты. Это достигается благодаря  
тепловой симметрии, многослойной изоляции вокруг зоны нагрева и минимизации окон наблюдения. Некоторые естественно возникающие температурные градиенты образуются,  
50 например, на краях нагревательного элемента. Температура вдоль стенки тигля в печи СТО приблизительно постоянна. Это свойство отличает способ СТО от технологии затвердевания с температурным градиентом.

Способ теплового обмена СТО был разработан для выращивания крупных кристаллов

высокого качества. Затравочный кристалл помещают на дно тигля, который устанавливают на теплообменник высокой температуры. Исходное сырье или загрузку, содержащую основные ингредиенты получаемого состава, а именно магний, кремний, свинец и барий, затем загружают в тигель поверх кристалла затравки. После откачки воздуха кожух печи  
5 заполняют инертным газом, предпочтительно аргоном, до относительного давления предпочтительно от 2 до 30 физических атмосфер, для подавления избыточной потери магния, которая может возникать из-за его высокой летучести по сравнению со значением летучести других трех составляющих. Затем подают тепло с помощью графитового нагревателя, и загрузка плавится. Расплав затравки предотвращается благодаря подаче  
10 минимального потока газообразного гелия через теплообменник. После образования расплава вокруг затравки рост кристалла продолжается благодаря увеличению потока гелия, в результате чего понижается температура теплообменника.

По существу, этот способ содержит направленное затвердевание из расплава, где температурным градиентом в твердом веществе управляют с помощью теплообменника и  
15 градиентом в жидкости управляют с помощью температуры печи. После завершения отверждения подачу газа через теплообменник можно уменьшить для выравнивания температуры во всем кристалле в ходе этапа отжига и охлаждения.

Эта технология является уникальной в том, что она обеспечивает возможность управления температурным градиентом жидкости, независимо от градиента твердого  
20 вещества, без движения тигля, зоны нагрева или слитка. Наиболее существенное свойство состоит в погруженном интерфейсе, который стабилизируется с помощью окружающей жидкости. Он защищен от горячих пятен, механической вибрации и конвекционных токов. Следовательно, для обеспечения тепловой симметрии не требуется применять вращение тигля.

Выращивание кристалла с погруженным интерфейсом делает способ СТО идеально  
25 приспособленным для плавления кремния с низким уровнем чистоты, в котором большое количество загрязнителей второй фазы, таких как карбиды и оксиды, проявляют тенденцию всплывать на поверхность расплава, выходя из поверхности раздела выращивания кристалла. Расплав действует как буфер и защищает погруженную поверхность раздела  
30 твердое вещество-жидкость в течение большей части цикла выращивания. Поэтому в способе СТО минимизируются флуктуации температуры и концентрации на поверхности раздела благодаря окружающей жидкости. Во время роста более холодный материал находится на дне, и более горячий расплав - в верхней части. Это минимизирует конвекцию, и поэтому рост происходит в условиях стабилизирующих температурных  
35 градиентов. Минимизация флуктуации температуры и концентрации одновременно со стабилизирующими температурными градиентами минимизируют избыточное охлаждение составляющих и обеспечивают равномерный рост кристалла. Это приводит к получению кристалла с высокой степенью совершенства формы и его химической однородности. Такое выдающееся свойство обеспечивается благодаря исключительной способности  
40 способа СТО выращивать практически монокристаллический слиток за один этап затвердевания с использованием в качестве сырья для расплава поставляемого коммерчески кремния металлургического сорта.

По мере роста слитка размер поверхности раздела увеличивается. Поэтому при  
45 использовании слитков более крупного размера обеспечивается более высокая скорость роста. По мере того как расстояние поверхности раздела от теплообменника увеличивается, линейное движение поверхности раздела замедляется. Однако объемная скорость роста продолжает увеличиваться из-за увеличения размера поверхности раздела. Это свойство является существенным, когда сырье для расплава с низким уровнем чистоты направленно отверждают с использованием способа СТО. При продолжении роста  
50 примеси вытесняются в жидкость благодаря эффекту разделения. Однако его воздействие минимизировано из-за увеличивающегося размера поверхности раздела. По мере того как все большее и большее количество примесей вытесняется в жидкость, замедление линейного роста подавляет чрезмерное охлаждение составляющих.

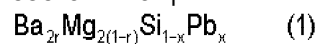


В способе СТО стабильность погруженной поверхности раздела интерфейса твердое вещество-жидкость обеспечивается благодаря тому факту, что, когда частицы захватываются на поверхности раздела, рост продолжается вокруг частицы без разрыва структуры. Отсутствие высоких локальных градиентов на поверхности раздела

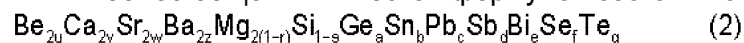
5 обеспечивает предпочтительный рост поверхности раздела по сравнению с ростом частицы. Это явление противоположно процессу Чохральского, где такой захват приводит к паразитному зарождению кристаллов и поэтому к поликристаллическому росту.

Управляемый теплообменник в способе СТО позволяет обеспечить точный контроль над температурой и температурными градиентами в донной части тигля. Такой точный  
10 контроль над поверхностью раздела также позволяет обеспечить высокую скорость роста при малых температурных градиентах. Это снижает напряжения, возникающие при отвердевании, которые приводят к формированию дефектов. Кроме того, после завершения роста может быть выполнен отжиг на месте слитка, поскольку слиток не выводят из зоны нагрева во время отвердевания. Это достигается путем уменьшения  
15 температуры печи до уровня несколько ниже температуры затвердевания, и затем уменьшают поток гелия. В результате этого температура всего слитка может быть повышена, и затем слиток равномерно охлаждают с контролируемой скоростью. Это дополнительно уменьшает внутреннее напряжение и устраняет дорогостоящий отдельный этап отжига. Такой отжиг и управляемое охлаждение предотвращает растрескивание из-за  
20 теплового удара и, таким образом, позволяет получать крупные слитки.

Способ теплообменника или СТО можно использовать для выращивания или приготовления состава, который определен основной химической формулой составляющих:



25 или более общей химической формулой составляющих:



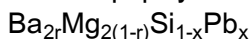
как в виде одиночного кристалла, так и в виде поликристаллического материала. При использовании такого способа не требуется применять вибрацию или перемешивание расплавленных ингредиентов в тигле. Также не требуется использовать подвижные  
30 температурные градиенты. Однако следует уделять большое внимание следующим моментам.

(1) Необходимо обеспечить, чтобы плавление основных ингредиентов состава внутри тигля, получаемого в соответствии с любой из указанных выше двух формул составляющих, происходило в атмосфере инертного газа, предпочтительно содержащей гелий или аргон. Это предотвращает избыточную потерю магния, которая может происходить из-за его высокой летучести по сравнению с другими тремя составляющими, когда состав получают в соответствии со формулой (1) составляющих, приведенной выше, и предотвращает избыточную потерю магния, селена, теллура и, в меньшей степени, стронция, которая может происходить по той же причине, что и выше, если состав  
40 получают в соответствии с приведенной выше формулой (2) составляющих благодаря поддержанию атмосферы газа при относительном давлении, предпочтительно от 2 до 30 бар, или от 0,2 до 3 МПа, в котором из тигля перед заполнением его инертным газом предварительно откачивают воздух до уровня абсолютного давления предпочтительно от  
45  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  миллиметров ртутного столба.

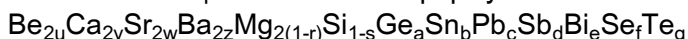
(2) Тигель, используемый для плавления основных ингредиентов состава, должен состоять из материала, который не загрязняет ингредиенты и химически не реагирует с ними. Следовательно, он должен содержать материал в соответствии с другим вариантом выполнения настоящего изобретения, раскрытым выше в данном описании. Например,  
50 тигли, изготовленные из кварца или даже графита, должны быть полностью исключены. Они абсолютно не могут и не должны использоваться для получения или приготовления состава в соответствии с различными вариантами выполнения настоящего изобретения, описанными выше в данном описании. Состав может быть приготовлен или получен с использованием технологии порошковой металлургии. Последняя имеет определенное

преимущество по сравнению со способом металлургического плавления, состоящее в том, что таким образом устраняются или исключаются избыточные потери магния и, возможно, также селена, теллура и стронция, в случае, когда один или несколько из последних

5 летучести и высокого давления паров, что в последствии затрудняет получение идеального стехиометрического соотношения соединений и твердых растворов. Другое преимущество способа порошковой металлургии, по сравнению с технологией металлургического плавления состоит в том, что в этом способе предотвращается потеря однородности получаемого сплава, в случае, когда сплав содержит элементы с сильно  
10 отличающимися атомным весом или плотностью. Технология или способ металлургического плавления при таких условиях требует применения интенсивной вибрации или перемешивания расплавленных ингредиентов для обеспечения полной однородности получаемого твердого раствора. При использовании технологии порошковой металлургии для получения или выращивания состава, определенного в соответствии с  
15 основной формулой составляющих:



или более общей химической формулой составляющих:



может быть принята или выполнена любая из следующих альтернативных процедур:

20 (1) Основные ингредиенты, а именно элементы, смешивают и расплавляют вместе.

Полученный в результате твердый раствор или сплав затем измельчают и растирают, обычно в планетарной шаровой мельнице. Полученный в результате порошок затем подвергают горячему прессованию с использованием горячего одноосевого пресса или  
холодному прессованию и затем подвергают обжигу.

25 (2) Основные ингредиенты или составляющие элементы измельчают и растирают в планетарной шаровой мельнице и подвергают горячему прессованию с помощью горячего одноосевого пресса или холодному прессованию и затем подвергают обжигу без предварительного плавления.

30 (3) Отдельные интерметаллические соединения готовят путем перемешивания и совместного сплавления соответствующих основных элементов. Полученные в результате соединения затем совместно измельчают и растирают в планетарной шаровой мельнице, затем подвергают горячему прессованию с использованием горячего одноосевого пресса или холодному прессованию и затем подвергают обжигу.

При любом выбранном способе порошковой металлургии следует уделять внимание  
35 тому, чтобы измельчение и распыление ингредиентов выполнялось только один раз. Это необходимо для уменьшения до абсолютного минимума загрязнения или нежелательного легирования полученного в результате состава железом, которое обычно поступает из стальных перемалывающих шаров планетарной шаровой мельницы. Такое легирование или загрязнение должно быть полностью исключено. Для обеспечения этого шары  
40 мельницы изготавливают из материала, который не взаимодействует механически с ингредиентами состава, измельчаемыми в планетарной шаровой мельнице. Например, для изготовления перемалывающих шаров можно выбрать сталь гораздо более твердого сорта. Эту проблему можно решить, уделяя особое внимание металлургическому составу или строению, а также используя необходимую термическую обработку для получения  
45 требуемой микроструктуры.

Альтернативное решение для предотвращения или исключения загрязнения в ходе измельчения состоит в выборе вместо стали другого материала для изготовления перемалывающих шаров. Этот этап может не потребоваться, если для изготовления перемалывающих шаров будет найдена или выбрана сталь гораздо более твердого сорта.  
50 В противном случае необходимо выбрать другой материал, который не подвержен существенной эрозии или износу в результате механического взаимодействия с ингредиентами, подвергающимися измельчению.

При использовании технологии порошковой металлургии в соответствии с одной из

приведенных выше трех процедур следует пользоваться следующими существенными рекомендациями.

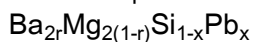
(1) Если основные ингредиенты, которые являются либо исходными элементами, либо самими интерметаллическими соединениями, были предварительно смешаны и сплавлены вместе, предпочтительно использовать обработку с помощью холодного одноосного прессования, после которого следует обжиг.

(2) Если основные ингредиенты, которые являются либо исходными элементами, либо самими интерметаллическими соединениями, не были первоначально сплавлены вместе, то следует использовать горячее прессование смеси с использованием горячего одноосного пресса.

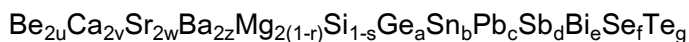
(3) Для исключения дополнительного нежелательного легирования или загрязнения во время выполнения способа порошковой металлургии, независимо от того, какую из приведенных выше двух процедур используют, как для горячего прессования, так и для холодного прессования и последующего обжига измельченных и распыленных ингредиентов предпочтительно использовать платиновый цилиндр и платиновый плунжер.

(4) Технологию порошковой металлургии, в частности обжиг, а также процесс горячего прессования предпочтительно следует выполнять в атмосфере газообразного аргона. Другими словами, прямой контакт получаемого состава с кислородом и влагой атмосферы или воздухом вообще во время выполнения способа порошковой металлургии необходимо полностью исключить. Такие же условия следует также обеспечить при длительной работе термоэлектрических устройств преобразования энергии, содержащих состав, а именно основной материал, из которого изготовлены отводы n-типа или p-типа устройства. Эти условия необходимы для предотвращения практически гарантированного ухудшения термоэлектрических свойств состава при выполнении исходного этапа изготовления с помощью способа порошковой металлургии, а также во время длительного использования состава для прямого термоэлектрического преобразования энергии.

(5) Для приготовления состава, определяемого с использованием основной формулы составляющих или более общей химической формулы составляющих:



или:



соответственно, путем механического сплавления стехиометрических количеств составляющих элементов в форме крупных частиц ( $\leq 5$  миллиметров) загружают в резервуары, предпочтительно изготовленные из очень твердой стали специального сорта или другого соответствующего материала, в объеме приблизительно 500 миллилитров, вместе с приблизительно 100 перемалывающими шарами, также предпочтительно изготовленными из очень твердой стали специального сорта или из другого соответствующего материала, причем диаметр каждого из шаров составляет 10 миллиметров, и 150 миллилитров n-гексана. Ампулы герметизируют в атмосфере аргона. Процесс перемола или распыления предпочтительно выполняют в соответствующей планетарной шаровой мельнице в течение 8-150 часов или в течение другого соответствующего периода. Уплотнение порошков предпочтительно выполняют с использованием горячего одноосного пресса в вакууме, который соответствует абсолютному давлению  $p \leq 10^{-4}$  миллибар, с использованием давления пресса предпочтительно 50 МПа, и при температуре предпочтительно от 1073 К до 1123 К. В качестве альтернативы уплотнение порошков можно выполнять в атмосфере инертного газа, предпочтительно аргона. В качестве альтернативы уплотнение порошков или распыленных ингредиентов также можно выполнять с использованием холодного прессования, с помощью холодного одноосного пресса, с последующим обжигом при температуре предпочтительно от 1073 К до 1200 К, предпочтительно в вакууме, соответствующем абсолютному давлению  $p \leq 10^{-4}$  миллибар, или в качестве альтернативы в атмосфере инертного газа, предпочтительно аргона.

(6) Для дальнейшего обеспечения отсутствия загрязнения или нежелательного

легирования во время растирания уже измельченных составляющих, в частности железом или Fe, как резервуары, так и перемалывающие шары, используемые для этой цели в качестве основных компонентов планетарной шаровой мельницы, должны быть

5 изготовлены из той же стали из специального сплава с очень высокой твердостью. В случае, когда такая мера невыполнима или нецелесообразна, для этой цели должен быть найден или выбран другой материал, обладающий адекватно высоким уровнем твердости. Другими словами, сплав или сплавы стали, используемые в настоящее время для изготовления вышеуказанных резервуаров и перемалывающих шаров, должны быть

10 заменены на другой, более твердый материал, который представляет собой другой сплав стали или совершенно другой материал.

Проведенные недавно экспериментальные исследовательские работы, относящиеся к приготовлению, обеспечению температурной зависимости коэффициента Зеебека, электрического удельного сопротивления и термоэлектрического коэффициента мощности, а также долговременного поддержания рабочих характеристик силицида магния  $Mg_2Si$  при

15 использовании его для термоэлектрического преобразования энергии, показали, что:

(1) термоэлектрические свойства образца  $Mg_2Si$ , приготовленного с использованием технологии порошковой металлургии, а именно с помощью холодного прессования с последующим обжигом, в диапазоне температур от 1073 К до 1200 К в атмосфере аргона, являются гораздо лучшими, чем у образца, полученного по технологии приготовления из

20 смеси, при выполнении которой образец в течение различных периодов подвергается воздействию атмосферного кислорода. Другими словами, приготовление  $Mg_2Si$  с помощью традиционных способов литья или металлургического плавления при воздействии кислорода атмосферы приводит к получению материала с существенно ухудшенными значениями коэффициента Зеебека, электрического сопротивления и термоэлектрического

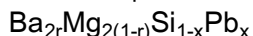
25 коэффициента мощности; и

(2) термоэлектрические рабочие характеристики образца, приготовленного сначала с помощью холодного прессования с последующим обжигом в атмосфере аргона, по существу, ухудшаются после различных периодов воздействия воздуха атмосферы из-за сублимации и окисления магния.

30 Таким образом, силицид магния  $Mg_2Si$  должен быть приготовлен, а также должен использоваться в условиях изоляции от воздуха атмосферы, а именно в атмосфере инертного газа, предпочтительно аргона. Кроме того, технология порошковой металлургии, как с использованием холодного прессования с последующим обжигом, так и горячего прессования, является намного более предпочтительным, чем традиционный

35 способ металлургического плавления, в качестве средства приготовления или получения соединения. Как указано выше, вышеуказанное соединение также можно содержать в изоляции от воздуха атмосферы или кислорода. Это означает, что силицид магния  $Mg_2Si$  должен быть приготовлен, а также должен использоваться либо в условиях абсолютного вакуума, или в среде, предпочтительно состоящей из аргона.

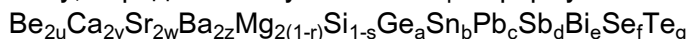
40 Кроме того, аргументы и факты, приведенные в предыдущих двух параграфах, также относятся к составу, который, в основном, определяют химической формулой составляющих:



Несмотря на то, что в вышеприведенной формуле часть магния заменена барием и

45 часть кремния заменена свинцом, состав, тем не менее, по существу, состоит из силицида магния  $Mg_2Si$ . Следовательно, все указанные выше условия и предостережения в отношении приготовления, обеспечения зависимости от температуры термоэлектрических свойств, а также долговременного поддержания термоэлектрических параметров силицида магния  $Mg_2Si$ , по существу, также применимы к составу, определенному в соответствии с

50 приведенной выше основной формулой составляющих. Таким образом, те же условия и предостережения могут быть безопасно расширены и в той же степени применимы к составу, определенному более общей формулой составляющих:



Рассеяние сплава используют как мощный способ понижения теплопроводности кристаллической решетки термоэлектрических материалов. Поскольку теплопроводность кристаллической решетки очень близка к общему значению теплопроводности, в частности, полупроводников при относительно низких температурах, это приводит к увеличению

5 термоэлектрического показателя качества этих материалов. Следовательно, наиболее полезные термоэлектрические материалы представляют собой сплавы или твердые растворы, поскольку теплопроводность их кристаллической решетки понижена из-за

10 рассеяния сплава. Однако одновременно с этим при сплавлении или смешивании также, в общем, снижается электрическая подвижность, а также электропроводность. Сплавление или формирование твердых растворов, тем не менее, является технологией, успешно

15 применяемой для приготовления термоэлектрических материалов, поскольку снижение теплопроводности кристаллической решетки обычно выражено намного сильнее, чем уменьшение электропроводности. Однако, если рассматривать только электрические

20 параметры, например термоэлектрический коэффициент мощности  $S^2\sigma$ , чистый материал, как элементарный, так и соединение, обычно работает намного лучше, чем сплав или твердый раствор.

Оптимизация термоэлектрического показателя качества любого материала представляет собой очень сложный и трудновыполнимый предмет. В частности, для полупроводников используют два основных и наиболее практичных способа оптимизации:

25 легирование чужеродными примесями, а также формирование сплавов или твердых растворов. Единственный применяемый на практике способ управления коэффициентом термоэлектрической мощности или коэффициентом Зеебека  $S$  состоит в изменении концентрации свободных носителей заряда. Это подразумевает изменение уровня легирования. Таким образом, увеличение уровня легирования приводит к уменьшению

30 коэффициента Зеебека и наоборот. Совершенно противоположная ситуация с электропроводностью. Увеличение уровня легирования увеличивает количество свободных носителей заряда, то есть электронов или дырок, и это приводит к повышению электропроводности. Что касается теплопроводности или потока тепла, следует понимать, что теплопроводность обеспечивается как фононами, так и электронами. Поэтому

35 теплопроводность содержит два компонента: решеточный компонент или компонент фононов и электронный компонент. Фактически, вклад электронного компонента в теплопроводность приблизительно пропорционален электропроводности. Эту пропорциональную зависимость между электропроводностью и теплопроводностью, которая обеспечивается носителями заряда или электронами, называют законом Видемана-Франца. Коэффициент пропорциональности между электронным компонентом

40 теплопроводности  $k_{el}$  и электропроводностью  $\sigma$  называют числом Лоренца  $L$ . Этот закон имеет большое значение в теоретической физике твердого вещества. Это связано с тем, что вышеуказанный закон, хотя он был первоначально выведен и установлен для металлов, также применим для полупроводников или любого другого соответствующего

45 материала. Следует, однако, учитывать, что возможность такого применения является действительной и оно обеспечивает точность до тех пор, пока теплопроводность неметаллических материалов состоит из электронного компонента и компонента кристаллической решетки или фононового компонента. Таким образом, общая теплопроводность полупроводникового материала может быть выражена как:

$$k = k_{\text{решетки}} + k_{\text{электронов}} = k_{\text{решетки}} + \sigma L T,$$

где  $T$  представляет абсолютную или термодинамическую температуру в кельвинах.

Вообще говоря, коэффициент Зеебека и компонент кристаллической решетки или компонент фононов теплопроводности понижается при повышении уровня легирования, то есть при увеличении количества свободных носителей заряда. С другой стороны,

50 электропроводность и электронный компонент теплопроводности повышаются при повышении уровня легирования. Следовательно, оптимальный уровень легирования, то есть уровень, при котором обеспечивается максимальное значение термоэлектрического показателя качества, находится в диапазоне от  $10^{19}$  до  $10^{20}$  носителей на кубический

сантиметр.

При формировании сплава или твердого раствора двух или нескольких полупроводников, элементов или соединений обычно происходят следующие явления: коэффициент Зеебека изменяется очень незначительно при изменении состава сплава.

5 Это в особенности справедливо в отношении полупроводников, но, определенно, не в отношении металлов. Кроме того, из-за рассеяния сплава как электрическая проводимость, так и теплопроводность, в общем, будут иметь меньшие значения, чем простое линейное среднее число соответствующих значений двух или более компонентов сплава. Фактически, из-за рассеяния сплава проявляется тенденция влияния на  
10 теплопроводность, в частности на ее решетчатый компонент, в большей степени, чем на электропроводность. В действительности, теплопроводность, получаемая при смешении двух или более полупроводников, определяется исключительно компонентами или ингредиентами, имеющими наибольшее различие атомного веса и объема, занимаемого атомами (ковалентный объем). Следовательно, теплопроводность принимает  
15 определенное минимальное значение при некотором промежуточном составе между значениями  $x=0$  и  $x=1$  и обычно существенно ниже, чем соответствующие значения любого из них.

Обычно можно определить теплопроводность кристаллической решетки, получаемой в результате смешивания или сплавления любых двух полупроводников. Такая возможность  
20 основана на теории, первоначально разработанной П.Дж.Клеменсом в 1955 г., хотя она более известна под названием теории Кэллавея. Для рассеяния фононов точечными дефектами, в основном, из-за различия их масс профессор Клеменс вывел следующее уравнение, определяющее получаемое в результате изменение решеточной теплопроводности:

$$25 \quad k = \frac{K}{2\pi^2\nu} \frac{\omega_0}{B} \tan^{-1} \frac{\omega_D}{\omega_0} = k_0 \frac{\omega_0}{\omega_D} \tan^{-1} \frac{\omega_D}{\omega_0}$$

где  $k$  представляет решеточную теплопроводность в результате рассеяния на точечных дефектах,  $\omega_0$  представляет нулевую угловую частоту колебаний фонона, при которой  
30 средний путь свободного пробега до рассеяния на точечном дефекте равен этому значению для собственного рассеяния,  $\omega_D$  представляет частоту дебаевских колебаний фонона  $=k\theta_D/h$ ,  $K$  - постоянная Больцмана, и  $\nu$  - скорость звука или скорость фонона. При отсутствии точечных дефектов, то есть для чистого или несплавленного полупроводника, его собственную решетчатую теплопроводность можно определить по следующему уравнению:

$$35 \quad k_{\text{int}} = k_0 = \frac{K}{2\pi^2\nu} \frac{\omega_D}{B}$$

где  $B$  - константа. Таким образом, можно вывести:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\omega_0}{\omega_D} \arctan \frac{\omega_D}{\omega_0}$$

40 в крайнем случае сильного рассеяния на точечных дефектах

$$\arctan \frac{\omega_D}{\omega_0} = \frac{\pi}{2}$$

и поэтому

$$45 \quad k = \frac{\pi}{2} k_0 \frac{\omega_0}{\omega_D}$$

основываясь на работе Кэллавея и Фон Байера, Борщевски, Кейлет и Флериал (Callaway, Von Baeyer, Borshchevsky, Caillat, Fleuriel) смогли свести приведенные выше теоретические результаты П.Г.Клеменса к следующей форме, которая, в общем,  
50 более полезна для проведения практических расчетов:

$$k_{\text{сплава}} = \frac{\tan^{-1} u}{u} k_{\text{чистого}}$$

где  $u \approx (3G\Gamma_{\text{чистого}})^{\frac{1}{2}}$

и  $G = \frac{\pi^2 \theta_D \delta^3}{3h v_s^2}$

5 где  $\theta_D$  представляет дебаевскую температуру,  $\delta^3$  представляет средний объем, приходящийся на один атом в кристалле,  $v_s$  - средняя скорость звука или скорость фонона,  $h$  - постоянная Планка,  $u$  - параметр масштабирования рассеяния сплава и  $\Gamma$  представляет параметр рассеяния сплава. Приведенные выше уравнения можно  
10 применять для всех типов сплавов, или твердых растворов, в частности для тех, которые основаны на химических или интерметаллических соединениях. Скорость звука  $v_s$  предпочтительно получают путем прямого измерения. Параметр рассеяния включает как член, представляющий флуктуацию массы  $\Gamma_A^M$ , так и член, представляющий флуктуацию объема  $\Gamma_A^V$ , определяемые следующим образом:

15 
$$\Gamma_A^M = \sum_i f_i^A \left[ 1 - \frac{M_i}{\bar{M}_A} \right]^2$$

20 
$$\Gamma_A^V = \sum_i f_i^A \varepsilon_A \left[ 1 - \frac{r_i}{\bar{r}_A} \right]^2$$

где  $\bar{M}_A = \sum_i f_i^A M_i$

25  $\bar{r}_A = \sum_i f_i^A r_i$

$f_i^A$  - относительная пропорция каждого атома определенного размера A,

$\varepsilon_{A,B,C,D}$  - регулируемые параметры деформации,

$\bar{M}$  - общая средняя масса для сплава =  $\sum_i p_i \bar{M}_i$ ,

30  $p_i$  - атомарная пропорция атомов A в соединении =  $\frac{a}{a+b+c+d}$ ,

где  $A_a B_b C_c D_d$  представляет, например, химическую формулу составляющих конкретного сплава или раствора; A, B, C и D представляют отдельные элементы. Суммарный параметр рассеяния сплава определяют по формуле:

35 
$$\Gamma = \sum_i p_i \left[ \left( \frac{\bar{M}_i}{\bar{M}} \right) \Gamma_i^M + \Gamma_i^V \right]$$

Приведенный выше теоретический анализ предназначен для показа того, что для минимизации решетчатой теплопроводности сплава или твердого раствора флуктуации как  
40 массы, так и объема должны быть максимальными. Однако нет никакой возможности контролировать эти флуктуации массы и объема независимо друг от друга. Оба эти параметра одновременно определяют по природе элементов, выбранных для состава сплава или твердого раствора, с которыми проводится работа или которые пытаются разработать. Кроме того, флуктуация массы или различия между массой элементов в  
45 соответствующих узлах решетки в значительно большей степени влияет на снижение решетчатой теплопроводности, чем флуктуации объема или различия в объеме. Кроме того, параметр флуктуации массы обычно можно рассчитать более точно, чем параметр флуктуации объема. Это происходит из-за того факта, что для точного определения параметра флуктуации объема требуется иметь точные значения параметра  
50 деформации  $\varepsilon$ . Поскольку надежные данные для параметра деформации  $\varepsilon$  обычно недоступны, в частности, для новых материалов, таких как сплавы или твердые растворы, которые составляют варианты выполнения настоящего изобретения, необходимо проводить экспериментальные измерения на образцах этих сплавов или твердых

растворов. Кроме того, дополнительный механизм, а именно фонон-электронное взаимодействие, или фононное рассеяние носителями заряда или электронами, может привести к дополнительному снижению решетчатой теплопроводности. Такое дополнительное рассеяние очень заметно или выделяется, в частности, в сильно легированных полупроводниках n-типа, а именно в таких полупроводниках, которые имеют концентрацию свободных носителей заряда в диапазоне от  $1 \times 10^{19}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

Для разработки или выбора идеального термоэлектрического материала, который имеет наибольшее возможное значение термоэлектрического показателя качества, теплопроводность должна быть минимизирована. В термоэлектрической паре, предназначенной для генерирования энергии, или в термопаре, например, высокая теплопроводность означает, что тепло будет передаваться или будет накоротко замкнутым непосредственно от горячего перехода на холодный переход, без преобразования в электрическую энергию. В анализе, приведенном выше в данном описании, с использованием "критерия выбора тяжелого элемента" А.Ф.Иоффе для минимизации теплопроводности нашего предполагаемого идеального термоэлектрического материала, вышеуказанная минимизация достигалась благодаря выбору висмута или свинца в качестве составляющего этого идеального термоэлектрического материала. Поскольку эти два элемента имеют приблизительно одинаковый атомный вес, то есть 207,2 у Pb и 208,98 у Bi, оба имеют равный шанс выбора для использования в составе вещества. При этом висмут Bi имеет намного меньшую теплопроводность, чем свинец Pb, в то время, как их температура плавления находится приблизительно на одном уровне.

Поскольку разработанный материал, по существу, представляет собой полупроводник, второй вариант выбора представляет кремний. В действительности, кремний вместе с германием являются самыми подлинными полупроводниковыми элементами во всей Периодической таблице Менделеева. Однако, поскольку кремний также классифицируется как неметалл, или полуметалл, это дает ему преимущество по сравнению с германием. Это подтверждается тем фактом, что электропроводность кремния при температуре 20°C составляет  $2,52 \times 10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , в то время как электропроводность германия составляет  $1,45 \times 10^{-2} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ . Это обеспечивает предпочтение в выборе кремния по сравнению с германием.

Поскольку кремний имеет относительно высокое значение теплопроводности, составляющее приблизительно  $1,49 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$ , при комнатной температуре, она должна быть уменьшена или минимизирована в максимально возможной степени. Один из способов достижения этого состоит в сплавлении кремния с магнием или более точно в формировании химического соединения между кремнием и магнием. Это приводит к формированию соединения силицид магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , который имеет теплопроводность при комнатной температуре, составляющую приблизительно  $0,08 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Таким образом, благодаря реакции Mg с Si можно снизить теплопроводность последнего приблизительно в 19 раз, что является достаточно существенным, и при этом не возникает серьезное нарушение исключительных полупроводниковых свойств кремния, в частности его высокой термоэлектрической мощности. Таким образом, магний представляет собой третий выбранный элемент.

Выбранные три элемента, а именно висмут или свинец, кремний и магний, представляют собой основные составляющие состава. Далее требуется перейти к следующему этапу и выбрать четвертый элемент для получения состава в соответствии с настоящим изобретением. Поскольку основная цель состоит в минимизации теплопроводности, четвертый элемент выбирают так, чтобы это привело к существенному снижению теплопроводности, благодаря его "взаимодействию" с магнием, приводящему к рассеянию сплава. Для обеспечения максимальной эффективности этот элемент предпочтительно должен иметь такую же электронную структуру, то есть он должен принадлежать к той же группе, что и магний. Поэтому следует обратить внимание на группу ПА, которая, помимо



магния, также включает бериллий, кальций, стронций, барий и радий. Используя еще раз "критерий выбора тяжелого элемента", можно было бы выбрать радий, поскольку он обладает наибольшим атомным весом из всех элементов в группе HA, равным 226. Тем не менее радий следует исключить из-за его высокой радиоактивности. Это оставляет только четыре элемента для выбора, в частности бериллий, кальций, стронций и барий. Поскольку барий имеет наибольший атомный вес из всех перечисленных четырех элементов, в качестве четвертого и последнего элемента выбирают барий. Это гарантирует то, что взаимодействие, приводящее к "рассеянию сплава" или скорее "рассеянию флуктуации массы и объема", между Mg и Ba будет максимально большим. Это позволяет получить минимальное или наименее возможное значение решеточной теплопроводности предполагаемого состава.

Возвращаясь к первому выбору элемента для предполагаемого состава, следует выбрать либо свинец, либо висмут. Поскольку степени взаимодействия, приводящего к "рассеянию из-за флуктуации массы и объема", между Si и Pb и Bi приблизительно равны, критерий принятия решения или фактор составляет степень подобия электронной структуры между кремнием и одним из этих двух элементов. В результате предпочтение можно отдать свинцу Pb, поскольку свинец и кремний принадлежат к одной колонке или группе Периодической таблицы Менделеева, то есть к группе IVB, в то время как висмут принадлежит к группе VB. И поэтому он имеет электронную структуру, отличающуюся от структуры кремния. Поэтому висмут исключают или отбрасывают, и первый выбранный элемент представляет собой свинец Pb. Следовательно, состав окончательно включает четыре элемента: свинец, кремний, магний и барий. Этот состав представляет собой основной вариант выполнения настоящего изобретения. Просматривая Периодическую таблицу элементов Менделеева, можно видеть, что все эти четыре элемента занимают углы прямоугольника. Как указано выше, решетчатая теплопроводность состава уменьшается в результате двойного взаимодействия, а именно "рассеяния из-за флуктуации массы и объема" между атомами кремния и свинца, и в результате другого взаимодействия, выражающегося в "рассеянии из-за флуктуации массы и объема" между атомами магния и бария. Двойное или двойное "рассеяние из-за флуктуации массы и объема" приводит к очень существенному снижению решетчатой теплопроводности получаемого в результате состава. Это становится очевидным из следующей таблицы:

Элемент	Mg	Ba	Si	Pb
Атомный вес	24,305	137,327	28,086	207,2
Радиус атома, Å (ковалентный)	1,36	1,98	1,11	1,47
Объем, занимаемый атомом, см <sup>3</sup> /моль = $\frac{\text{атомный вес}}{\text{плотность}}$	13,97	38,21	12,05	18,27
Электроотрицательность	1,31	0,89	1,90	2,33

из которой можно сделать вывод о том, что:

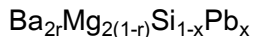
(1) Существует очень сильное рассеяние из-за флуктуации массы между атомами Mg и атомами Ba, а также между атомами Si и атомами Pb. Это происходит из-за значительного различия атомного веса между Mg и Ba, а также между Si и Pb.

(2) Также существует рассеяние в определенной степени из-за флуктуации объема между атомами Mg и Ba, а также между атомами Si и Pb. Это происходит из-за различий в радиусе атомов и в объеме, занимаемом атомами, между Mg и Ba, а также между Si и Pb.

(3) Из-за преобладающих различий в электроотрицательности Mg и Ba проявляют тенденцию к химической реакции и формированию соединений с каждым из Si и Pb соответственно. Таким образом, состав может быть получен в виде сплава или твердого раствора из интерметаллических соединений, содержащих силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария.

(4) Маловероятно, что Mg и Ba, а также Si и Pb будут формировать химические соединения из-за значительно меньших различий электроотрицательности между ними по сравнению с этими значениями между Mg и Si, и Mg и Pb, а также между Ba и Si, и Ba и Pb. Следовательно, получаемый таким образом состав определяется следующей

химической формулой составляющих:



Из вышеуказанной формулы очевидно, что состав, по существу, состоит из силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , в котором часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом. Это, очевидно, обусловлено для существенного снижения или минимизации теплопроводности состава, в особенности его решеточной теплопроводности. Получаемый таким образом состав должен иметь минимально возможное значение решеточной теплопроводности. Для него следует также ожидать получение минимального суммарного значения теплопроводности. С другой стороны, термоэлектрический коэффициент мощности  $S^2\sigma$  должен быть максимальным. Это достигается благодаря осторожному легированию состава соответствующими чужеродными атомами или примесями в соответствующих количествах. Легирующий агент или примесь может состоять из одного элемента или нескольких элементов и/или их соединения. Введение легирующего агента или примеси в состав вещества обычно выполняют таким образом, чтобы получить концентрацию свободных носителей заряда в диапазоне от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр. Атомарная или молекулярная пропорция легирующего агента или примеси может находиться приблизительно в диапазоне от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ . Вышеуказанные нижние пределы концентрации свободных носителей заряда и атомарных или молекулярных пропорций легирующего агента, собственно, относятся к предельному случаю, когда состав является, по существу, "нелегированным". Однако на практике состав, вероятно, предпочтительно должен быть легирован, по меньшей мере, в степени от легкой до умеренной, то есть это соответствует концентрации свободных носителей заряда от  $1 \times 10^{18}$  до  $1 \times 10^{19}$  носителей на кубический сантиметр. Обычно это приводит к существенному повышению электропроводности и, как можно полагать, термоэлектрического коэффициента мощности и, соответственно, термоэлектрического показателя качества. Предпочтительно также можно применять сильное легирование, если только в результате не будет ухудшена термоэлектрическая мощность или коэффициент Зеебека. Это означает, что концентрацию свободных носителей заряда можно поддерживать в диапазоне от  $1 \times 10^{19}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр. Это определенно приведет к максимизации термоэлектрического коэффициента мощности  $S^2\sigma$ , что при одновременной минимизации теплопроводности, как указано выше в данном описании, определенно приведет к максимизации термоэлектрического показателя качества. Таким образом, концентрация свободных носителей заряда в составе вещества предпочтительно должна находиться в пределах от  $1 \times 10^{18}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр, и при этом соответствующая атомарная или молекулярная пропорция легирующего агента или примеси предпочтительно составляет от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$ .

Следует отметить, что весь предыдущий анализ относится к термоэлектрическим характеристикам и свойствам состава при работе на относительно низких температурах, то есть не выше приблизительно комнатной температуры. Следует также подчеркнуть, что состав проявляет тенденцию иметь свойства вещества n-типа при низких температурах, даже без легирования. По мере повышения температуры материала концентрация носителей заряда проявляет тенденцию к увеличению из-за теплового активирования, и характеристики n-типа становятся более выраженными. Например, для нелегированных образцов  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , приготовленных с использованием технологии порошковой металлургии с применением холодного одноосевого прессования и с последующим обжигом, в отсутствие контакта с кислородом атмосферы, было определено существенное увеличение термоэлектрической мощности и термоэлектрического коэффициента мощности по мере подъема температуры от приблизительно 300 К до максимального значения или плато на уровне приблизительно 800 К. При этом было определено, что образцы представляли собой полупроводник n-типа. Это указывает на то, что легирование, вероятно, может не понадобиться вообще при приготовлении или получении термоэлементов n-типа или отводов термоэлектрических устройств, состоящих из вышеуказанного состава.

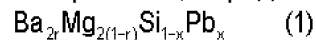
Преднамеренное легирование состава для придания ему свойств n-типа может использоваться только в случае необходимости. Вышеописанное в особенности справедливо для рабочих температур, существенно превышающих комнатную температуру.

- 5 То же самое относится к случаю, когда состав используют для изготовления отвода r-типа или термоэлемента термоэлектрического устройства преобразования энергии. Для получения такого материала r-типа определено необходимо легирование акцептором или примесью или легирующим элементом r-типа. Способ выполнения такого легирования
- 10 подробно описан в соответствующих вариантах выполнения настоящего изобретения, приведенных выше в данном описании, а также в предыдущих нескольких абзацах. Таким образом, получение термоэлектрического материала r-типа, в общем, выполняется более сложно, чем получение материала n-типа. Это в особенности относится к материалам, состоящим из нескольких элементов, со значительными различиями атомного веса и
- 15 объемов, занимаемых атомами, таких как сплав или твердый раствор плумбида силицида магния бария, с которым мы имеем дело и который составляет фундаментальный вариант выполнения настоящего изобретения. Все эти материалы проявляют тенденцию быть полупроводником n-типа, и эта тенденция становится все более и более выраженной, то есть становится все более сильной по мере повышения температуры, когда ее значение значительно превышает уровень комнатной температуры. Кроме того, термоэлектрические
- 20 характеристики материалов r-типа обычно проявляют тенденцию иметь худшее значение, чем у материалов n-типа. Это происходит из-за того, что мобильность дырок, в общем, меньше, чем мобильность электронов. Острота обеих этих проблем может быть снижена благодаря тщательному подбору условий процесса или способа легирования. Эта ситуация может быть дополнительно улучшена, когда состав r-типа вообще не используют для
- 25 целей генерирования энергии, а только в устройствах, предназначенных для термоэлектрической перекачки тепла и термоэлектрического охлаждения, которые работают при более низких температурах. В термоэлектрических устройствах генерирования энергии следует уделять чрезвычайное внимание технологии или способу легирования, например виду легирующего материала и уровню легирования, вместе с
- 30 использованием технологии ФСМ или технологии функционально сортированного материала, как описано выше в нескольких вариантах выполнения, приведенных в данном описании, что может помочь улучшить ситуацию. Если все же возникает проблема с составом r-типа в отношении его термоэлектрической характеристики или возможности его получения и поддержания его характеристик r-типа, в частности, при высоких
- 35 температурах, возможно заменить состав r-типа на пассивный отвод Голдсмида (Goldsmid), состоящий из сверхпроводника с высокой критической температурой. В таком случае состав в том виде, как он определен в настоящем описании, можно использовать для изготовления только отвода n-типа или термоэлемента устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии. Таким образом, в предполагаемом
- 40 идеальном термоэлектрическом устройстве, которое содержит отвод или термоэлемент n-типа, состоящий из состава и пассивного отвода или термоэлемента Голдсмида, заменяющего отвод r-типа, общая рабочая характеристика устройства полностью определяется рабочими характеристиками отвода n-типа. Фактически, пассивный отвод просто используется для завершения или замыкания электрической цепи. Его
- 45 использование не приводит к какому-либо увеличению или снижению какой-либо из термоэлектрических характеристик или эффективности преобразования энергии устройства. Однако косвенно он влияет на них, поскольку позволяет избежать использования отвода r-типа с плохими характеристиками, что привело бы к некоторому ухудшению термоэлектрических характеристик и эффективности преобразования энергии.
- 50 Альтернативный вариант выполнения настоящего изобретения также основан на соединении силицид магния  $Mg_2Si$  с единственным отличием, состоящим в том, что часть магния заменена, по меньшей мере, одним элементом, выбранным из группы из четырех элементов, содержащей бериллий, кальций, стронций и барий, и что часть кремния

заменена, по меньшей мере, одним из элементов, выбранным из группы из семи элементов, содержащих германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур. Получаемый в результате альтернативный состав поэтому имеет следующую химическую формулу составляющих ингредиентов:



Следует подчеркнуть, что основной или центральный вариант выполнения настоящего изобретения, определенный формулой:



10 представляет собой только специальный случай указанной выше, более общей, более полной формулы составляющих ингредиентов №(2), в которой каждое из значений u, v, w, a, b, d, e, f и g установлены равными нулю. Если сравнивать две приведенные выше формулы состава, можно отметить следующие моменты.

15 (1) Сплавы или твердые растворы, приготовленные в соответствии с основным вариантом выполнения или формулой №(1), будут иметь абсолютный минимум или минимально возможные значения теплопроводности, в частности ее решеточный компонент.

20 (2) Сплавы или твердые растворы, приготовленные в соответствии с альтернативным вариантом выполнения или формулой №(2), будут проявлять тенденцию иметь более высокое значение теплопроводности, чем сплавы, приготовленные в соответствии с формулой №(1). Использование формулы №(2), однако, может привести к получению альтернативных составов вещества, имеющих более высокие средние значения ширины запрещенной энергетической зоны и температуры плавления, что может оказаться полезным для вариантов применения с более высокой температурой.

25 (3) Независимо от того, что указано в пункте (2), приведенном выше, как барий, так и свинец должны присутствовать в составе хотя бы в меньших количествах или пропорциях для того, чтобы не слишком ухудшить минимальное значение решеточной теплопроводности или не перейти к значительно более высокому ее уровню.

30 (4) Висмут также можно использовать как частичную замену или замещение кремния в соответствии с формулой №(2), приведенной выше. Однако он может не быть в такой же степени эффективным, как свинец, для снижения решеточной теплопроводности получаемого в результате состава до абсолютного минимума. Это происходит из-за того факта, что он не настолько совместим с кремнием, как свинец, и также из-за того, что висмут и кремний имеют различные электронные структуры, поскольку они принадлежат к различным группам в Периодической таблице Менделеева. Тем не менее висмут может 35 способствовать улучшению термоэлектрического коэффициента мощности состава. Кроме того, висмут можно использовать как частичную замену кремния, предпочтительно не только по отдельности, но и в комбинации со свинцом. Это является предпочтительным для предотвращения отклонения от минимального значения решеточной теплопроводности.

40 (5) В формуле составляющих №(2), приведенной выше, представляющей альтернативный, более широкий вариант выполнения настоящего изобретения, не указано то, что атомарная пропорция любого из элементов, кроме бария и свинца, которые заменяют часть магния или часть кремния, не может быть равной нулю. Это обеспечивает наиболее широкий возможный охват или объем альтернативного варианта выполнения.

45 (6) Независимо от всего приведенного выше анализа формула составляющих №(1), приведенная выше, также представляет фундаментальный или центральный вариант выполнения настоящего изобретения.

50 Следующие показатели или принципы получения хороших термоэлектрических материалов с высоким значением показателя качества и высокой эффективностью преобразования энергии были установлены А.Ф.Иоффе в 1957 г. для стандартных полупроводников полоскового типа.

(1) Отношение мобильности носителя заряда к решеточной теплопроводности должно быть максимальным. Поскольку при смешении нескольких составляющих вместе для

формирования сплава или твердого раствора всегда проявляется тенденция ухудшения мобильности электронов и дырок, в случае, когда материал не представляет собой монокристалл, а также когда температура гораздо выше комнатной температуры, единственный способ достижения этого условия состоит в существенном снижении

5 решеточной теплопроводности.

(2) Ширина запрещенной энергетической зоны  $E_g$  должна быть больше, чем  $4k_B T_{int}$ , где  $k_B$  представляет постоянную Больцмана, и  $T_{int}$  представляет собственную или максимальную рабочую температуру горячего перехода, выраженную в кельвинах. Если предположить  $T_{int}=880^\circ\text{C}$ , или  $1073\text{ K}$ , это дает значение  $E_g=0,37\text{ eV}$  (электрон-вольт).

10 (3) Полупроводник может быть легирован до примесного режима. Приведенные выше критерии были дополнительно проработаны Пьером Эйгренем, который в конечном счете привел их к следующей, более практичной форме: в хороших термоэлектрических механизмах (устройствах генерирования энергии), работающих при температуре холодного источника (перехода), близкой к комнатной, необходимо использовать материалы,

15 имеющие следующие свойства:

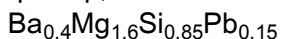
(1) Рабочая температура горячего источника (перехода) приблизительно  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ .

(2) Твердые растворы.

(3) Если возможно, анизотропные материалы.

(4) Ширина запрещенной энергетической зоны  $E_g$  порядка  $0,6\text{ eV}$ .

20 Учитывая, что ширина запрещенной энергетической зоны  $\text{Mg}_2\text{Si}$  составляет приблизительно  $0,78\text{ eV}$ , тогда для сплава или твердого раствора, приготовленного, например, в соответствии со следующей формулой состава:



25 можно приблизительно вычислить среднее значение ширины запрещенной энергетической зоны, если предположить, что существует линейная взаимозависимость между шириной запрещенной энергетической зоны соответствующих соединений и их атомарными или молекулярными пропорциями. Такие вычисления были проведены, и среднее значение ширины запрещенной энергетической зоны для такого сплава было определено равным приблизительно  $0,63\text{ eV}$ . Это указывает, что состав, относящийся к

30 основному варианту выполнения настоящего изобретения, по существу, удовлетворяет критерию №(4) Пьера Эйгрейна, в соответствии с которым требуется, чтобы ширина запрещенной энергетической зоны составляла приблизительно  $0,6\text{ eV}$ . Критерии №(1) и (2) также в принципе удовлетворяются как с использованием основного, так и с использованием альтернативного, более общего и имеющего более широкий объем

35 варианта выполнения настоящего изобретения. Критерий №(3) может быть удовлетворен только, если материал представляет собой монокристалл, поскольку монокристаллы, как известно, являются анизотропными. Полное преимущество любой анизотропии будет использовано, если состав будет получен в виде монокристалла.

В заключение следует подчеркнуть, что основная задача и цель настоящего изобретения

40 состоит в разработке или получении состава или материала, который имеет существенно пониженное или чрезвычайно низкое значение решеточной теплопроводности. Это обеспечивается следующим образом.

(1) Выбор кремния в качестве одного из основных ингредиентов состава. Поэтому кремний становится нашим первым элементом.

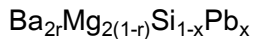
45 (2) Проведение химической реакции кремния с магнием для формирования соединения силицид магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Таким образом, магний представляет собой второй ингредиент.

(3) Замена части кремния свинцом. Поэтому свинец представляет собой третью составляющую.

50 (4) Замена части магния барием. Таким образом, барий представляет собой четвертый элемент.

Каждый из приведенных выше четырех этапов позволяет существенно снизить значение решеточной теплопроводности получаемого в результате соединения, сплава или твердого раствора. Это, конечно, относится к составу, представляющему основной вариант

выполнения настоящего изобретения, определяемому следующей формулой состава ингредиентов:



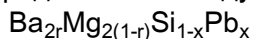
и имеющему чрезвычайно низкое значение решеточной теплопроводности. Значение решеточной электропроводности не может быть точно равно нулю, но должно быть очень близким к нему. Этот критерий составляет центральную цель настоящего изобретения.

Кроме того, одновременно предполагается получить очень высокое значение термоэлектрического коэффициента мощности PF. Такое допущение основывается на следующих фактах.

(1) Термоэлектрическую мощность нелегированного образца силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$  n-типа, приготовленного с помощью технологии порошковой металлургии с использованием холодного прессования в платиновом цилиндре с последующим отжигом в атмосфере газообразного аргона при температуре в диапазоне от 1073K до 1200K, экспериментально измерили и определили ее значение приблизительно равным  $230 \text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$  при температуре приблизительно 330K, и повышение ее до уровня приблизительно  $1000 \text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$  в диапазоне температур от 700 K до 800K. Было определено, что максимальное значение получается при температуре 760K. Экспериментально измеренное значение коэффициента мощности для того же образца было определено как изменяющееся от  $0,3 \times 10^{-3} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-2}$ , при температуре приблизительно 330K, до максимального значения приблизительно  $5,4 \times 10^{-3} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-2}$  при температуре 760K.

(2) Следовательно, термоэлектрический показатель качества образца силицида магния, приготовленного, как указано выше, является обоснованно высоким. Его значение при более высокой температуре 760K, можно вычислить на основе известного значения его теплопроводности, которая составляет приблизительно  $0,08 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , что позволяет получить значение термоэлектрического показателя качества, равное  $5,4 \times 10^{-3} \times 10^{-2} / 0,08 = 6,75 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

(3) Основной вариант выполнения настоящего изобретения содержит состав, определенный следующей формулой:

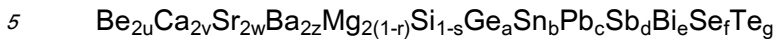


который должен иметь термоэлектрическую мощность приблизительно на том же уровне или даже выше, чем у одного силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Это подтверждается тем фактом, что силицид бария или скорее дисилицид бария  $\text{BaSi}_2$  - один из ингредиентов состава со значением ширины запрещенной энергетической зоны  $E_g = 0,48 \text{ eV}$ , известен, как имеющий значение термоэлектрической мощности  $S = 600 \text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$  при комнатной температуре. Это значение намного выше, чем у чистого  $\text{Mg}_2\text{Si}$  при той же температуре. Таким образом, относительно высокие значения термоэлектрической мощности вышеуказанного соединения  $\text{BaSi}_2$  должны привести к существенному увеличению общей термоэлектрической мощности состава. Это, кроме того, подтверждается тем фактом, что полупроводники, для которых в зонах валентности и/или в зонах проводимости доминирует характер зоны проводимости d-типа, могут проявлять способность комбинирования высокого значения коэффициента Зеебека или термоэлектрической мощности, типичного для сплавов переходных металлов, со способностью обеспечивать оптимальные уровни легирования, типичные для обычных термоэлектрических материалов. Вероятно, некоторые соединения металл-кремний обладают такой предпочтительной комбинацией свойств, и силицид бария  $\text{BaS}_2$  определенно является одним из них (более точно, дисилицид бария).

(4) Электропроводность состава, приготовленного в соответствии с пунктом (1), приведенным выше, в отношении силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$  может быть повышена с помощью легкого, умеренного или сильного легирования, с использованием в качестве легирующего агента соответствующего чужеродного атома или атомов. Однако легирование следует выполнять с предельной осторожностью, чтобы в результате него не ухудшить значение термоэлектрической мощности, S, при повышении температуры

значительно выше комнатной температуры.

(5) Термоэлектрический коэффициент мощности может быть дополнительно увеличен путем приготовления состава в соответствии с альтернативной формулой составляющих более широкого объема:

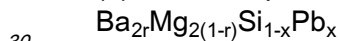


в которой Ba и Pb также присутствуют в достаточно существенных атомарных пропорциях, например, не меньше, чем приблизительно 80% от соответствующих или требуемых стехиометрических количеств, и в котором часть Ba и/или часть Pb заменяют одним или несколькими элементами, выбранными в соответствии с указаниями формулы состава ингредиентов. Это может привести к некоторому повышению термоэлектрической мощности, термоэлектрического коэффициента мощности, среднего значения ширины запрещенной энергетической зоны и средней температуры плавления получаемого в результате состава. Однако существенное уменьшение атомарных пропорций Ba и/или Pb в составе определенно приводит к соответствующему повышению решеточной теплопроводности. По мере возможности этого следует избегать. Поэтому любая возможная замена Ba и/или Pb, даже частичная с использованием другого элемента или элементов, должна быть уменьшена до абсолютного минимума для того, чтобы не оказать отрицательное влияние на решеточную теплопроводность. Идеальным решением было бы полное исключение любого рода замещений любого из элементов, то есть бария или свинца, которое могло бы привести или обеспечить абсолютно минимальное значение решеточной теплопроводности, а также абсолютное минимальное значение общей теплопроводности. По этой причине сплав или твердый раствор магния-кремния-свинца-бария составляет основу или центральный вариант выполнения настоящего изобретения. Значение термоэлектрического показателя качества вышеприведенного состава:

$$25 \quad Z = \frac{S^2 \sigma}{k} = \frac{S^2}{\rho k} = \frac{PF}{k}$$

можно вычислить с учетом следующего:

(1) Состав, приготовленный в соответствии с основной формулой состава:



где r изменяется от 0,1 до 0,4, и x изменяется от 0,1 до 0,3, должен иметь минимальное значение общей теплопроводности

$$k = k_{\text{общ}} = 0,002 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

приблизительно при комнатной температуре. Его можно считать приблизительно равным минимальному значению решеточной теплопроводности.

(2) Поскольку состав, определенный в соответствии с приведенной выше основной формулой, по существу, состоит из силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , можно предположить, что он имеет то же значение термоэлектрической мощности и коэффициента мощности, что и силицид магния. Экспериментально измеренное значение коэффициента мощности для  $\text{Mg}_2\text{Si}$  было определено равным:

$$40 \quad PF = S^2 \sigma = 5,4 \times 10^{-3} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$$

при температуре 760 К. Поэтому значение термоэлектрического коэффициента мощности составляет:

$$45 \quad Z = \frac{5,4 \times 10^{-3}}{0,002 \times 10^2} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ К}^{-1}$$

и безразмерное значение термоэлектрического коэффициента мощности становится равным:

$$ZT = 2,7 \times 10^{-2} \times 760 = 20,52$$

50 Поскольку наилучшие термоэлектрические материалы, известные или используемые в настоящее время, такие как  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}_x\text{Sn}_{1-x}$  и другие не позволяют существенно превысить значение  $ZT=1$ , полученное выше значение  $ZT$  для состава представляет настоящий прорыв в области термоэлектричества.

Настоящий анализ не был бы полным без расчета коэффициента полезного действия

термоэлектрического преобразования энергии устройства, содержащего вышеуказанный состав. Следующее уравнение, которое хорошо известно в данной области техники, можно использовать для расчета коэффициента полезного действия:

$$\eta = (1 - a) \frac{\sqrt{1 + M} - 1}{\sqrt{1 + M} + a} \quad (1)$$

где:

$$a = \frac{T_c}{T_h} = \frac{\text{температура холодного источника или перехода}}{\text{температура горячего источника или перехода}} \quad (2)$$

$$M = \frac{S^2 \sigma}{k} T_h \left( \frac{1}{2} + \frac{a}{2} \right) = Z T_h \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{T_c}{T_h} \right) \quad (3)$$

и где  $S^2 \sigma$  зависит от электронных свойств, и  $k$  зависит, практически полностью, если не учитывать электронную теплопроводность, от свойств кристаллической решетки. Делая замены в уравнении (1) с использованием уравнений (2) и (3) и после математических преобразований, можно получить следующий результат:

$$\eta = \left( \frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \frac{\sqrt{1 + Z \left( \frac{T_h - T_c}{2} \right)} - 1}{1 + Z \left( \frac{T_h - T_c}{2} \right) + \frac{T_c}{T_h}} \quad (4)$$

Для ограниченного случая, когда значение  $T_c$  приближается к значению  $T_h$ , получаем

$$\lim_{T_c \rightarrow T_h} \frac{T_c}{T_h} = 1 \quad (5)$$

и

$$\lim_{T_c \rightarrow T_h} \frac{T_h + T_c}{2} = T_h \quad (6)$$

и таким образом получаем:

$$\eta = \left( \frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \frac{\sqrt{1 + Z T_h} - 1}{\sqrt{1 + Z T_h} + 1} \quad (7)$$

Первый член уравнения между круглыми скобками с правой стороны уравнения (7) представляет коэффициент полезного действия преобразования энергии идеального теплового двигателя, работающего между максимальной температурой  $T_h$  и минимальной температурой  $T_c$ , в соответствии со вторым законом термодинамики. Он также известен как коэффициент полезного действия Карно. Предполагая, что термоэлектрическое устройство преобразования энергии, а именно генератор мощности, работает между температурой горячего перехода, равной 800 К, и температурой холодного перехода, равной 300 К, содержит материал, имеющий показатель качества  $Z = 2,7 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ , и предполагая, что приведенное выше значение  $Z$  получено при температуре 800 К, вместо 760 К, что практически является корректным, получим:

$$\eta = \left( \frac{800 - 300}{800} \right) \frac{\sqrt{1 + 2,7 \times 10^{-2} \times 800} - 1}{\sqrt{1 + 2,7 \times 10^{-2} \times 800} + 1} = 0,625 \times 0,6524 = 0,408$$

Полученное выше значение коэффициента полезного действия преобразования энергии выглядит предпочтительным при сравнении его со значением для лучших обычных энергетических установок, используемых в настоящее время, включая хорошо проработанные бойлеры, паровые и газовые турбины, а также дизельные двигатели. Значение коэффициента полезного действия преобразования энергии может быть рассчитано более точно, если вместо 800 К в предыдущем уравнении подставить среднее значение температуры между горячим и холодным переходами, которое равно 500 К. При этом более точные вычисления с использованием уравнения (4) позволяют получить:

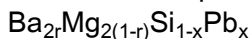


$$\eta = 0,625 \left[ \frac{\sqrt{1+12,7 \times 10^{-2} \times 500} - 1}{\sqrt{1+2,7 \times 10^{-2} \times 550 + \frac{300}{800}}} \right] = 0,625 \left[ \frac{\sqrt{1+14,85} - 1}{\sqrt{1+14,85+0,375}} \right] =$$

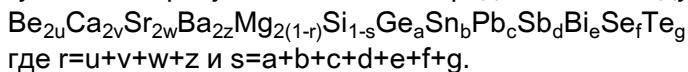
$$= 0,625 \left[ \frac{3,9812 - 1}{3,9812 + 0,375} \right] = 0,625 \times \frac{2,9812}{4,3562} = 0,428$$

Это значение коэффициента полезного действия преобразования энергии еще больше, чем предыдущее значение 0,408. Таким образом, в отношении вариантов выполнения настоящего изобретения можно сделать следующие выводы.

Основной вариант выполнения настоящего изобретения направлен на состав, содержащий магний, кремний, свинец и барий. Состав можно использовать при изготовлении термоэлементов или отводов р-типа и/или n-типа устройств для прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащих положительный отвод, отрицательный отвод, горячий переход и холодный переход. Поскольку каждый из элементов магний и барий химически реагирует и формирует соединение с каждым из элементов кремний и свинец соответственно, состав можно рассматривать как сплав или твердый раствор интерметаллических соединений, содержащих силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария. Поскольку сплав или твердый раствор содержит существенные атомарные пропорции как магния, так и кремния, в стехиометрическом отношении 2:1, состав можно рассматривать как, по существу, содержащий силицид магния  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом. Состав, таким образом, определяется следующей формулой составляющих:



Альтернативный или имеющий более широкий объем вариант выполнения настоящего изобретения, по существу, основан на приведенной выше формуле составляющих, но отличается от нее тем, что магний заменен одним или несколькими элементами, выбранными из группы, состоящей из бериллия, кальция, стронция и бария, и тем, что часть кремния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, содержащей германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур, в котором получаемый в результате состав определяется следующей формулой составляющих:



Состав, определенный в соответствии с основной формулой составляющих, содержащей только четыре элемента, или в качестве альтернативы определенный с использованием более широкой формулы составляющих, содержащей 13 элементов, можно использовать в нелегированном виде, то есть без внедрения какого-либо легирующего агента или примеси. Однако, если необходимо, он также может быть легирован. Это означает, что добавление легирующего материала или примеси к составу используют только по выбору, в случае необходимости. Легирование представляет собой очень деликатный и сложный предмет, и поэтому его следует выполнять с предельной осторожностью. Оно абсолютно необходимо, если термоэлектрические свойства и параметры состава должны быть оптимизированы. Все вышеприведенные утверждения, очевидно, относятся к легированию n-типа. Вообще говоря, полупроводники, в особенности при использовании их в качестве термоэлектрических материалов, обычно легируют для получения максимального значения термоэлектрического показателя качества. Настоящий состав, который является полупроводником, таким образом, не является исключением. Однако проведенные недавно экспериментальные работы, выполненные в отношении образца силицида магния  $Mg_2Si$ , приготовленного с использованием технологии порошковой металлургии, позволили получить чрезвычайно высокое значение коэффициента мощности, которое составляет  $5,4 \times 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ , которое при экстраполяции или применении к составу и в комбинации с очень низким значением общей теплопроводности, а именно  $0,002 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , позволило получить

значение термоэлектрического показателя качества  $Z=2,7 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  и безразмерное значение показателя качества  $ZT=20,5$  при температуре 760 К. Этот образец был нелегированным полупроводником n-типа, что делает приведенные выше результаты для значения  $Z$  и  $ZT$  еще более выдающимися.

5 Основной момент настоящего изобретения состоит в том, что такие исключительные результаты были получены или могут быть получены без какого-либо легирования вообще. Тем не менее, поскольку мы имеем дело здесь с совершенно новым составом, а именно сплавом или твердым раствором магния-кремния-свинца-бария, мы не можем быть абсолютно уверены в необходимости легирования или в отсутствии такой необходимости.

10 При этом может потребоваться незначительно или умеренно легировать состав. Вышеприведенные экспериментальные данные, относящиеся к чистому силициду магния, однако, позволяют сделать первоначальный вывод о том, что легирование n-типа, вероятно, не требуется, в частности, для применения при высокой температуре. Любой определенный вывод в этом отношении должен быть основан на конкретных

15 экспериментальных данных, относящихся к самому составу. Независимо от способа приготовления или изготовления, состав будет всегда проявлять тенденцию представлять собой полупроводник n-типа, даже в нелегированном состоянии. Кроме того, эта тенденция в отношении превалирования поведения n-типа становится все более и более выраженной по мере повышения температуры до уровня, значительно превышающего

20 комнатную температуру. Это вновь подтверждает первичный или исходный вывод о том, что легирование n-типа для состава, вероятно, не требуется, в частности, в тех вариантах применения, в которых используют относительно высокое значение рабочей температуры. Получение или приготовление состава p-типа, тем не менее, требует легирования чужеродным атомом p-типа или примесью, которую обычно классифицируют

25 как акцептор. В этом случае требуется или рекомендуется сильное легирование легирующим элементом или элементами и/или соединениями p-типа. Ввиду преобладающей тенденции состава проявлять поведение n-типа, даже без какого-либо легирования вообще, приготовление материала p-типа обычно является более сложным, чем получение материала n-типа. Именно поэтому необходимо сильное легирование для

30 получения состава p-типа. Это становится еще более существенным для предотвращения перехода материала p-типа в поведение n-типа при повышении температуры до уровня значительно выше уровня комнатной температуры, равного 298К.

По выше перечисленным причинам, а также для обеспечения более эффективного легирования вообще легирующий элемент предпочтительно выбирают из группы,

35 расположенной слева от группы, содержащей Be, Mg, Ca, Sr и Ba, то есть группы IA. Таким образом, элементы, выбираемые в качестве предпочтительных легирующих материалов или агентов p-типа, представляют собой литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций. Литий исключают при использовании в качестве акцептора или легирующего элемента p-типа, поскольку он на практике проявляет характеристики n-

40 типа, то есть ведет себя или действует, как донор. Такая ситуация поясняется тем фактом, что атомы лития из-за их относительно малого размера проходят между атомами-хозяевами в составе, расположенными в узлах кристаллической решетки, не замещая их. Аналогично франций является неприемлемым, поскольку он является одновременно нестабильным и радиоактивным. Таким образом, можно сделать выбор из четырех

45 элементов, которые являются наиболее эффективными и наиболее рекомендованными материалами легирования p-типа или акцепторными примесями для состава и которые представляют собой натрий, калий, рубидий и цезий. Вследствие того что эти элементы являются в высокой степени электроположительными, следует ожидать интенсивную или бурную химическую реакцию при их вводе в материал-хозяин или состав. Если это

50 неудобно, то тогда эти элементы, то есть Na, K, Rb и/или Cs, можно вводить в реакцию для формирования соединений с другим элементом или элементами, предпочтительно кремнием и/или свинцом. В этом случае один или несколько из этих элементов можно использовать в качестве частичной замены или замещения магния и/или бария.

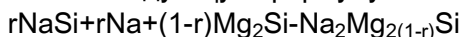
Химическая формула составляющих получаемого в результате состава будет иметь вид:



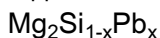
где  $r=u+v+w+y+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния, где значение  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4, в котором сумма  $(u+v+w+y)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , где каждое из значений  $u, v, w$  и  $y$  изменяется от 0 до 0,1, где  $z$  не меньше 0,1 и где  $x$  изменяется от 0,1 до 0,3. Вышеуказанные легирующие элементы р-типа, а именно Na, K, Rb и Cs, как предполагается, формируют химические соединения с Si и/или Pb, в правильном стехиометрическом отношении 2:1. Четыре легирующих элемента должны, в частности, формировать такие соединения, как

5  $\text{Na}_2\text{Si}$ ,  $\text{K}_2\text{Si}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Si}$  и  $\text{Cs}_2\text{Si}$ , для того чтобы приведенная выше формула состава была правильной. Однако в действительности, естественно, формируются составы  $\text{NaSi}$ ,  $\text{KSi}$  и т.д. Поэтому смесь должна быть приготовлена из естественного соединения, например  $\text{NaSi}$  и Na, с тем чтобы получить конечный продукт, эквивалентный  $\text{Na}_2\text{Si}$ . Например, если предположить, что только Na заменяет Mg в силициде магния состава  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , можно

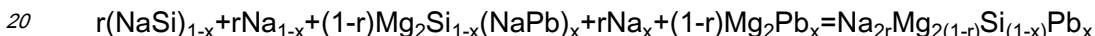
10 записать следующую формулу:



и для сплава или твердого раствора:



можно записать:



Это дает общее представление или отправную точку для проведения легирования с использованием любого другого легирующего элемента. Аналогичный подход также применим в отношении элементов или скорее соединений, используемых для легирования

25 n-типа. Следовательно, легирование с использованием одного или нескольких элементов Na, K, Rb и/или Cs, как в их чистой элементарной форме, так и в виде соединения с другим элементом или элементами, предпочтительно с Si и/или Pb, как указано выше, позволяет обеспечить гораздо более мощное и эффективное легирование р-типа, чем с использованием любых элементов, принадлежащих к группам от IIIA до IIIB Периодической

30 таблицы элементов Менделеева. Некоторые из этих элементов известны как легирующие элементы р-типа или акцепторы, некоторые из них являются донорами, а некоторые проявляют непредсказуемое поведение из-за отсутствия экспериментальных данных, и лучше отказаться от их использования. Подтверждена возможность использования легирующих элементов р-типа в вышеуказанной области Периодической таблицы Менделеева, например, только для Cu и Ag. Другие элементы, такие как Fe, Al, Ga и In,

35 являются легирующими элементами n-типа. Бор B проявляет двойственную природу воздействия, иногда он действует, как донор, а иногда, как акцептор, в зависимости от уровня легирования или изменения концентрации носителей заряда. Было определено, что его можно использовать для управления концентрацией носителей заряда р-типа. Обычно он приводит к повышению концентрации носителей заряда р-типа. Бор, таким образом,

40 можно использовать для увеличения эффективности легирования р-типа как отдельно, так и в комбинации с другими легирующими веществами.

Приготовление состава n-типа требует использования одного из следующих трех подходов: материал может быть легко легированным или умеренно легированным, или его можно просто использовать в том виде, как он есть, без какого-либо легирования

45 вообще, то есть полностью нелегированным. Сильное легирование n-типа, таким образом, исключается, поскольку состав проявляет поведение и характеристики n-типа, даже в нелегированном состоянии. В общем, если легирование n-типа требуется или необходимо, то в этом случае оно может быть выполнено путем введения или внедрение в состав чужеродного атома, который обычно классифицируется как донор или легирующий элемент

50 n-типа. Для получения более мощного и эффективного легирования, вообще, легирующий агент или материал предпочтительно должен содержать один или несколько элементов, выбранных из групп, расположенных справа от группы, содержащей Si и Pb, то есть групп VB, VIB и VIIB Периодической таблицы элементов Менделеева. Поэтому элементы,

которые используются в качестве легирующих материалов или агентов n-типа, предпочтительно представляют собой азот, фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, кислород, серу, селен, теллур, полоний, фтор, хлор, бром, йод и астат. Далее, полоний и астат можно исключить из-за того, что они радиоактивны. Фтор также исключаем из-за его

5 чрезвычайно высокой реакционной способности, поскольку он является самым электроотрицательным элементом в Периодической таблице Менделеева. Таким образом, остается список из двенадцати элементов, из которых можно выбрать наиболее эффективные и наиболее рекомендованные материалы для легирования n-типа или

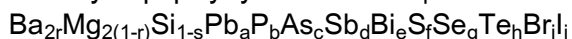
10 примеси-доноры состава. Таким образом, предпочтительный материал или материалы легирования n-типа содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена, теллура, хлора, брома и йода. Эти элементы можно использовать либо в их чистой элементарной форме, за исключением азота, кислорода и хлора, которые являются газообразными, или в виде соединений с другим элементом или элементами,

15 предпочтительно с Mg и/или Ba. Если легирующие материалы или агенты n-типа вводят как соединения с Mg и/или Ba, тогда химическая формула составляющих получаемого в результате состава будет иметь вид:



Поскольку реакция газообразных элементов азота, кислорода и хлора для

20 формирования соединения с магнием и/или барием представляет собой значительно более сложный химический процесс, эти три элемента можно исключить из списка легирующих материалов и, таким образом, получим следующую, более простую и более практичную формулу составляющих:



25 где  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые замещают часть кремния, в котором  $s$  изменяется от 0,1 до 0,3, в котором сумма  $(b+c+d+e+f+g+h+i+j)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , в котором каждый из коэффициентов  $b, c, d, e, f, g, h, i$  и  $j$  изменяется от 0 до 0,1, в котором  $a$  не меньше 0,1 и в котором  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4.

30 Весь приведенный выше анализ, относящийся к приготовлению смесей соединений и элементов, используемых на практике для поддержания правильного стехиометрического отношения 2:1 для легирования r-типа, в равной степени применим для легирования n-типа. Легирование в соответствии с вышеприведенной формулой составляющих обеспечивает более эффективное легирование n-типа, чем при использовании любых

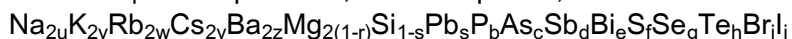
35 элементов, принадлежащих группам от IIIA до IIIB, в Периодической таблице Менделеева. Из всех этих элементов, экспериментально подтверждена возможность использования в качестве легирующих элементов n-типа только для Au, Al, In и Fe. Таким образом, вышеприведенная формула составляющих, содержащая девять легирующих элементов, то есть фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, серу, селен, теллур, бром и йод, представляет

40 собой основу для обеспечения более эффективного и мощного легирования n-типа, чем отдельные элементы: Au, Al, In и Fe, используемые только в виде чистых элементов. Однако также вполне можно использовать комбинации легирующих агентов, состоящих из простых элементов и/или их соединений, или других элементов, предпочтительно с Mg и/или Ba, и в этом отношении отсутствуют какие-либо ограничения.

45 Состав, тем не менее, может быть легирован путем ввода избытка магния, кремния, свинца или бария с превышением количества или содержания, требуемого стехиометрическим соотношением. В принципе, избыток Mg или Ba влияет на материал n-типа, то есть, легирование n-типа, в то время как избыток Si или Pb создает материал r-типа, а именно представляет собой легирование r-типа. Таким образом, легирование, в

50 общем, может быть обеспечено путем получения избытка или недостатка любого из четырех основных составляющих: Mg, Si, Pb или Ba, или путем внедрения чужеродного атома или элемента. Легирование с использованием чужеродного элемента является предпочтительным, поскольку обеспечивает лучший контроль над концентрацией

свободных носителей заряда, а также над типом электропроводности, р-типа или n-типа, состава. Количество легирующего агента или примеси, внедряемого в состав, как указано выше, необходимо регулировать с тем, чтобы привести концентрацию свободных носителей заряда предпочтительно в диапазон от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр. Легирующий элемент или агент может быть внедрен либо в его чистой элементарной форме, или в виде соединения с Mg и/или Ba, или как соединение с Si и/или Pb, в зависимости от того, является ли легирование n-типа или р-типа. В качестве альтернативы для получения лучших результатов можно использовать несколько легирующих элементов или соединений. Это относится как к легированию n-типа, так и к легированию р-типа, и является довольно существенным, поскольку состав в основном состоит из четырех элементов со значительными различиями атомного веса, объема, занимаемого атомами, электроотрицательности и электронных структур. Таким образом, идеальная химическая формула составляющих, относящаяся к легированию р-типа и/или n-типа, вообще, представляет собой формулу, которая является комбинацией приведенных определяющих формул, соответствующих легированию р-типа и n-типа. Общая формула составляющих легирования, таким образом, может быть записана в следующем виде:



где в нижнем регистре представлены атомарные пропорции соответствующих элементов, в то время как значение  $r=u+v+w+y+z$  изменяется от 0,1 до 0,4, сумма  $(u+v+w+y)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , каждое из значений  $u, v, w$  и  $y$  изменяется от 0 до 0,1, величина  $z$  не меньше 0,1, где  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$  изменяется от 0,1 до 0,3, в то время как  $(b+c+d+e+f+g+h+i+j)$  изменяется от  $10^{-8}$ - $10^{-1}$ , где каждое из значений  $b, c, d, e, f, g, h, i$  и  $j$  изменяется от 0 до 0,1, и где  $a$  не меньше 0,1. Вышеприведенная формула составляющих определяет весь спектр легирования р-типа и n-типа, в частности, когда легирующий элемент или элементы вводят как соединения с одной или несколькими основными составляющими Mg, Si, Pb и Ba. Тип электропроводности, как р-типа, так и n-типа, которую необходимо получить в результате с использованием формулы составляющих широкого объема, определяют на основе относительных пропорций легирующих элементов, расположенных слева от бария и расположенных справа от Pb. Кроме того, следует подчеркнуть, что и Ba, и Pb не следует рассматривать как легирующие элементы. Напротив, они представляют собой основные составляющие состава.

Состав может иметь форму монокристалла или может быть поликристаллическим. Монокристаллический материал проявляет тенденцию более высокой мобильности электронов ввиду отсутствия границ зерен и, следовательно, обладает более высоким уровнем электропроводности. Нелегированный поликристаллический материал или образец n-типа, приготовленный с использованием технологии порошковой металлургии, включая одноосное холодное прессование, под давлением приблизительно 10 МПа, с последующим обжигом при температурах от 1073К до 1200К в атмосфере газообразного аргона, будет обладать очень высокой термоэлектрической мощностью и очень высоким значением термоэлектрического коэффициента мощности. В действительности, для этого материала было измерено значение термоэлектрического коэффициента мощности, которое в десять раз превышает значение другого образца, приготовленного с использованием технологии металлургического плавления. Приведенные выше данные относятся к образцам из чистого силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Однако эти данные можно безопасно расширить на состав, описанный в настоящем описании, поскольку он, по существу, состоит из силицида магния. Приготовление состава в форме монокристалла является труднодостижимым из-за того, что он, по существу, представляет собой четвертной сплав или твердый раствор, состоящий из четырех элементов с очень значительным различием атомарных весов, объемов, занимаемых атомами, валентностей и уровней электроотрицательности, что отрицательно влияет на ограниченную растворимость так, что получающиеся в результате четыре отдельных интерметаллических соединения, силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария, могут

отрицательно влиять друг на друга и не давать возможности сформировать такой монокристалл. Использование, например, технологии Бриджмена для выращивания кристалла, вероятно, может в лучшем случае привести к получению поликристаллического материала, состоящего из множества крупных зерен. По-видимому, лучший способ

5 получения состава в форме одиночного кристалла состоит в использовании способа теплового обмена, известного как СТО, который описан выше в настоящем описании.

Приготовление состава с помощью способа металлургического плавления должно выполняться в атмосфере инертного газа, предпочтительно аргона, для полного исключения или устранения воздействия атмосферного кислорода. Давление

10 газообразного аргона следует поддерживать предпочтительно на уровне от 2 до 30 физических атмосфер для подавления или предотвращения потери магния, из-за его высокой летучести и последующего отклонения от стехиометрического соотношения получаемого в результате материала. Кроме того, приготовление состава с помощью

15 технологии порошковой металлургии предпочтительно выполняют таким образом, что воздействие воздуха или атмосферного кислорода полностью устраняют или исключают. Таким образом, процесс порошковой металлургии предпочтительно выполняют в условиях инертного газа, предпочтительно аргона. Кроме того, снова отметим, что для

обеспечения долговременной работы состава при использовании его для изготовления ножек, отводов или термоэлементов устройств для прямого термоэлектрического

20 преобразования энергии, независимо от способа изготовления: порошковой металлургии или металлургического плавления, требуется полностью устранить воздействие атмосферного кислорода. Таким образом, в качестве первого варианта выбора или минимального требования могла бы быть строго рекомендована работа в условиях абсолютного вакуума.

Мы работаем с составом, который является в чрезвычайной степени уязвимым или подверженным окислению при воздействии воздуха атмосферы. Это подтверждается тем фактом, что, в частности, две из составляющих состава, а именно магний и барий, имеют чрезвычайно высокое сродство с кислородом из-за значительных различий

25 электроотрицательности между ними и кислородом. Конечно, чем выше рабочая температура, тем сильнее становится вышеуказанная уязвимость состава к окислению. Для предотвращения окисления может потребоваться обеспечить работу в условиях газообразного аргона, атмосферу которого поддерживают при определенном давлении, например несколько физических атмосфер, а также для подавления возможной потери магния, которая может происходить из-за постепенной сублимации, в частности, когда

30 состав подвергают воздействию высоких рабочих температур. Если приведенные выше два возможных варианта не являются приемлемыми на практике, тогда можно использовать заключение термоэлементов, отводов или выводов в капсулу для предотвращения непосредственного контакта термоэлементов с воздухом или кислородом атмосферы, а также для подавления возможной постепенной потери магния из-за сублимации. Подробно

40 такой способ заключения в капсулу был описан выше в настоящем описании. Такое решение, вероятно, является лучшей альтернативой или вариантом выбора.

Вообще говоря, для улучшения рабочих характеристик необходимо предпринять следующие меры, которые приводят к более эффективному и ускоренному промышленному производству устройств, предназначенных для прямого

45 термоэлектрического преобразования энергии, содержащих состав:

(1) Использование технологии тонких пленок и технологии интегральных микросхем, а также заключение в капсулу при изготовлении новых устройств. Работа этих устройств в условиях абсолютного вакуума и/или в атмосфере газообразного аргона, поддерживаемого под относительным давлением 2-5 физических атмосфер, также представляет собой

50 возможные альтернативы заключения в капсулу, в случае, когда последнее окажется непрактичным или трудновыполнимым. Кроме того, использование поверхностной обработки, такой как нанесение напыления, покрытия или покраска, полностью исключено. Дополнительный материал покрытия, нанесенный на поверхность, наиболее вероятно

будет диффундировать с течением времени внутрь выводов, отводов или термоэлементов термоэлектрических устройств, в особенности, если эти устройства работают при относительно высоких температурах. Такая диффузия может привести к нежелательному легированию, что может ухудшить теплофизические свойства материала и, весьма вероятно, также термоэлектрические рабочие характеристики указанных выше устройств. Таким образом, возможны только три варианта работы устройств: абсолютный вакуум, атмосфера газообразного аргона, поддерживаемая под определенным давлением, например, предпочтительно от 2 до 5 физических атмосфер или заключение в капсулу.

(2) Использование при изготовлении новых устройств технологии ФСМ или функционально сортированных материалов. Эта технология основана на концепции, в которой концентрация свободных электронов во всем термоэлементе или в отводе термоэлектрического устройства от перехода с высокой температурой  $T_h$  до перехода с низкой температурой  $T_c$  должна быть отрегулирована так, чтобы электропроводность  $\sigma$  при температурах, преобладающих в различных участках термоэлемента или отвода, оставалась постоянной. В полупроводниках электропроводность обычно повышается при снижении температуры. Поэтому для удовлетворения требования обеспечения постоянного уровня электропроводности необходимо изготавливать термоэлементы или отводы с переменным содержанием примесей или уровнем легирования или строить их из нескольких частей, так что каждая часть имеет постоянное, но отличающееся содержание примесей. В низкотемпературной зоне содержание примесей или уровень легирования должен быть ниже, чем в высокотемпературной зоне. Благодаря этому также можно обеспечить поддержание постоянного значения термоэлектрической мощности  $S$ . Следовательно, термоэлектрический коэффициент мощности  $S^2\sigma$  также остается приблизительно постоянным. Кроме того, поскольку общая теплопроводность не претерпевает каких-либо существенных изменений при изменении температуры от горячего к холодному переходам, термоэлектрический показатель качества  $Z$  также будет оставаться, по существу, постоянным, между горячим и холодным переходами. При этом способ ФСМ состоит в следующем: необходимо поддерживать постоянное значение показателя качества  $Z$  во всем термоэлементе или отводе для получения максимальных значений общих рабочих характеристик термоэлектрического устройства преобразования энергии, вообще. Для того чтобы лучше это понять, следует отметить, что термоэлектрическая мощность  $S$  в заданной эффективной массе  $m^*$  определяется отношением:  $\frac{3}{T^2/n}$ . Это можно получить из следующего уравнения для коэффициента

$$\frac{3}{T^2/n}$$

Зеебека, которое хорошо известно в данной области техники:

$$S = \frac{k}{q} \left[ (r+2) + \ln \frac{2}{n} \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

где  $m^*$  представляет эффективную массу носителей заряда,  $n$  - концентрация носителей заряда,  $T$  - абсолютная температура,  $q$  - заряд электрона,  $k$  - постоянная Больцмана,  $h$  - постоянная Планка и  $r$  представляет постоянную, которая зависит от типа рассеяния носителей, по мере их движения через материал,  $r=0$  для идеальной ковалентной кристаллической решетки, в то время как  $r=2$ , в присутствии примесей. Из этого уравнения следует, что термоэлектрическая мощность может быть улучшена или повышена путем замены примесей в решетке или, в меньшей степени, путем выбора веществ с большой эффективной массой. С другой стороны, увеличение количества носителей заряда приводит к уменьшению термоэлектрической мощности, в то время как противоположное справедливо в отношении температуры, увеличение температуры приводит к увеличению термоэлектрической мощности. По этой причине металлы ( $n=10^{22}$  носителей на кубический сантиметр) имеют гораздо худшую термоэлектрическую мощность, чем полупроводники ( $n=10^{18}$ - $10^{19}$  носителей на кубический сантиметр).

Технологию ФСМ, в основном, используют для поддержания электропроводности  $\sigma$  на постоянном уровне во всех термоэлементах, отводах или выводах термоэлектрического устройства, от горячего перехода к холодному переходу. Таким образом, электропроводность представляет собой единственное термоэлектрическое свойство, которое собственно контролирует, обеспечивая его поддержание на постоянном уровне, путем изменения электронной концентрации, содержания примесей или уровня легирования от меньшего значения в зоне холодной температуры до более высокого значения в зоне горячей температуры. Вследствие этого, термоэлектрическая мощность, которая в противном случае существенно бы увеличилась от холодного перехода к горячему переходу, должна претерпевать значительно меньшие изменения или вариации. Это также относится к термоэлектрическому коэффициенту мощности и к термоэлектрическому показателю качества. При этом не гарантируется, что вышеуказанные два параметра, а именно PF и Z, будут поддерживаться точно постоянными во всех термоэлементах, отводах или выводах. В основном это происходит вследствие того, что как электропроводность, так и термоэлектрическая мощность подчиняются различным физическим законам при определении их зависимости от концентрации носителей заряда или примесей, а также от температуры.

При этом следует учитывать следующие основные концепции: по мере повышения температуры термоэлектрическая мощность повышается и электропроводность снижается. И, наоборот, по мере снижения температуры термоэлектрическая мощность уменьшается и электропроводность увеличивается. Поэтому так же, как в случае управления электропроводностью для предотвращения ее снижения от холодной зоны к горячей зоне термоэлемента, то же выполняют в отношении термоэлектрической мощности, которая, однако, из-за отличия определяющих ее физических законов будет вести себя следующим образом:

$$S = 172 \left( 1 + \frac{k_{el}}{k_{ph}} \right) \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$$

где  $k_{el}$  и  $k_{ph}$  представляют электронный и фононный компоненты суммарной теплопроводности. Таким образом, независимо от того факта, что электропроводность поддерживают постоянной, как требуется в соответствии с технологией ФСМ, термоэлектрическая мощность, термоэлектрический коэффициент мощности и термоэлектрический показатель качества в действительности будут иметь определенные изменения, хотя в данном случае в меньшей степени, чем могли бы. Поддержание постоянного значения коэффициента мощности и постоянного значения показателя качества в отводах, выводах или термоэлементах термоэлектрического устройства представляют идеальную ситуацию, которая, несомненно, привела бы к максимизации полезных свойств, получаемых в результате использования способа ФСМ. Тем не менее этот способ или технология, несомненно, приводят к определенным улучшениям рабочих характеристик термоэлектрических устройств преобразования энергии. Поэтому его использование является чрезвычайно рекомендуемым.

(3) Предпочтительное использование СТО по сравнению с традиционными технологиями выращивания кристалла Бриджмена или другими технологиями при получении состава в форме монокристаллов, если необходимо.

(4) Предпочтительное использование технологии порошковой металлургии по сравнению с обычными способами металлургического плавления или литья при приготовлении состава.

(5) Исключение любого вида влияния на состав атмосферного кислорода как при его изготовлении с использованием любого способа, так в течение его долговременной работы в качестве материала для термоэлектрического преобразования энергии.

(6) Предотвращение любого рода нежелательного легирования или загрязнения чужеродными примесями во время приготовления или получения состава при использовании любой технологии.

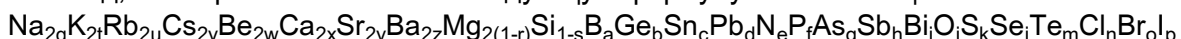


(7) Предотвращение любого отклонения от стехиометрических значений, которое в основном происходит в результате потерь магния из-за испарения или сублимации как во время приготовления, так и во время долговременной работы состава.

(8) Получение порошков, необходимых для использования в порошковой металлургии, если ее проводят с использованием новой технологии, включающей синтез предшественников сплавов, имеющих общий состав Ba-Mg-Si-Pb, способом совместного осаждения из водных растворов и с использованием способов металлоорганических комплексов, последующее восстановление водородом предшественников для получения сплавов в форме тонкого поликристаллического порошка. Таким образом, предотвращается необходимость использования планетарной шаровой мельницы для приготовления требуемых порошков, а также исключается получающееся в результате загрязнения железом.

(9) Если вышеуказанная технология не окажется приемлемой для изготовления порошков, требуемых для проведения способа порошковой металлургии, тогда порошки должны быть предпочтительно приготовлены с использованием способа атомизации газом, который хорошо известен в области техники порошковой металлургии. Атомизация газом обычно является менее дорогостоящей, чем способ вращающегося электрода СВЭ (REP), и позволяет получить сферические частицы диаметром приблизительно 100 микрон, размер которых меньше, чем размер, получаемый в результате использования способа плазменного вращающегося электрода СПВЭ (PREP), а также способа атомизации водой. Кроме того, загрязнение окислов составляет приблизительно 120 промилле, чем практически можно пренебречь. Таким образом, в результате атомизации газом получают частицы, которые имеют хорошие характеристики упаковки и потока, и проявляют уровни теоретической плотности и плотности утряски, составляющие 60-65% теоретического диапазона. Поэтому атомизация газом представляет наилучшую альтернативу способу синтеза предшественников, описанному в пункте (8), приведенном выше.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода или термоэлемента р-типа, отвода или термоэлемента n-типа, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении одного или обоих отводов устройства, в котором состав в его наиболее полной форме состоит из силицида магния  $Mg_2Si$ , в котором часть магния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, содержащей натрий, калий, рубидий, цезий, бериллий, кальций, стронций и барий и в котором часть кремния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, содержащей бор, германий, олово, свинец, азот, фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, кислород, серу, селен, теллур, хлор, бром и йод, в котором состав имеет следующую формулу составляющих:

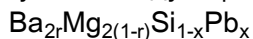


где  $r=q+t+u+v+w+x+y+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния, и в которой  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m+n+o+p$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые замещают часть кремния,  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4, сумма  $(q+t+u+v+w+x+y)$  изменяется от  $10^{-8}$ - $10^{-1}$ , каждое из значений  $q, t, u, v, w, x$  и  $y$  изменяется от 0 до 0,1,  $z$  - не меньше 0,1, сумма  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m+n+o+p$  изменяется от 0,1 до 0,3,  $(a+b+c+e+f+g+h+i+j+k+l+m+n+o+p)$  изменяется от  $10^{-8}$ - $10^{-1}$ , каждый из коэффициентов  $a, b, c, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  и  $p$  изменяется от 0 до 0,1, и  $d$  не меньше 0,1. Указанная выше формула составляющих определяет весь спектр легирования р-типа и n-типа, в частности, когда легирующий элемент или элементы вводят как соединения с одним или несколькими основными составляющими: Mg, Si, Pb и Ba. Тип электропроводности, как р-типа, так и n-типа, который в результате получают с использованием формулы составляющих широкого спектра, определяют на основе относительных пропорций легирующих элементов, находящихся слева от Mg и справа от Si. Это, определенно, исключает как Ba, так и Pb, поскольку эти элементы представляют основные составляющие состава. Как таковые они

не могут рассматриваться как легирующие элементы или агенты. Следует еще раз отметить, что концентрация свободных носителей заряда предпочтительно должна находиться в диапазоне от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр, для оптимизации термоэлектрических свойств. Это применимо ко всем другим формулам составляющих в настоящем описании. В данном варианте выполнения диапазон концентрации носителя свободного заряда вновь достигается путем регулирования относительных атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния, за исключением бария, и тех элементов, которые заменяют часть кремния, за исключением свинца.

В предыдущем варианте выполнения настоящего изобретения, а также во всем описании указано, что атомарные пропорции каждого из элементов барий и свинец не могут быть ниже 0,1 или 10%, независимо от количества элементов, вводимых в состав для замены части магния и/или части кремния. Это выполняется произвольно для обеспечения значения теплопроводности состава, близкого к абсолютному минимуму. Фактически, такое минимальное значение теплопроводности может быть обеспечено, когда атомарная пропорция бария находится приблизительно в диапазоне от 20% до 25%, и тем, что свинец находится в диапазоне от 15% до 20%. Кроме того, вследствие того, что теплопроводность, в частности ее решетчатый компонент, начинает очень быстро падать при введении только небольшого атомарного процентного отношения каждого из элементов барий и свинец, вышеуказанная минимальная атомарная пропорция каждого из этих двух элементов, а именно 10%, обеспечивает то, что теплопроводность состава не будет значительно отклоняться от значения абсолютного минимума.

Во всех формулах составляющих в настоящем описании, независимо от количества в них ингредиентов и сложности состава, атомарная пропорция каждого из элементов, кроме Mg, Si, Pb и Ba, может быть нулевой в граничном случае. В результате может быть получена следующая формула:



которая, как указано выше, представляет собой основу настоящего изобретения.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода или термоэлемента p-типа, отвода или термоэлемента n-типа, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении отвода n-типа и/или отвода p-типа устройства, в котором состав содержит магний Mg, кремний Si, свинец Pb, барий Ba и в случае необходимости содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из отвода или термоэлемента p-типа, отвода или термоэлемента n-типа, горячего перехода и холодного перехода, содержит использование состава при изготовлении отвода n-типа и/или отвода p-типа устройства, в котором состав содержит магний Mg, кремний Si, свинец Pb и барий Ba.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения атомарная пропорция бария по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции магния, в отсутствие бария, изменяется от 0,1 до 0,4, и атомарная пропорция свинца по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции кремния, в отсутствие свинца, изменяется от 0,1 до 0,3, по сравнению с предыдущим вариантом выполнения.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения по отношению к первому из предыдущих трех вариантов выполнения атомарная пропорция бария по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции магния, в отсутствие бария, изменяется от 0,1 до 0,4, и атомарная пропорция свинца по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции кремния, в отсутствие свинца, изменяется от 0,1 до 0,3, в то время как атомарная или молекулярная пропорция

легирующего материала или материалов в составе вещества изменяется от  $10^{-8}$ - $10^{-1}$ , и в котором концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \times 10^{15}$  до  $5 \times 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения, как определено в предыдущем варианте выполнения, дополнительный легирующий материал или материалы для отвода n-типа устройства содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена, теллура, хлора, брома, йода, магния, бария, лития, золота, алюминия, индия, железа и/или их соединения.

В соответствии с другим вариантом выполнения или аспектом настоящего изобретения, как определено в первом из предыдущих двух вариантов выполнения, дополнительный легирующий материал или материалы для отвода р-типа устройства содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из меди, серебра, натрия, калия, рубидия, цезия, бора, кремния, свинца и/или их соединения.

В отношении вариантов выполнения, описанных в настоящем описании и представленных с целью описания, могут быть проведены различные модификации без отхода от объема и сущности настоящего изобретения, определенных в прилагаемой формуле изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из ветви или термоэлемента р-типа, ветви или термоэлемента n-типа, горячего перехода и холодного перехода, отличающийся тем, что используют состав при изготовлении ветви n-типа и/или ветви р-типа указанного устройства, который

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что состав содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что атомарная пропорция бария по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции магния в отсутствие бария изменяется от 0,1 до 0,4, а атомарная пропорция свинца по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции кремния в отсутствие свинца изменяется от 0,1 до 0,3.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что атомарная пропорция бария по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции магния в отсутствие бария изменяется от 0,1 до 0,4, атомарная пропорция свинца по отношению к максимальной атомарной стехиометрической пропорции кремния в отсутствие свинца изменяется от 0,1 до 0,3, причем атомарная или молекулярная пропорция легирующего материала или материалов в составе вещества изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

5. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанный дополнительный легирующий материал или материалы для ветви р-типа указанного устройства выбирают из группы, содержащей натрий, калий, рубидий и цезий, причем легирующие материалы или элементы химически реагируют с формированием соединений с кремнием и/или свинцом, до ввода их в материал-хозяин и указанный состав имеет следующую формулу составляющих:



где  $r=u+v+w+y+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния, в которой  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4, в которой сумма  $(u+v+w+y)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , в которой каждый из  $u$ ,  $v$ ,  $w$  и  $y$  изменяется от 0 до 0,1, в которой  $z$  не меньше 0,1, в которой  $x$  изменяется от 0,1 до 0,3, и в которой концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что дополнительный легирующий материал или

материалы для ветви n-типа указанного устройства выбирают из группы, содержащей фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, серу, селен, теллур, бром и йод, причем легирующие материалы или элементы химически реагируют для формирования соединений с магнием и/или барием перед их введением в материал-хозяин и состав имеет следующую формулу

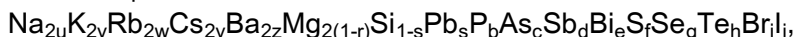
5 составляющих:



где  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть кремния,  $s$  изменяется от 0,1 до 0,3, где сумма  $(b+c+d+e+f+g+h+i+j)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , каждый из  $b, c, d, e, f, g, h, i$  и  $j$  изменяется от 0 до 0,1, а не меньше 0,1,  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4, концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанный дополнительный легирующий материал или материалы, требуемые для ветви n-типа и p-типа указанного устройства, комбинируют вместе, чтобы получить состав, имеющий следующую формулу

15 составляющих:



причем дополнительный легирующий материал или материалы содержит элементы, выбранные из группы, содержащей Na, K, Rb и Cs, и элементы, выбранные из группы, содержащей P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Br и I, в которой нижние индексы представляют атомарные пропорции соответствующих элементов, в которой  $g=u+v+w+y+z$  изменяется от 0,1 до 0,4, сумма  $(u+v+w+y)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , каждый из  $u, v, w$  и  $y$  изменяется от 0 до 0,1,  $z$  не меньше 0,1,  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$  изменяется от 0,1 до 0,3, сумма  $(b+c+d+e+f+g+h+i+j)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , каждый из  $b, c, d, e, f, g, h, i$  и  $j$  изменяется от 0 до 0,1, а не меньше 0,1, где тип полученной в результате электропроводности, представляющей собой p-тип или n-тип электропроводности, определяется относительными атомарными пропорциями элементов, расположенных слева от бария, и элементов, расположенных справа от свинца, в указанной формуле составляющих, в котором указанный дополнительный легирующий элемент или элементы вводят в материал-хозяин как соединения с одним или несколькими основными

30 составляющими элементами: Mg, Ba, Si и Pb, а концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

8. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанный дополнительный легирующий материал или материалы для ветви n-типа указанного устройства содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена, теллура, хлора, брома, йода, магния, бария, лития, золота, алюминия, индия, железа и/или их соединений.

9. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанный дополнительный легирующий материал или материалы для ветви p-типа указанного устройства содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из меди, серебра, натрия, калия, рубидия, цезия, бора, кремния, свинца, и/или их соединений.

10. Способ по п.7, отличающийся тем, что  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9,  $x$  изменяется от 0,1 до 0,3, и  $(1-x)$  изменяется от 0,7 до 0,9, причем атомарная или молекулярная пропорция легирующего материала или

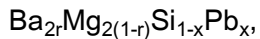
45 материалов в указанном составе изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , а концентрация свободных носителей заряда изменяется от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  носителей на кубический сантиметр.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что дополнительный легирующий материал или материалы для ветви n-типа указанного устройства содержит один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена, теллура, хлора, брома, йода, магния, бария, лития, золота, алюминия, индия, железа и/или их соединений.

12. Способ по п.10, отличающийся тем, что дополнительный легирующий материал или материалы для ветви p-типа указанного устройства содержит один или несколько

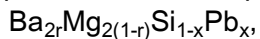
элементов, выбранных из группы, состоящей из меди, серебра, натрия, калия, рубидия, цезия, бора, кремния, свинца и/или их соединений.

13. Способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащего ветвь или термоэлемент р-типа, ветви или термоэлемент n-типа, горячий переход и холодный переход, отличающийся тем, что используют состав при изготовлении ветви n-типа и/или ветви р-типа указанного устройства, который содержит силицид магния,  $Mg_2Si$ , где часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом, причем состав представляет собой сплав или твердый раствор интерметаллических соединений, содержащих силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария и имеет следующую формулу составляющих:



где  $r$ ,  $(1-r)$ ,  $(1-x)$  и  $x$  представляют атомарную пропорцию каждого из элементов: барий, магний, кремний и свинец в сплаве соответственно, а состав необязательно содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов.

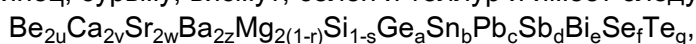
14. Способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащего ветвь или термоэлемент р-типа, ветвь или термоэлемент n-типа, горячий переход и холодный переход, отличающийся тем, что используют состав при изготовлении ветви n-типа и/или ветви р-типа указанного устройства, который содержит силицид магния,  $Mg_2Si$ , причем часть магния заменена барием и часть кремния заменена свинцом, причем указанный состав представляет сплав или твердый раствор интерметаллических соединений, содержащих силицид магния, плюмбид магния, силицид бария и плюмбид бария и имеет следующую формулу составляющих:



где  $r$ ,  $(1-r)$ ,  $(1-x)$  и  $x$  представляют атомарную пропорцию каждого из элементов: барий, магний, кремний и свинец в сплаве соответственно.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9,  $x$  изменяется от 0,1 до 0,3, и  $(1-x)$  изменяется от 0,7 до 0,9.

16. Способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из ветви или термоэлемента р-типа, ветви или термоэлемента n-типа, горячего перехода и холодного перехода, отличающийся тем, что используют состав при изготовлении ветви n-типа и/или ветви р-типа указанного устройства, который содержит силицид магния,  $Mg_2Si$ , причем часть магния заменена элементами, выбранными из группы, состоящей из бериллия, кальция, стронция и бария, и в котором часть кремния заменена элементами, выбранными из группы, содержащей германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур и имеет следующую формулу состава:



в которой  $r=u+v+w+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния, в которой  $s=a+b+c+d+e+f+g$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть кремния, состав, необязательно, содержит один или несколько дополнительных легирующих материалов.

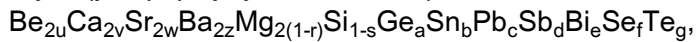
17. Способ по п.16, отличающийся тем, что  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9, каждый из  $u$ ,  $v$  и  $w$  изменяется от 0 до 0,3, сумма  $(u+v+w)$  изменяется от 0 до 0,3,  $z$  - не меньше 0,1,  $s$  изменяется от 0,1 до 0,3,  $(1-s)$  изменяется от 0,7 до 0,9, каждый из  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ , и  $g$  изменяется от 0 до 0,2, сумма  $(a+b+d+e+f+g)$  изменяется от 0 до 0,2, и  $s$  не меньше 0,1, причем атомарная или молекулярная пропорция легирующего материала или материалов в указанном составе вещества.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что указанный дополнительный легирующий материал или материалы, используемые для ветви n-типа указанного устройства, содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, содержащей азот, фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, кислород, серу, селен, теллур, хлор, бром, йод, магний, барий, литий, золото, алюминий, индий, железо и/или одно или несколько их соединений.

19. Способ по п.17, отличающийся тем, что указанный дополнительный легирующий

материал или материалы для ветви р-типа указанного устройства, содержит один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из меди, серебра, натрия, калия, рубидия, цезия, бора, кремния, свинца и/или их соединений.

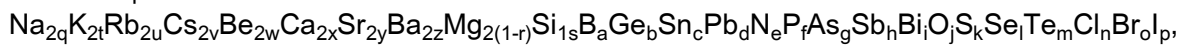
20. Способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, содержащего ветвь или термоэлемент р-типа, отводы или термоэлемент п-типа, горячий переход и холодный переход, отличающийся тем, что используют состав при изготовлении ветви п-типа и/или ветви р-типа указанного устройства, который содержит силицид магния,  $Mg_2Si$ , причем часть магния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, состоящей из бериллия, кальция, стронция и бария, а часть кремния заменена одним или несколькими элементами, выбранными из группы, содержащей германий, олово, свинец, сурьму, висмут, селен и теллур, и состав имеет следующую формулу составляющих:



в которой  $r=u+v+w+z$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния, и  $s=a+b+c+d+e+f+g$  представляет сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть кремния.

21. Способ по п.18, отличающийся тем, что  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4,  $(1-r)$  изменяется от 0,6 до 0,9, каждый из  $u$ ,  $v$  и  $w$  изменяется от 0 до 0,3, сумма  $(u+v+w)$  изменяется от 0 до 0,3,  $z$  не меньше 0,1,  $s$  изменяется от 0,1 до 0,3,  $(1-s)$  изменяется от 0,7 до 0,9, каждый из  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ , и  $g$  изменяется от 0 до 0,2, сумма  $(a+b+d+e+f+g)$  изменяется от 0 до 0,2, и  $c$  не меньше 0,1.

22. Способ изготовления устройства для прямого термоэлектрического преобразования энергии, состоящего из ветви или термоэлемента р-типа, ветви или термоэлемента п-типа, горячего перехода или холодного перехода, отличающийся тем, что используют состав при изготовлении ветви или термоэлемента одного или обоих типов указанного устройства, состоящего из силицида магния,  $Mg_2Si$ , где часть магния заменена элементами, выбранными из группы, содержащей натрий, калий, рубидий, цезий, бериллий, кальций, стронций и барий и где часть кремния заменена элементами, выбранными из группы содержащей бор, германий, олово, свинец, азот, фосфор, мышьяк, сурьму, висмут, кислород, серу, селен, теллур, хлор, бром и йод и имеет следующую формулу составляющих:



где  $r=q+t+u+v+w+x+y+z$  представляют сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть магния и где  $s=a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k+l+m+n+o+p$  представляют сумму атомарных пропорций элементов, которые заменяют часть кремния, причем  $r$  изменяется от 0,1 до 0,4;  $(q+t+u+v+w+x+y)$  изменяется от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , каждый из  $q$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  изменяется от 0 до 0,1,  $z$  имеет значение не менее 0,1,  $s$  имеет значение от 0,1 до 0,3, элементы  $(a+b+c+e+f+g+h+i+j+k+l+m+n+o+p)$  имеют значения от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$ , каждый из  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$  имеет значение от 0 до 0,1,  $d$  имеет значение не менее чем 0,1, при этом электропроводность в материале становится постоянной или р-типа или п-типа и определяется подбором соответствующих атомарных пропорций элементов, которые замещают часть магния, исключая барий, и теми, которые замещают часть кремния, исключая свинец, где каждый элемент или элементы вводятся в соединение с одним или более основными составляющими: магний, барий, кремний или свинец в основной материал и где концентрация носителя свободных зарядов изменяется от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

																		10	VID	0																
																		13	14	15	16	17	18			2										
																		13B	14B	15B	16B	17B			2B											
																		13A	14A	15A	16A	17A			2A											
																		5	6	7	8	9			10											
																		B	C	N	O	F			Ne											
																		13	14	15	16	17			18											
																		Al	Si	P	S	Cl			Ar											
																		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
																		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
																		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
																		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
																		55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
																		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
																		87	88	89	104	105	106	107	108	109	110									
																		Fr	Ra	Ac	Uxx	Uxx	Uxx	Uxx	Uxx	Uxx	Uxx									
																		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
																		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	Nl	Lr					

ФИГ. 2