

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 123**

51 Int. Cl.:

**H01L 35/16** (2006.01)

**H01L 35/18** (2006.01)

**H01L 35/22** (2006.01)

**H01L 35/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2018 E 18160917 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3447811**

54 Título: **Dispositivo de conversión termoeléctrica y módulo de conversión termoeléctrica**

30 Prioridad:

**29.03.2017 JP 2017065842**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.11.2020**

73 Titular/es:

**HITACHI, LTD. (100.0%)  
6-6, Marunouchi 1-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8280, JP**

72 Inventor/es:

**YABUUCHI, SHIN;  
KUROSAKI, YOSUKE;  
NISHIDE, AKINORI y  
HAYAKAWA, JYUN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 792 123 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Dispositivo de conversión termoeléctrica y módulo de conversión termoeléctrica

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## 1. Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un dispositivo de conversión termoeléctrica y a un módulo de conversión termoeléctrica.

10 2. Descripción de la técnica relacionada  
Un dispositivo de conversión termoeléctrica se conoce desde hace mucho tiempo como una técnica que convierte la energía térmica de escape en potencia. Por ejemplo, se ha empleado  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como un material de conversión termoeléctrica capaz de producir el efecto Seebeck de manera relativamente eficiente a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  y menores. Los materiales de conversión termoeléctricas, tales como el material anterior a base de Bi-Te, capaces de producir un alto efecto Seebeck en las proximidades de la temperatura ambiente, también se usan como un dispositivo de enfriamiento que se beneficia del efecto Peltier.

20 El rendimiento de un material de conversión termoeléctrica generalmente se evalúa con una cifra de mérito (ZT) adimensional. La cifra de mérito adimensional aumenta con valores crecientes del coeficiente S de Seebeck y conductividad eléctrica  $\sigma$ , y con valores decrecientes de conductividad térmica  $\kappa$ . Sin embargo, es difícil elegir un material que pueda satisfacer una baja conductividad térmica y un alto coeficiente de Seebeck al mismo tiempo, y solo hay unos pocos materiales que puedan satisfacer esta condición.

25 Por ejemplo, el material a base de Bi-Te tiene una alta eficiencia de conversión con una cifra de mérito ZT termoeléctrica mayor que 1. Sin embargo, Bi y Te son ambos caros y el Te es altamente tóxico. Por consiguiente, existe la necesidad de un material de conversión termoeléctrica de alta eficiencia que pueda reemplazar al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como un material que puede producirse de forma masiva a bajo costo y que sea más respetuoso medioambientalmente.

30 Por ejemplo, el documento JP-A-2012-104558 describe un material de conversión termoeléctrica que usa  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , específicamente un semiconductor de silicio configurado a partir de elementos económicos y no tóxicos. El documento JP-A-2004-253618 describe un material de conversión termoeléctrica de una estructura cristalina de tipo aleación de Heusler configurado a partir de elementos respetuosos medioambientalmente y económicos tales como Fe, V y Al. El documento US 2003/0099279 A1 describe un material termoeléctrica basado en una estructura de BiTe/SbTe super-reticular.

35 A diferencia del material basado en Bi-Te, los materiales de conversión termoeléctrica descritos en estas publicaciones no contienen metales raros tóxicos y son industrialmente útiles. Sin embargo, estos materiales de conversión termoeléctrica no son necesariamente superiores al material a base de Bi-Te en términos de característica de conversión termoeléctrica, y existe la necesidad de un material de conversión termoeléctrica que tenga un mayor rendimiento de conversión termoeléctrica.

## SUMARIO DE LA INVENCION

45 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un dispositivo de conversión termoeléctrica y un módulo de conversión termoeléctrica que sean respetuosos medioambientalmente y puedan ser producidos a bajo costo, y que sean capaces de producir una elevada característica de conversión termoeléctrica.

En una realización preferida, un dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la presente invención incluye:

50 un primer material representado por la fórmula de composición  $\text{AB}_x$  (en donde A es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Bi, He, Ne, Ar, Kr y Xe, y B es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge y Sn), y que tienen una conductividad térmica reticular que es inferior a su conductividad térmica electrónica; y  
55 un segundo material que tiene un coeficiente de Seebeck más alto que el primer material, y una conductividad térmica de electrones que es menor que su conductividad térmica de retícula, en donde la conductividad térmica de retícula del primer material es menor que la conductividad térmica de retícula del segundo material, y en donde la distancia desde la interfaz entre el primer material y el segundo material a una porción extrema del primer material y a una porción extrema del segundo material es de 500 nm o menos.

60 Una realización preferida de un módulo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la presente invención es un módulo de conversión termoeléctrica que incluye una pluralidad de dispositivos de conversión termoeléctrica, y un electrodo que se conecta eléctricamente entre los dispositivos de conversión termoeléctrica,

65 en donde la pluralidad de dispositivos de conversión termoeléctrica representa cada uno el dispositivo de conversión termoeléctrica de la realización anterior.

La presente invención permite proporcionar un dispositivo de conversión termoeléctrica y un módulo de conversión termoeléctrica que son respetuosos medioambientalmente y pueden producirse a bajo costo, y que son capaces de producir una característica de conversión termoeléctrica elevada.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es un diagrama explicativo de un modelo que une un primer material y un segundo material.

La FIGURA 2 es un diagrama que representa el resultado de una simulación de la temperatura del electrón y la temperatura de la red de cada región de material de una unidad unida de un material metálico y un material semiconductor.

La FIGURA 3 es un diagrama que representa el resultado de una simulación de la temperatura del electrón y la temperatura de la red en cada región de material de una unidad unida de un material metálico y un material semiconductor.

La FIGURA 4 es un diagrama que muestra una estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

La FIGURA 5A muestra diagramas que representan la relación entre la densidad de estados y la energía de compuestos que tienen una estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

La FIGURA 5B muestra diagramas que representan la relación entre la densidad de estados y la energía de compuestos que tienen una estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .

La FIGURA 6 es un diagrama que representa el resultado de los cálculos de la relación entre la conductividad térmica de la red de  $\text{BaCu}_{13}$  y la temperatura.

La FIGURA 7 muestra diagramas que representan una estructura cristalina de tipo  $\text{BaCd}_{11}$ .

La FIGURA 8 muestra diagramas que representan una estructura cristalina de tipo  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ .

La FIGURA 9 muestra diagramas que representan una estructura cristalina de tipo  $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ .

La FIGURA 10 muestra diagramas que representan una estructura cristalina de tipo  $\text{CaCu}_5$ .

La FIGURA 11 muestra diagramas que representan una estructura cristalina de tipo  $\text{MgCu}_2$ .

Las FIGURAS 12A a 12C son diagramas que muestran esquemáticamente una sección transversal de un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura multicapa.

Las FIGURAS 13A y 13B muestran vistas en perspectiva de un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura reticular bidimensional.

La FIGURA 14 es un diagrama que muestra esquemáticamente una configuración de un complejo de nanopartículas.

Las FIGURAS 15A y 15B muestran vistas en perspectiva de un módulo de conversión termoeléctrica de acuerdo con una realización.

Las FIGURAS 16A a 16E son diagramas que describen un método para producir un nano-alambre de conversión termoeléctrica.

La FIGURA 17 es una vista en perspectiva que muestra un ejemplo de aplicación de un nano-alambre de conversión termoeléctrica.

La FIGURA 18 es una vista en perspectiva que muestra un ejemplo de aplicación de un nano-alambre de conversión termoeléctrica.

La FIGURA 19 es una vista en perspectiva que muestra un ejemplo de aplicación de un nano-alambre de conversión termoeléctrica.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Un dispositivo de conversión termoeléctrica de una realización incluye un primer material y un segundo material que difieren entre sí con respecto al componente primario del portador de calor, y está configurado como una unidad unida del primer material y del segundo material. En el dispositivo de conversión termoeléctrica de la realización, el primer material y el segundo material utilizados tienen conductividades térmicas reticulares y conductividades térmicas de electrones que satisfacen las relaciones predeterminadas que se describen a continuación, y se unen entre sí para proporcionar una característica de conversión termoeléctrica elevada.

La característica de conversión termoeléctrica se describe a continuación. El rendimiento de un material de conversión termoeléctrica se evalúa utilizando la cifra de mérito (ZT) adimensional representada por la siguiente fórmula (1).

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad \dots (1)$$

En la fórmula (1),  $\sigma$  es la conductividad eléctrica, S es el coeficiente de Seebeck y  $\kappa$  es la conductividad térmica. Cuando el portador de calor es una combinación de electrones y una red de la red, la conductividad térmica  $\kappa$  se representa como una suma de la conductividad térmica de los electrones  $\kappa_e$  contribuida por los electrones, y la conductividad térmica de la red  $\kappa_p$  contribuida por la red de la red, específicamente  $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$ . La cifra de mérito (ZT) adimensional se obtiene multiplicando ambos lados de la fórmula (1) por la temperatura T. En la fórmula (1), ZT aumenta con los valores crecientes del coeficiente S de Seebeck y la conductividad eléctrica  $\sigma$ , y con los valores decrecientes de conductividad térmica  $\kappa$ . Se puede obtener un mayor rendimiento de conversión termoeléctrica con valores de ZT más altos.

Al estudiar los materiales de conversión termoeléctricas tradicionales, los presentes inventores descubrieron que se puede obtener una característica de conversión termoeléctrica elevada cuando un primer material (descrito más adelante) se combina con un material que, a pesar de un alto factor de potencia  $\sigma S^2$  (es decir, coeficiente S de Seebeck, y conductividad eléctrica  $\sigma$ ), se cree que exhibe solo un rendimiento de conversión termoeléctrica limitado debido a la elevada conductividad térmica  $\kappa$  de retícula.

A continuación se describe la resistencia térmica R de cuando el primer material y el segundo material se unen entre sí, con referencia a la FIGURA 1. La FIGURA 1 muestra esquemáticamente una unidad unida en la que un primer material 10, que es un material metálico con una longitud  $l_1$ , se une a un segundo material 20, que es un semiconductor o un material semimetálico con una longitud  $l_2$  en una interfaz de unión 30.

La resistencia térmica total R de la unidad unida mostrada en la FIGURA 1 puede ser representada por la siguiente fórmula (2).

$$R = \frac{l_1}{\kappa_{e1} + \kappa_{p1}} + \frac{l_2}{\kappa_{e2} + \kappa_{p2}} + \frac{\alpha_e \alpha_p}{\alpha} - \frac{d_1}{\kappa_{e1} + \kappa_{p1}} \tanh(l_1 / d_1) - \frac{d_2}{\kappa_{e2} + \kappa_{p2}} \tanh(l_2 / d_2) \quad \dots (2)$$

En la fórmula (2),  $\kappa_{e1}$  es la conductividad térmica electrónica del material metálico,  $\kappa_{p1}$  es la conductividad térmica reticular del material metálico,  $\kappa_{e2}$  es la conductividad térmica electrónica del material semiconductor y  $\kappa_{p2}$  es la conductividad térmica reticular del material semiconductor. En la fórmula (2),  $\alpha$ ,  $\alpha_e$ ,  $\alpha_p$ ,  $d_1$  y  $d_2$  están representados por las siguientes fórmulas (3) a (8).

$$\frac{1}{K_{ai}} = \frac{1}{K_{ei}} + \frac{1}{K_{pi}} \quad \dots (3)$$

$$d_i^2 = \frac{K_{ai}}{G_i} \quad \dots (4)$$

$$t_{xi} = \frac{d_i}{\kappa_{xi}} \tanh\left(\frac{l_i}{d_i}\right) \quad \dots (5)$$

$$\alpha = \rho_{e12} + \rho_{p12} + t_{a1} + t_{a2} \quad \dots (6)$$

$$\alpha_e = \rho_{e12} + t_{e1} + t_{e2} \quad \dots (7)$$

$$\alpha_p = \rho_{p12} + t_{p1} + t_{p2} \quad \dots (8)$$

En las fórmulas (3) a (8),  $i = 1$  o  $2$ ,  $x$  representa  $e$ ,  $p$  o  $a$ , y  $G_i$  representa el factor de acoplamiento electrón-retícula (factor de acoplamiento de electro-fonón) del metal o del semiconductor. En las fórmulas (3) a (8),  $\rho_{p12}$  representa la resistencia térmica interfacial de una retícula, y  $\rho_{e12}$  representa la resistencia térmica interfacial de los electrones.

A partir de la fórmula (2), la conductividad térmica efectiva  $\kappa_{eff}$  del complejo sistema de longitud  $(l_1 + l_2)$  puede representarse mediante la siguiente fórmula (9).

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{l_1 + l_2}{R} \dots (9)$$

La FIGURA 2 representa el resultado de una simulación de la temperatura del electrón y la temperatura de la redícula en cada región de material de la unidad unida del material metálico y del material semiconductor mostrado en la FIGURA 1. En la FIGURA 2, la conductividad térmica del material metálico es  $\kappa_1 = 10,2 \text{ W/mK}$  ( $\kappa_{e1} = 9,7 \text{ W/mK}$ ,  $\kappa_{p1} = 0,5 \text{ W/mK}$ ), y la conductividad térmica del material semiconductor es  $\kappa_2 = 16,5 \text{ W/mK}$  ( $\kappa_{e2} = 0,1 \text{ W/mK}$ ,  $\kappa_{p2} = 16,4 \text{ W/mK}$ ). La resistencia térmica interfacial de electrones es  $\rho_{e12} = 0,2 \text{ m}^2/\text{GW}$ , y la resistencia térmica interfacial de una redícula es  $\rho_{p12} = 2,8 \text{ m}^2/\text{GW}$ .

El resultado de la simulación de temperatura del electrón y la temperatura de la redícula representada en la FIGURA 2 se basa en la diferencia de temperatura creada a través de la unidad unida al hacer que la temperatura en la porción de extremidad del material metálico sea de 300,5 K, y la temperatura en la porción final del material semiconductor 299,5 K. La simulación de la temperatura del electrón y la temperatura de la redícula representada en la FIGURA 2 se realizó para el material metálico y el material semiconductor, incluyendo dos tipos de portadores de calor: electrones y una redícula. El material metálico tenía un grosor  $l_1$  de 10 nm, y el material semiconductor tenía un grosor  $l_2$  de 10 nm.

Se puede ver en el resultado de la simulación mostrado en la FIGURA 2 que el estado de los cambios de temperatura del electrón y el estado de los cambios de temperatura de la redícula son considerablemente diferentes entre la región del material metálico (en lo sucesivo, denominada como "región del metal") y la región del material semiconductor (en lo sucesivo, denominada como "región del semiconductor"). Específicamente, la temperatura de la redícula varía mucho en la región del metal, mientras que apenas hay cambios en la temperatura del electrón. En la región del semiconductor, la temperatura de los electrones muestra grandes cambios, mientras que la temperatura de la redícula permanece casi igual. La conductividad térmica efectiva se calculó sustituyendo las condiciones correspondientes a la simulación de la FIGURA 2 en las fórmulas (2) a (9). La conductividad térmica efectiva  $\kappa_{\text{eff}}$  fue de 1,5 W/mK para la unidad unida en su conjunto, aproximadamente 1/10 de la conductividad térmica (16,5 W/mK) del material semiconductor solo.

A partir del resultado mostrado en la FIGURA 2, la conductividad térmica de la unidad unida en su conjunto puede reducirse en gran medida en un sistema obtenido uniendo el primer material y el segundo material, cuando el primer material (material metálico) es un material que tiene una conductividad térmica  $\kappa_{p1}$  de redícula que es inferior a la conductividad térmica  $\kappa_{e1}$  del electrón, y en la que los electrones son el principal portador de calor, y la conductividad térmica  $\kappa_{p1}$  de redícula es menor que la conductividad térmica  $\kappa_{p2}$  de redícula del segundo material (material semiconductor), y el segundo material (material semiconductor) es un material que tiene una conductividad térmica  $\kappa_{e2}$  de electrón, que es inferior a la conductividad térmica  $\kappa_{p2}$  de redícula, y en la que la redícula es el principal portador de calor. La conductividad térmica como dispositivo de conversión termoeléctrica también se puede reducir incluso cuando el segundo material es, por ejemplo, un material semiconductor que tiene una elevada conductividad térmica de redícula, siempre que se combine con el primer material que satisfaga las condiciones anteriores.

Al formar la unidad unida del material metálico y del material semiconductor como un dispositivo de conversión termoeléctrica, se puede reducir la proporción de la fase semiconductor de alta resistencia en todo el dispositivo de conversión termoeléctrica. Esto mejora la conductividad eléctrica de la unidad unida en su conjunto, en comparación a cuando el dispositivo de conversión termoeléctrica se configura únicamente a partir de la fase de semiconductor.

En el resultado de la simulación mostrado en la FIGURA 2, la mayor parte del gradiente de temperatura de los electrones se produce en la región semiconductor satisfaciendo las conductividades térmicas de los electrones y las conductividades térmicas de la redícula ( $\kappa_{e1}$ ,  $\kappa_{p1}$ ,  $\kappa_{e2}$ ,  $\kappa_{p2}$ ) del material metálico y del material semiconductor las relaciones anteriores. De esta manera, el coeficiente de Seebeck, como un valor medio de la unidad unida en su conjunto, puede mantener aproximadamente el 80% del coeficiente de Seebeck del material semiconductor solo, incluso cuando el coeficiente de Seebeck de la región metálica de alta conductividad eléctrica es extremadamente bajo.

La FIGURA 3 representa el resultado de la simulación de temperatura del electrón y de la temperatura de la redícula realizada para cada región de material de la misma manera que en la FIGURA 2, excepto que el material metálico tenía un grosor  $l_1$  de 500 nm y el material semiconductor tenía un grosor  $l_2$  de 500 nm. En la simulación de temperatura mostrada en la FIGURA 3, el material metálico y el material semiconductor utilizaron los mismos materiales utilizados en la FIGURA 2. La diferencia es que estos materiales tenían un grosor de 500 nm.

Como se muestra en la FIGURA 3, con un grosor de material de 500 nm, los cambios en la temperatura del electrón y en la temperatura de la redícula fueron casi los mismos en la región del metal. En la región del semiconductor, casi no hubo diferencia entre la temperatura del electrón y la temperatura de la redícula en la porción de extremidad de la región del semiconductor, aunque la temperatura del electrón y la temperatura de la redícula diferían en cierta medida en la proximidad de la interfaz de unión.

Como se demostró anteriormente, el resultado de la simulación realizada con el material semiconductor que tiene un

5 grosor de 500 nm, y con el material metálico que tiene un grosor de 500 nm era muy diferente de cuando estos materiales tenían un grosor de 10 nm como en la FIGURA 2. La conductividad térmica efectiva se calculó sustituyendo las condiciones correspondientes a la simulación de la FIGURA 3 a las fórmulas (2) a (9). La conductividad efectiva  $\kappa_{\text{eff}}$  de la unidad unida en su conjunto fue de 10,7 W/mK, y no hubo una gran disminución de la conductividad térmica (16,5 W/mK) del material semiconductor solo.

10 La disminución de la conductividad térmica más pequeña en la simulación de temperatura representada en la FIGURA 3 se debe a los mayores grosores de material  $l_1$  y  $l_2$  que en la Figura 2, y los grosores  $l_1$  y  $l_2$  son suficientemente más largos que la longitud ( $d_1$ ,  $d_2$ ) que afecta en gran medida el acoplamiento de electrón-retícula. Por consiguiente, para obtener el efecto que reduce en gran medida la conductividad térmica con el primer y segundo materiales unidos, es deseable que los materiales tengan grosores  $l_1$  y  $l_2$  de 500 nm o menos. Específicamente, la distancia desde la interfaz 30 de unión entre el primer material y el segundo material a las porciones de extremidad del primer y del segundo material que forman la interfaz de unión 30 es deseablemente de 500 nm o menos a cada lado.

15 Para reducir en gran medida la conductividad térmica uniendo diferentes materiales de la manera descrita anteriormente, es efectivo hacer mayor el valor de  $d$  en la fórmula (2). Como se puede ver en la fórmula (4) que define  $d$ , el valor de  $d$  se puede aumentar efectivamente haciendo menor el valor del factor  $G$  del acoplamiento de electrón-retícula. Por aproximación, el valor  $G$  puede representarse mediante la siguiente fórmula (10) (véase Phys. Rev. B 77, 075133 (2008) 075133-4).

$$20 \quad G = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle}{D(\epsilon_F)} \int_{-\infty}^{\infty} D^2(\epsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \quad \dots (10)$$

25 En la fórmula (10),  $D(\epsilon)$  representa la densidad de estados en la energía  $\epsilon$ ,  $\epsilon_F$  representa la energía de Fermi y  $\lambda \langle \omega^2 \rangle$  representa el parámetro de material relacionado con el acoplamiento del electrón-retícula. Se puede ver en la fórmula (10) que el valor de  $G$  tiende a aumentar con materiales que tienen una mayor densidad de estados en la energía de Fermi. En consecuencia, aumentar el valor  $d$  es efectivo para reducir la conductividad térmica efectiva  $\kappa_{\text{eff}}$  (es decir, aumentar la resistencia térmica  $R$ ). Para proporcionar un valor  $d$  grande, es deseable hacer que el valor  $G$  sea más pequeño eligiendo un material que tenga una baja densidad de estados en la energía de Fermi.

30 En conjunto, para reducir la conductividad térmica efectiva  $\kappa_{\text{eff}}$  de la unidad unida en su conjunto, es deseable que el primer material combinado con el segundo material sea un material que tenga una baja densidad de estados en la energía de Fermi, además de satisfacer las condiciones descritas anteriormente con referencia a la FIGURA 2.

35 Ejemplos típicos del primer material que tiene una conductividad térmica de retícula pequeña y una baja densidad de estados en la energía de Fermi incluyen materiales metálicos que tienen una estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . La FIGURA 4 muestra una estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . En la Figura 4, el círculo en blanco representa Na, y el círculo sólido representa Zn. Como se muestra en la FIGURA 4, la estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$  incluye el sodio de metal alcalino rodeado por zinc en forma de cesta. Un compuesto con tal estructura cristalina semejante a una cesta reduce fácilmente su conductividad térmica de retícula, y se prefiere su uso como material metálico. El material metálico de la estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$  puede ser uno en el que un elemento de metal alcalinotérreo ocupa el sitio del Na, y un elemento metálico tal como Cu ocupa el sitio Zn, por ejemplo, tal como en  $\text{BaCu}_{13}$ .

45 Las FIGURAS 5A y 5B representan la relación entre la densidad de estados y la energía para compuestos que tienen la estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$ . Las FIGURAS 5A y 5B representan la relación entre la densidad de estados y la energía para compuestos en los que el sitio de Na de la estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$  está sustituido con los elementos metálicos alcalino-térreos Mg, Ca, Sr y Ba, y el sitio Zn está sustituido con Cu, Ag y Au.

50 Se puede ver en las FIGURAS 5A y 5B que la densidad de estados en la energía de Fermi es baja en todos estos compuestos. Los compuestos de la estructura cristalina de tipo  $\text{NaZn}_{13}$  no están limitados a los compuestos mostrados en las FIGURAS 5A y 5B, y pueden ser, por ejemplo, compuestos en los que el sitio de Na está sustituido con un metal alcalino como Li y K.

55 La FIGURA 6 representa el resultado de cálculos de la relación entre la conductividad térmica de retícula de  $\text{BaCu}_{13}$  y la temperatura. Como se muestra en la FIGURA 6, la conductividad térmica de la retícula de  $\text{BaCu}_{13}$  es 1,8 W/mK a 300 K. Esto es suficientemente inferior a la conductividad térmica de la retícula de, por ejemplo, cristales individuales de silicio, que es de 156 W/mK a 300 K.

60 Otros ejemplos de compuestos que tienen una baja conductividad térmica de retícula y una baja densidad de estados en la energía Fermi incluyen materiales metálicos de la estructura cristalina de tipo  $\text{BaCd}_{11}$ , la estructura cristalina de tipo  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ , la estructura cristalina de tipo  $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ , la estructura cristalina de tipo de  $\text{CaCu}_5$ , y la estructura cristalina de tipo  $\text{MgCu}_2$  mostrada en las FIGURAS 7 a 11.

En la FIGURA 7, el círculo en blanco representa Ba y el círculo sólido representa Cd. En la FIGURA 8, el círculo en blanco representa Mg, y el círculo sólido representa Zn. En la FIGURA 9, el círculo en blanco representa Na, y el círculo sólido representa Si. En la FIGURA 10, el círculo en blanco representa Ca, y el círculo sólido representa Cd. En la FIGURA 11, el círculo en blanco representa Mg, y el círculo sólido representa Cu.

5 Ejemplos del primer material que tiene una baja conductividad térmica de retícula y una baja densidad de estados en la energía de Fermi (es decir, acoplamiento débil de electrón-retícula) incluyen compuestos representados por la fórmula de composición  $AB_x$ . En la fórmula de composición  $AB_x$ , el elemento A es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Bi, He, Ne, Ar, Kr y Xe, y el elemento B es al menos un elemento  
10 seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge y Sn. En la fórmula de composición  $AB_x$ , los compuestos con  $x$  que caen en el intervalo  $2 \leq x \leq 13$  pueden tener la estructura cristalina de tipo  $NaZn_{13}$ , la estructura cristalina de tipo  $BaCd_{11}$ , la estructura cristalina de tipo  $Mg_2Zn_{11}$ , la estructura cristalina de tipo  $Na_4Si_{23}$ , la estructura cristalina de tipo  $CaCu_5$ , la estructura cristalina de tipo  $BaZn_5$  o la estructura cristalina de tipo  $MgCu_2$  mencionada anteriormente.

15 Los elementos ejemplificados para el elemento B en la fórmula de composición  $AB_x$  tienen todos una menor densidad de estados en la energía de Fermi que, por ejemplo, elementos de metales de transición tales como Fe, Pt, Pd y Rh, y los compuestos que contienen principalmente estos elementos tienen un acoplamiento G de electrón-retícula débil.

20 Es decir, los compuestos representados por la fórmula de composición  $AB_x$  y que tienen cualquiera de las estructuras cristalinas descritas anteriormente tienen baja conductividad térmica de retícula y débil acoplamiento de electrón-retícula.

25 Cuando el elemento B de la fórmula de composición  $AB_x$  es principalmente un elemento seleccionado de los elementos anteriores, excluyendo Si, Ge y Sn, los compuestos representados por la fórmula de composición  $AB_x$  tienen propiedades metálicas. Cuando aumentan las proporciones de Si, Ge y Sn en el elemento B, los compuestos representados por la fórmula de composición  $AB_x$  tienen propiedades semimetálicas con una densidad de portador reducida. La conductividad eléctrica se puede ajustar de esta manera seleccionando adecuadamente los elementos de la fórmula de composición  $AB_x$ .

30 También hay una ventaja de costo al elegir Cu o Zn como el elemento B en la fórmula de composición  $AB_x$ , ya que estos elementos, además de estar comúnmente disponibles, hacen que sea más fácil proporcionar una baja densidad de estados en la energía de Fermi.

35 Cuando el elemento B en la fórmula de composición  $AB_x$  es Al, Ga o In, tiende a ocurrir un acoplamiento G más fuerte de electrón-retícula que cuando se usa Cu o Zn. Desde el punto de vista de reducir el acoplamiento G de electrón-retícula, es preferible en consecuencia aumentar las proporciones de, por ejemplo, Zn, Cu, Ag y Au en el elemento B.

40 El elemento A puede ser un elemento de gas noble tal como He, Ne, Ar, Kr y Xe, como se mencionó anteriormente. Añadir tales elementos de gas noble es efectivo para reducir la conductividad térmica de la retícula, y se pueden añadir elementos de gas noble al componente base del primer material usando técnicas tales como el dopaje iónico. Desde el punto de vista de reducción de costos, el elemento preferido como A es La o Ba.

45 En el dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización, el segundo material utilizado es un material de conversión termoeléctrica que tiene una conductividad térmica de electrón que es menor que la conductividad térmica de la retícula, y que tiene un coeficiente de Seebeck más alto que el primer material (es decir, un factor de potencia más alto). El segundo material puede ser un material de conversión termoeléctrica de tipo p, o un material de conversión termoeléctrica de tipo n, siempre que se satisfagan las condiciones anteriores.

50 Ejemplos del segundo material incluyen materiales semiconductores del Grupo IV de principalmente Si o Ge, que son económicos y tienen buena compatibilidad con un dispositivo semiconductor. Los compuestos que contienen elementos del Grupo IV, tales como el Si, están comúnmente disponibles como material semiconductor, y preferiblemente se pueden usar como el segundo material debido a su respeto medioambiental y su bajo costo. Dependiendo de la aplicación, también se prefieren los siliciuros, compuestos que contienen silicio y elementos metálicos, y los germaniuros, compuestos que contienen germanio y elementos metálicos, porque estos compuestos también son deseablemente  
55 compatibles con un dispositivo semiconductor.

60 Otros ejemplos preferidos de materiales usados como el segundo material incluyen compuestos que contienen elementos de metal de transición. Específicamente, la fuerza electromotriz térmica de un material como material de conversión termoeléctrica depende en gran medida del estado de electrones del material y, para obtener una elevada fuerza electromotriz térmica, es preferible utilizar materiales que muestren una fuerte densidad de cambios de estados en las proximidades del nivel de Fermi. Se requiere un estado de electrón localizado para proporcionar una gran densidad de cambio de estados. Para obtener una gran fuerza electromotriz térmica, es preferible usar por consiguiente un sistema de material, por ejemplo, como elementos de metal de transición, en el que los electrones orbitales d contribuyan al estado del electrón en la vecindad del nivel de Fermi.

65 Ejemplos de elementos de metales de transición relativamente económicos incluyen hierro (Fe) y manganeso (Mn). Por

ejemplo, un sistema de material que contiene un compuesto de matriz en el que el estado del electrón derivado del orbital 3d del hierro se produce en las proximidades del nivel de Fermi es un material de conversión termoeléctrica preferido porque es abundante en la corteza, y está disponible a bajo costo, además de ser respetuoso medioambientalmente.

5 Desde el punto de vista de obtener una gran fuerza electromotriz térmica, en consecuencia es preferible usar, por ejemplo, partículas finas de semiconductores de silicio, tales como  $Mn_4Si_7$  y  $\beta\text{-FeSi}_2$ , como segundo material. El compuesto que contiene elementos de metal de transición puede ser, por ejemplo,  $MoSi_2$ ,  $TiSi_2$ ,  $TiGe_2$ ,  $ZrSn_2$ ,  $V_{17}Ge_{31}$ ,  $Cr_{11}Ge_{19}$ ,  $Mo_9Ge_{16}$ ,  $Mo_{13}Ge_{23}$ ,  $Ru_2Ge_3$ ,  $Ru_2Si_3$ ,  $Os_2Ge_3$ ,  $Os_2Si_3$ ,  $Rh_{17}Ge_{22}$ ,  $Mn_4Si_7$ ,  $Re_4Ge_2$ ,  $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Mn_{15}Si_{26}$ ,  $Mn_{27}Si_{47}$ ,  $Mn_{26}Si_{45}$ ,  $Mn_7Si_{12}$ ,  $Mn_{19}Si_{33}$ ,  $Mn_{39}Si_{68}$ ,  $Ir_4Ge_5$  o  $Co_2Si_3$ . Estos compuestos pueden usarse solos como el segundo material, o los compuestos que contienen elementos de metal de transición pueden usarse con materiales que son principalmente Si o Ge.

15 El segundo material también puede ser un compuesto que tiene una estructura de piritita, por ejemplo, como  $FeS_2$ ,  $AuSb_2$ ,  $CaC_2$ ,  $CoS_2$ ,  $MnS_2$ ,  $NiS_2$ ,  $NiSe_2$ ,  $OsS_2$ ,  $OsTe_2$ ,  $PdAs_2$ ,  $PtAs_2$ ,  $PtBi_2$ ,  $RhSe_2$  y  $RuS_2$ , o un óxido semiconductor o un semiconductor de sulfuro. También es posible utilizar, por ejemplo, una aleación completa de Heusler, una aleación media de Heusler, un material de clatrato o skutterudita. La aleación completa de Heusler puede ser, por ejemplo,  $Fe_2VAl$  o  $Fe_2TiSi$ . La aleación media de Heusler puede ser, por ejemplo,  $FeNbSb$ . El material de clatrato puede ser, por ejemplo,  $BaGaSn$ . La skutterudita puede ser, por ejemplo,  $CoSb_3$ . Estos materiales no pueden producirse en un dispositivo semiconductor, por ejemplo, tal como un dispositivo semiconductor de silicio, tan fácilmente como los compuestos que contienen elementos del Grupo IV. Sin embargo, estos materiales pueden seleccionarse apropiadamente de acuerdo con el sujeto al cual se aplica el material de conversión termoeléctrica.

25 El segundo material puede ser un material dopado con el elemento deseado, utilizando los compuestos anteriores como el material base. El primer material puede ser, por ejemplo, un semiconductor orgánico.

30 El dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización puede configurarse como una unidad unida del primer material y el segundo material que se seleccionan apropiadamente a partir de los materiales anteriores de modo que la conductividad térmica de la red de la primera red es menor que la conductividad térmica de la red de la segunda red, y que el coeficiente de Seebeck del segundo material es más alto que el coeficiente de Seebeck del primer material.

35 Con el dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización descrita anteriormente, el rendimiento de conversión termoeléctrica puede mejorarse enormemente uniendo el primer material y el segundo material, en comparación con el dispositivo de conversión termoeléctrica configurado a partir del mismo material. Como se describió anteriormente, el primer material es un material de elevada conductividad eléctrica que tiene una conductividad térmica de red que es menor que su conductividad térmica de electrones, y en la cual la conductividad térmica de red es menor que la conductividad térmica de red de la segunda red, y el acoplamiento electrón-red es débil. El segundo material es un material que tiene un coeficiente de Seebeck más alto que el primer material, y un factor de potencia ( $\sigma S^2$ ) elevado, como se describió anteriormente.

40 Cuando la distancia desde la interfaz de la unión entre el primer material y el segundo material a las porciones finales del primer material y del segundo material que forman la interfaz de la unión es de 500 nm o menos a cada lado, la conductividad térmica puede reducirse considerablemente en comparación con un dispositivo de conversión termoeléctrica configurado del mismo material, y la conductividad eléctrica de la unidad unida mejora en su conjunto. Por lo tanto, es posible proporcionar una baja conductividad térmica y una elevada conductividad eléctrica y un elevado coeficiente de Seebeck en la unidad unida en su conjunto, y el rendimiento de conversión termoeléctrica puede mejorar enormemente, incluso cuando, por ejemplo, se utiliza un material con alta conductividad térmica de red como el segundo material.

50 También es posible reducir en gran medida el costo cuando el primer o segundo material es un material abundante y económico, en comparación con cuando, por ejemplo, se utilizan materiales a base de Bi-Te.

55 Una estructura ejemplar específica de un dispositivo de conversión termoeléctrica producido con el primer material y el segundo material anteriores se describe a continuación con referencia a las FIGURAS 12A a 13B. Un dispositivo 100 de conversión termoeléctrica mostrado en la FIGURA 12A tiene una estructura multicapa periódica en la que el primer y el segundo material que difieren con respecto al componente primario del portador de calor se estratifican alternativamente en capas. Específicamente, el dispositivo 100 de conversión termoeléctrica está configurado de modo que una primera capa 101 formada del primer material, y una segunda capa 102 formada del segundo material se estratifican alternativamente. La primera capa 101 y la segunda capa 102 están unidas entre sí en una interfaz 105 de unión. La distancia  $l_1$  desde la interfaz 105 de unión a una porción de extremidad de la primera capa 101 (es decir, el grosor  $l_1$  de la primera capa 101), y la distancia  $l_2$  desde la interfaz 105 de unión a una porción de extremidad de la segunda capa 102 (es decir, el grosor  $l_2$  de la segunda capa 102) son 500 nm o menos. De esta manera, el dispositivo de conversión termoeléctrica mostrado en las FIGURAS 12A a 12C puede tener un efecto que reduce unidireccionalmente la conductividad térmica en la dirección de estratificación de la primera capa 101 y la segunda capa 102.

65 El dispositivo de conversión termoeléctrica de la estructura multicapa puede estructurarse de modo que una capa 103 de

un material diferente del primer material y del segundo material se interponga entre la primera capa 101 y la segunda capa 102, por ejemplo, como se muestra en la FIGURA 12B.

En muchos casos, el dispositivo de conversión termoeléctrica requiere tanto un dispositivo de conversión termoeléctrica de tipo p como un dispositivo de conversión termoeléctrica de tipo n. Por consiguiente, es posible, como se muestra en la FIGURA 12C, formar una segunda capa 102-1 seleccionando un material de conversión termoeléctrica de tipo p o n común como el segundo material que satisface las condiciones anteriores, y formar la primera capa 101 usando un material seleccionado como el primer material que satisface las anteriores condiciones, específicamente, un material que tiene baja conductividad térmica de red y débil acoplamiento de electrón-red. De este modo, puede obtenerse un dispositivo de conversión termoeléctrica con un rendimiento de tipo p o rendimiento de tipo n seleccionado adecuadamente estratificando la segunda capa 102-1 y la primera capa 101 de la manera mostrada en la FIGURA 12C.

Un dispositivo 200 de conversión termoeléctrica puede tener una estructura de red bidimensional en la que una primera red 201 formada del primer material, y una segunda red 202 formada del segundo material están dispuestas alternativamente en el mismo plano como se muestra en la FIGURA 13A. Como se ilustra en la FIGURA 13B, se puede formar una estructura 203 de guía de ondas en una parte de la estructura reticular mostrada en la FIGURA 13A.

La primera red 201 y la segunda red 202 están unidas entre sí en una interfaz 205 de unión. La distancia  $l_1$  desde la interfaz 205 de unión hasta una porción extrema de la primera red 201 (es decir, el ancho de la primera red 201), y la distancia  $l_2$  desde la interfaz 205 de unión hasta una porción extrema de la segunda red 202 (es decir, el ancho de la segunda capa 102) son 500 nm o menos. La distancia  $l_1$ ,  $l_2$  es la distancia más larga desde la interfaz 205 de unión hasta una porción de extremidad de cada material.

En el dispositivo de conversión termoeléctrica mostrado en las FIGURAS 13A y 13B, la reducción de la conductividad térmica se produce en las direcciones que unen la primera red 201 y la segunda red 202, es decir, las direcciones indicadas por las flechas A y B. De esta manera, el efecto que disminuye la conductividad térmica puede ocurrir de una manera bidimensional.

En los ejemplos mostrados en las FIGURAS 13A y 13B, las redes 201 y 202 están estructuradas como redes cuadradas. Sin embargo, por ejemplo, puede formarse la estructura periódica bidimensional formando redes triangulares, o puede formarse una estructura reticular bidimensional formando una estructura de panal con redes hexagonales. Se puede formar una estructura defectuosa en una parte de la estructura reticular bidimensional mostrada en las FIGURAS 13A y 13B para aumentar la conductividad térmica en solo una parte del plano. Esto permite diseñar más libremente la estructura del dispositivo.

Aunque no se ilustra, el dispositivo 200 de conversión termoeléctrica mostrado en la FIGURA 13A o 13B puede estar estratificado para producir un dispositivo de conversión termoeléctrica en el que la primera red 201 y la segunda red 202 están unidas tridimensionalmente. Específicamente, por ejemplo, el dispositivo de conversión termoeléctrica 200 está estratificado en otro dispositivo 200 de conversión termoeléctrica de modo que la segunda red 202 está dispuesta sobre la primera red 201 del dispositivo 200 de conversión termoeléctrica que se muestra en la FIGURA 13A, y la primera red 201 está dispuesta sobre la segunda red 202 del dispositivo 200 de conversión termoeléctrica. En el dispositivo de conversión termoeléctrica producido de esta manera, la reducción de la conductividad térmica se produce de manera tridimensional en direcciones que unen la primera red 201 y la segunda red 202. Es decir, el efecto que reduce la conductividad térmica se produce en una dirección ortogonal a la superficie principal del dispositivo 200 de conversión termoeléctrica, además de las direcciones indicadas por las flechas A y B en las FIGURAS 13A y 13B.

En el dispositivo de conversión termoeléctrica mostrado en las FIGURAS 12A a 13B, el primer material y/o el segundo material pueden configurarse a partir de nanopartículas. Específicamente, la primera capa 101 y/o la segunda capa 102 mostradas en las FIGURAS 12A a 12C pueden configurarse a partir de nanopartículas, y la primera red 201 y/o la segunda red 202 mostradas en las FIGURAS 13A y 13B pueden configurarse a partir de nanopartículas.

También es posible formar el dispositivo de conversión termoeléctrica como un complejo 300 de nanopartículas, que es una mezcla de primeras nanopartículas 301 que constituyen el primer material, y segundas nanopartículas 302 que constituyen el segundo material, como se muestra en la FIGURA 14. En el complejo 200 de nanopartículas, como se muestra en la FIGURA 14, las primeras nanopartículas 301 y las segundas nanopartículas 302 se producen como una mezcla haciendo contacto entre sí en una interfaz 305.

Las primeras nanopartículas 301 y las segundas nanopartículas 302 están en contacto entre sí en la interfaz 305. La distancia  $l_1$  desde la interfaz 305 a una porción extrema de las primeras nanopartículas 301, y la distancia  $l_2$  desde la interfaz 305 a una porción extrema de las segundas nanopartículas 302 son 500 nm o menos. La distancia  $l_1$ ,  $l_2$  es la distancia más larga desde la interfaz 305 hasta un extremo de cada partícula.

Al mezclar las partículas de tamaño nanométrico de los materiales de la manera mostrada en la FIGURA 14, la interfaz entre las partículas aumenta, y la conductividad térmica puede reducirse en gran medida por la dispersión de fonones.

Las partículas pueden configurarse de modo que, por ejemplo, las primeras nanopartículas y las segundas nanopartículas hagan contacto entre sí mediante auto-ensamblaje.

Las FIGURAS 15A y 15B muestran un módulo 400 de conversión termoeléctrica producido usando el dispositivo de conversión termoeléctrica mostrado en las FIGURAS 12A a 12C, o las FIGURAS 13A y 13B. La FIGURA 15A es una vista en perspectiva que muestra la configuración completa del módulo de conversión termoeléctrica después de que el electrodo superior que se muestra en la FIGURA 15B haya sido retirado. En las FIGURAS 15A y 15B, el módulo 400 de conversión termoeléctrica está configurado de manera que un dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p, y un dispositivo 402 de conversión termoeléctrica de tipo n están dispuestos alternativamente.

El dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p mostrado en las FIGURAS 15A y 15B puede usar, por ejemplo, el dispositivo 100 de conversión termoeléctrica que incluye la segunda capa 102 formada de un material de conversión termoeléctrica de tipo p mostrado en la FIGURA 12C, o el dispositivo 200 de conversión termoeléctrica que incluye la segunda retícula 202 formada de un material de conversión termoeléctrica de tipo p mostrado en la FIGURA 13A. El dispositivo 402 de conversión termoeléctrica de tipo n puede formarse de la misma manera que el dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p, excepto en que se usa un material de conversión termoeléctrica de tipo n.

En el módulo 400 de conversión termoeléctrica, el dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p y el dispositivo 402 de conversión termoeléctrica de tipo n están conectados entre sí a pares mediante un electrodo superior 403 (véase la FIGURA 15B) que se proporciona en contacto con las superficies principales (las superficies superiores en la FIGURA 15A) del dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p y el dispositivo 402 de conversión termoeléctrica de tipo n, y las estructuras de tipo  $\pi$  resultantes están dispuestas en el mismo plano para formar el módulo 400 de conversión termoeléctrica. En el módulo 400 de conversión termoeléctrica mostrado en la FIGURA 15B, el dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p, y el dispositivo 402 de conversión termoeléctrica de tipo n que no está conectado al dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p con el electrodo superior 403 están conectados a un electrodo inferior 404.

El módulo 400 de conversión termoeléctrica mostrado en las FIGURAS 15A y 15B están configurados de modo que, por ejemplo, cuando el lado del electrodo superior 403 es el lado de alta temperatura, y el lado del electrodo inferior 404 es el lado de baja temperatura, la corriente se desplaza en una dirección desde el lado de baja temperatura al lado de alta temperatura en el dispositivo 402 de conversión termoeléctrica de tipo n, y desde el lado de alta temperatura al lado de baja temperatura en el dispositivo 401 de conversión termoeléctrica de tipo p.

Un método para producir el dispositivo de conversión termoeléctrica descrito anteriormente se describe a continuación con referencia a las FIGURAS 16A a 16E. Las FIGURAS 16A a 16E describen un método en el que la primera retícula y la segunda retícula están dispuestas y unidas alternativamente en el mismo plano para formar un dispositivo 500 de conversión termoeléctrica de tipo nano-alambre (en adelante denominado como "nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica") usando un proceso de litografía.

Como se muestra en la FIGURA 16A, se prepara un sustrato de SOI formando un nano-alambre 501 de Si sobre un sustrato 501 de Si mediante una película 502 de  $\text{SiO}_2$  (etapa 1). Posteriormente, como se muestra en la FIGURA 16B, se aplica una resistencia de litografía al sustrato de SOI, por ejemplo, mediante recubrimiento por rotación, para formar una película 504 resistente (etapa 2), y la película 504 resistente se modela en la forma mostrada en la FIGURA 16C, por ejemplo, por exposición y desarrollo usando una máscara (etapa 3).

Posteriormente, como se muestra en la FIGURA 16D, el primer material es dopado con iones o pulverizado catódicamente en la región con patrón formada en la película 504 resistente (etapa 4) para formar una primera retícula 505. Cuando se realiza la pulverización catódica en la etapa 4, por ejemplo, el patrón es seguido por un horneado posterior, y el conjunto se sumerge en una solución ácida o alcalina para eliminar el nano-alambre 503 de Si en la región con patrón. La región después de la eliminación del nano-alambre 503 de Si se pulveriza catódicamente. Posteriormente, como se muestra en la FIGURA 16E, la película 504 resistente se elimina con un disolvente para obtener el nano-alambre 503 de conversión termoeléctrica en el que la primera retícula 505 y la segunda retícula 506 están dispuestas alternativamente en el mismo plano (etapa 5).

El nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica obtenido usando el método descrito anteriormente puede exhibir el efecto de que reduce unidireccionalmente la conductividad térmica en la dirección de la flecha C en la FIGURA 16E, y proporcionar una conductividad eléctrica deseable.

La producción del dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización no se limita a la litografía descrita anteriormente, y el dispositivo de conversión termoeléctrica puede producirse usando otras técnicas, que incluyen, por ejemplo, pulverización catódica, deposición de vapor al vacío y CVD. El primer material o el segundo material pueden formarse en partículas finas de tamaño nanométrico, por ejemplo, mediante aleación mecánica, o puede permitirse que las partículas se auto-ensamblen para formar la interfaz de unión del material.

El nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica producido de la manera descrita anteriormente puede configurarse de modo que, por ejemplo, como se muestra en la FIGURA 17, el nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica está

conectado eléctricamente a la región adiabática 600 de un material de baja conductividad térmica sobre el sustrato 501 de Si que tiene la película 502 de SiO<sub>2</sub>.

En la configuración mostrada en la FIGURA 17, los nano-alambres 500 de conversión termoeléctrica pueden producir el efecto de Seebeck cuando se crea una diferencia de temperatura entre la región adiabática 600 y el terminal de cada nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica, por ejemplo, aumentando la temperatura de la región adiabática 600 y disminuyendo la temperatura en el terminal del nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica. El efecto Peltier se puede obtener aplicando tensión al nano-alambre 500 de conversión termoeléctrica. Esto permite el control de la temperatura en el sustrato 501 de Si.

Desde el punto de vista de mejorar la propiedad adiabática de la región adiabática 600 en la FIGURA 17, es posible adoptar una configuración en la que, por ejemplo, como se muestra en la FIGURA 18, el sustrato 501 de Si es eliminado de la región situada directamente por debajo y en la proximidad de la región adiabática 600, o una configuración en la que, por ejemplo, como se muestra en la FIGURA 19, el sustrato 501 de Si y la película 502 de SiO<sub>2</sub> son eliminados de la región situada directamente por debajo y en la proximidad de la región adiabática 600.

El dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización puede usarse en regiones de temperatura relativamente baja, por ejemplo, de 200 °C o menos. Por ejemplo, el dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización puede usarse para recoger eficientemente calor de escape relativamente bajo, por ejemplo, el calor de escape procedente de subterráneos y subestaciones, que típicamente está en un intervalo de baja temperatura de 40 a 80° C.

La mejora continua del rendimiento de los ordenadores ha aumentado la cantidad de calor generado en un circuito de ordenador, y existe la necesidad de enfriar el circuito del ordenador para evitar una caída del rendimiento de un ordenador debido al calor generado. Tales demandas se extienden más allá del circuito del ordenador. Por ejemplo, existe la necesidad potencial de refrigerar unidades de dispositivos de potencia, tales como en inversores de aparatos eléctricos. El dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización puede tener un alto rendimiento de conversión termoeléctrica en las proximidades de la temperatura ambiente en aplicaciones tales como la refrigeración de un ordenador. Esto hace posible recoger y reutilizar eficientemente el calor de escape relativamente bajo procedente de ordenadores y de electrodomésticos.

El dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización también se puede usar para recoger eficientemente calor de escape relativamente alto, por ejemplo, el calor de escape alto de 300 a 600° C de una planta incineradora.

El dispositivo de conversión termoeléctrica permite el control del calor tanto de manera local como fácil, y, por ejemplo, un dispositivo de circuito que incluye tanto una unidad calefactora como una unidad que funciona solo a baja temperatura puede ser hecho funcionar sin prever un dispositivo de refrigeración a gran escala, siempre que el calor del dispositivo es controlable, tal como por refrigeración.

Se prefiere un material semiconductor que contenga elementos del Grupo IV tales como silicio para enfriar un dispositivo semiconductor que constituye, por ejemplo, un circuito de ordenador.

La estructura cristalina de la porción de material de conversión termoeléctrica se puede confirmar fácilmente por difracción de rayos X (DRX). Una estructura cristalina, monocristalina o policristalina se puede confirmar observando una imagen de retícula utilizando un microscopio electrónico tal como un TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión), u observando un patrón de puntos o un patrón de anillo en una imagen de difracción de electrones. La distribución de una composición de muestra puede confirmarse mediante el uso de diversas técnicas, incluyendo EPMA (Microanalizador de Sonda Electrónica) tal como EDX (Espectroscopia de rayos X de Dispersión de Energía), SIMS (Espectrómetro de Masas de Ionización Secundaria), espectroscopia de fotoemisión de rayos X e ICP ( Plasma Acoplado Inductivamente). La información relativa a la densidad de estados del material puede confirmarse utilizando técnicas como la espectroscopia de fotoemisión ultravioleta y la espectroscopia de fotoemisión de rayos X. La conductividad eléctrica y la densidad del portador pueden confirmarse mediante una medición eléctrica de 4 sensores y midiendo el efecto Hall. El coeficiente de Seebeck se puede medir midiendo la diferencia de tensión en los extremos de una muestra que tiene una diferencia de temperatura. La conductividad térmica se puede confirmar utilizando el método de flash láser. La disposición reticular del dispositivo de conversión termoeléctrica, y las estructuras que incluyen la estructura estratificada, y la estructura del complejo de nanopartículas se pueden confirmar mediante SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) o TEM con facilidad.

Ejemplos de producción de muestras

A continuación se describen ejemplos de la producción del dispositivo de conversión termoeléctrica de acuerdo con la realización. Los ejemplos siguientes tienen la intención de ilustrar la producción del dispositivo de conversión termoeléctrica, y la producción del dispositivo de conversión termoeléctrica no se limita a las condiciones descritas a continuación.

Ejemplo 1 de producción

Se pulverizó catódicamente un objetivo de  $\text{BaCu}_{13}$  sobre un sustrato SOI que tiene una capa monocristalina de Si de aproximadamente 20 nm de grosor para formar una película  $\text{Ba}:\text{Cu} = 1:13$  en un grosor de aproximadamente 20 nm, y se obtuvo un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura bicapa de  $\text{BaCu}_{13}/\text{Si}$  estratificada de una capa monocristalina de Si y una capa de cristal de  $\text{BaCu}_{13}$ .

5 Ejemplo 2 de producción  
Se pulverizó catódicamente un objetivo de  $\text{BaCu}_{12}\text{Au}$  sobre un sustrato SOI que tiene una capa monocristalina de Si de aproximadamente 20 nm de grosor para formar una película  $\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Au} = 1:12:1$  en un grosor de aproximadamente 20 nm, y se obtuvo un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura bicapa de  $\text{BaCu}_{12}\text{Au}/\text{Si}$  estratificada de una capa monocristalina de Si y una capa de  $\text{BaCu}_{12}\text{Au}$ .

10 Ejemplo 3 de producción  
Se pulverizó catódicamente un objetivo  $\text{Au}_2\text{Bi}$  sobre un sustrato SOI que tiene una capa monocristalina de Si de aproximadamente 20 nm de grosor para formar una película  $\text{Au}:\text{Bi} = 2:1$  en un grosor de aproximadamente 20 nm, y se obtuvo un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura bicapa de  $\text{Au}_2\text{Bi}/\text{Si}$  estratificada de una capa monocristalina de Si y una capa de  $\text{Au}_2\text{Bi}$ .

15 Ejemplo 4 de producción  
Se pulverizaron catódicamente de manera alternativa un objetivo  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de tipo N y un objetivo  $\text{Au}_2\text{Bi}$  sobre un sustrato de Si unido a la película oxidado térmicamente en un grosor de 20 nm cada uno, y se obtuvo un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura multicapa de  $\text{Au}_2\text{Bi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$  estratificada alternativamente de una capa de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de aleación de Heusler y de una capa de  $\text{Au}_2\text{Bi}$ .

20 Ejemplo 5 de producción  
Se pulverizaron catódicamente de manera alternativa un objetivo  $\text{MnSi}_{1.7}$  y un objetivo  $\text{Au}_2\text{Bi}$  sobre un sustrato de Si unido a la película oxidado térmicamente en un grosor de 20 nm cada uno, y se obtuvo un dispositivo de conversión termoeléctrica que tiene una estructura multicapa de  $\text{Au}_2\text{Bi}/\text{MnSi}_{1.7}$  estratificada alternativamente de una capa de  $\text{MnSi}_{1.7}$  y de una capa de  $\text{Au}_2\text{Bi}$ .

25 Ejemplo 6 de producción  
Se formó una película resistente de tipo positivo para litografía electrónica al recubrirse por rotación sobre un sustrato de SOI que tiene una capa monocristalina de Si de aproximadamente 20 nm de grosor (véase la FIGURA 16A), como se muestra en la FIGURA 16B, y la película resistente se dotó de un patrón en una estructura reticular bidimensional (véase la FIGURA 16C). Esto fue seguido de un horneado posterior a 150° C. Después de sumergirse en aproximadamente 5% de HF, la película se enjuagó con agua purificada. Luego se sumergió el conjunto en una solución acuosa de hidróxido de potasio de 1 mol/l durante aproximadamente 2 minutos para eliminar el silicio en la porción provista de patrón. Esto fue seguido por pulverización catódica de un objetivo  $\text{BaCu}_{13}$  en la región retirada de Si, y se formó una película  $\text{Ba}:\text{Cu} = 1:13$  de aproximadamente 20 nm de grosor. Se obtuvo una estructura reticular artificial de  $\text{BaCu}_{13}/\text{Si}$  de una estructura reticular bidimensional tras retirar la película resistente.

40

## REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de conversión termoeléctrica que comprende:

- 5 un primer material representado por la fórmula de composición  $AB_x$  (en donde A es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Bi, He, Ne, Ar, Kr y Xe, y B es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge y Sn), y que tiene una conductividad térmica reticular que es inferior a su conductividad térmica electrónica; y
- 10 un segundo material que tiene un coeficiente de Seebeck más alto que el primer material, y una conductividad térmica de electrones que es menor que su conductividad térmica reticular, en donde la conductividad térmica reticular del primer material es menor que la conductividad térmica reticular del segundo material, y en donde la distancia desde la interfaz entre el primer material y el segundo material a una porción de extremidad del primer material y a una porción de extremidad del segundo material es de 500 nm o menos.
- 15 2. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, en donde x en la fórmula de composición  $AB_x$  cae en un intervalo de  $2 \leq x \leq 13$ .
- 20 3. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, en el que el primer material tiene una estructura cristalina de tipo  $NaZn_{13}$ , una estructura cristalina de tipo  $BaCd_{11}$ , una estructura cristalina de tipo  $Mg_2Zn_{11}$ , una estructura cristalina de tipo  $Na_4Si_{23}$ , una estructura cristalina de tipo  $CaCu_5$ , una estructura cristalina de tipo  $BaZn_5$ , o una estructura cristalina de tipo  $MgCu_2$ .
- 25 4. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, en el que el primer material representado por la fórmula de composición  $AB_x$  contiene La o Ba como componente principal del elemento A, y Zn o Cu como componente principal del elemento B.
- 30 5. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, en el que el segundo material es un material semiconductor que contiene silicio como componente principal, o una aleación de Heusler que contiene silicio como componente principal.
- 35 6. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, que tiene una estructura multicapa en la que una primera capa formada del primer material, y una segunda capa formada del segundo material se estratifican y unen alternativamente entre sí.
- 40 7. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, que tiene una estructura reticular en la que el primer material y el segundo material están dispuestos alternativamente en el mismo plano, y unidos entre sí.
- 45 8. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 1, en el que al menos uno del primer material y el segundo material está configurado a partir de una nanopartícula.
9. El dispositivo de conversión termoeléctrica según la reivindicación 8, que está configurado como un complejo de nanopartículas en el que una primera nanopartícula que constituye el primer material, y una segunda nanopartícula que constituye el segundo material se mezclan y se unen entre sí.
- 50 10. Un módulo de conversión termoeléctrica que comprende una pluralidad de dispositivos de conversión termoeléctrica, y un electrodo que se conecta eléctricamente entre los dispositivos de conversión termoeléctrica, en donde la pluralidad de dispositivos de conversión termoeléctrica representa cada uno el dispositivo de conversión termoeléctrica de la reivindicación 1.

FIG. 1

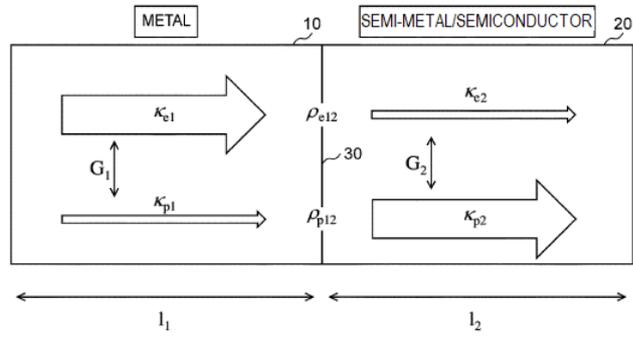


FIG. 2

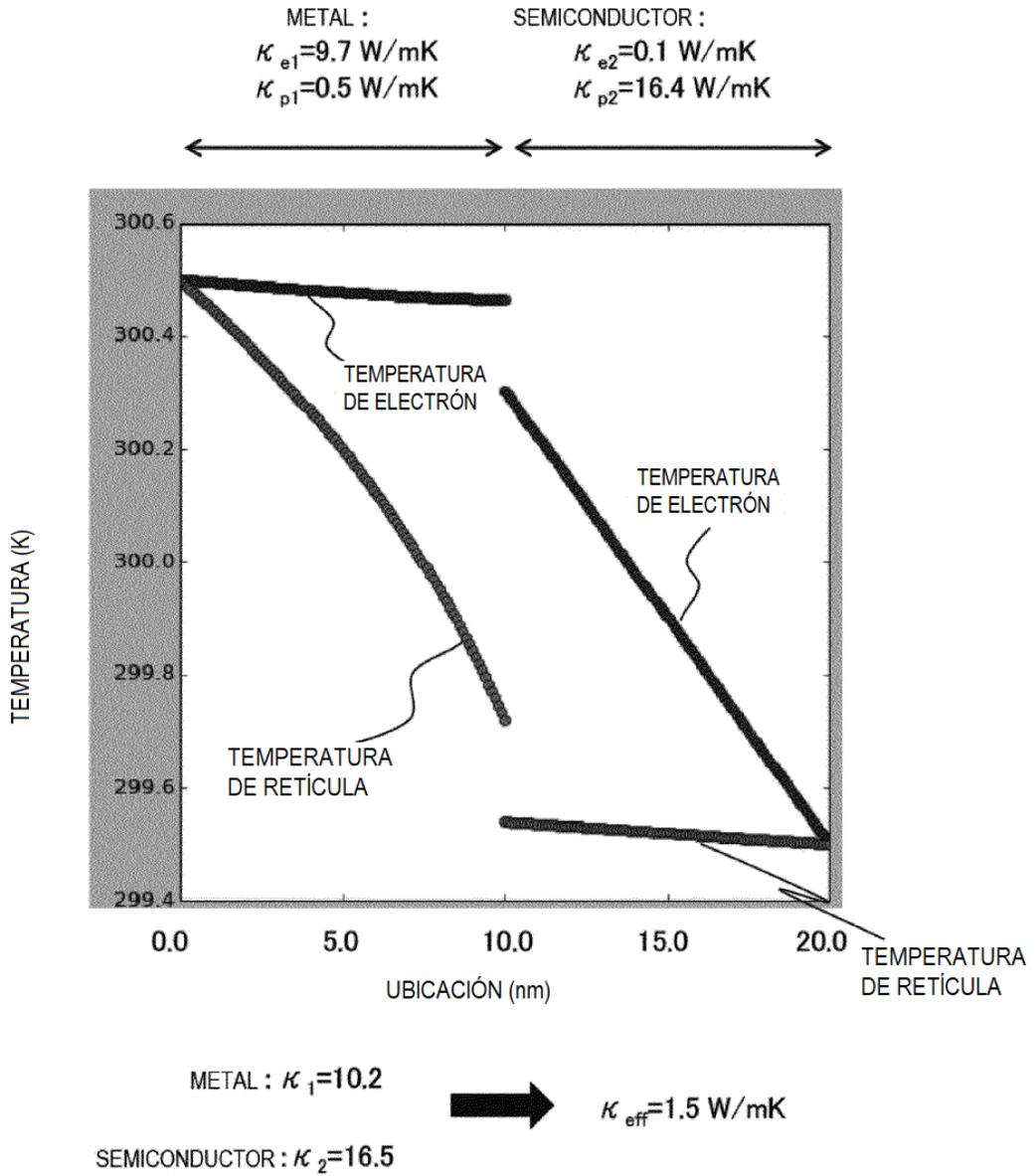


FIG. 3

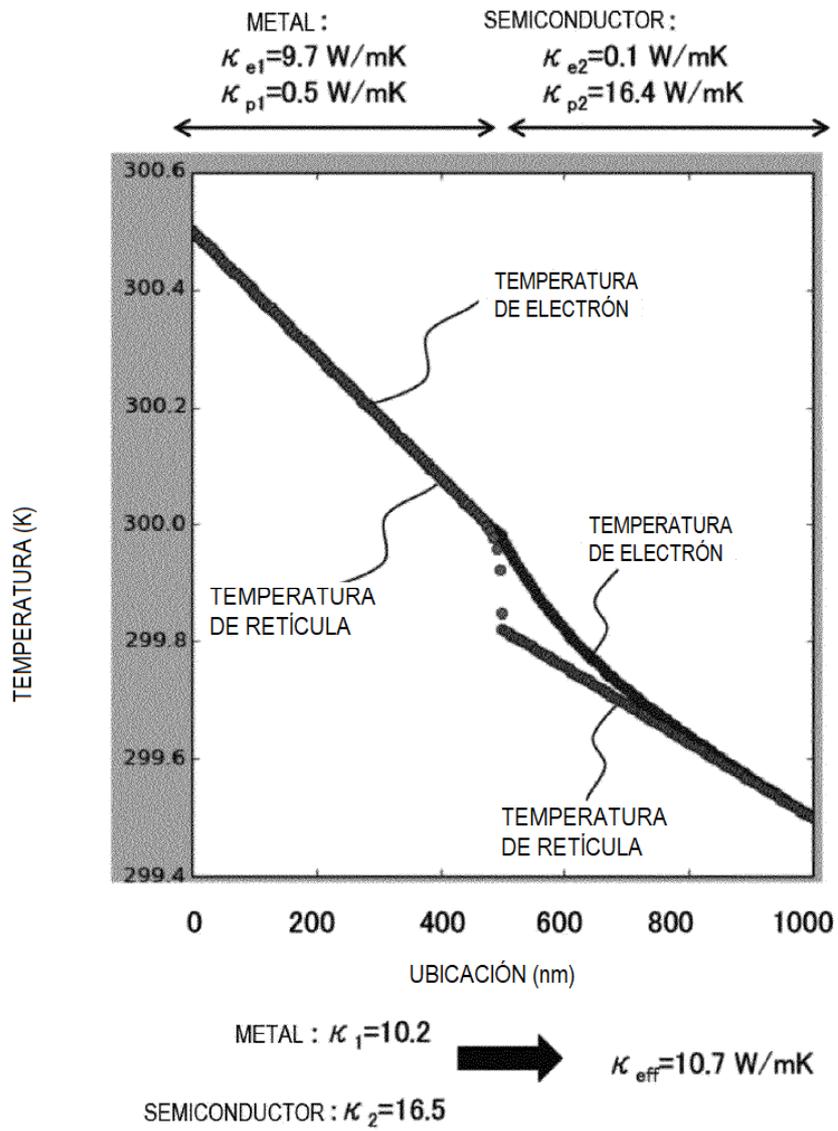


FIG. 4

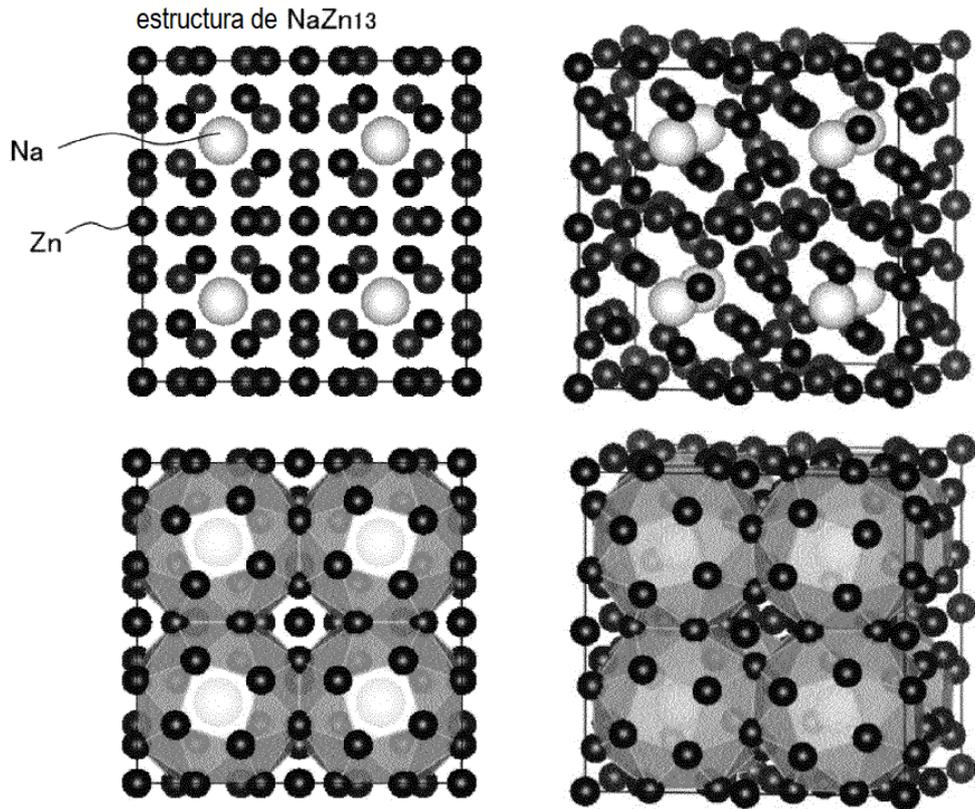


FIG. 5A

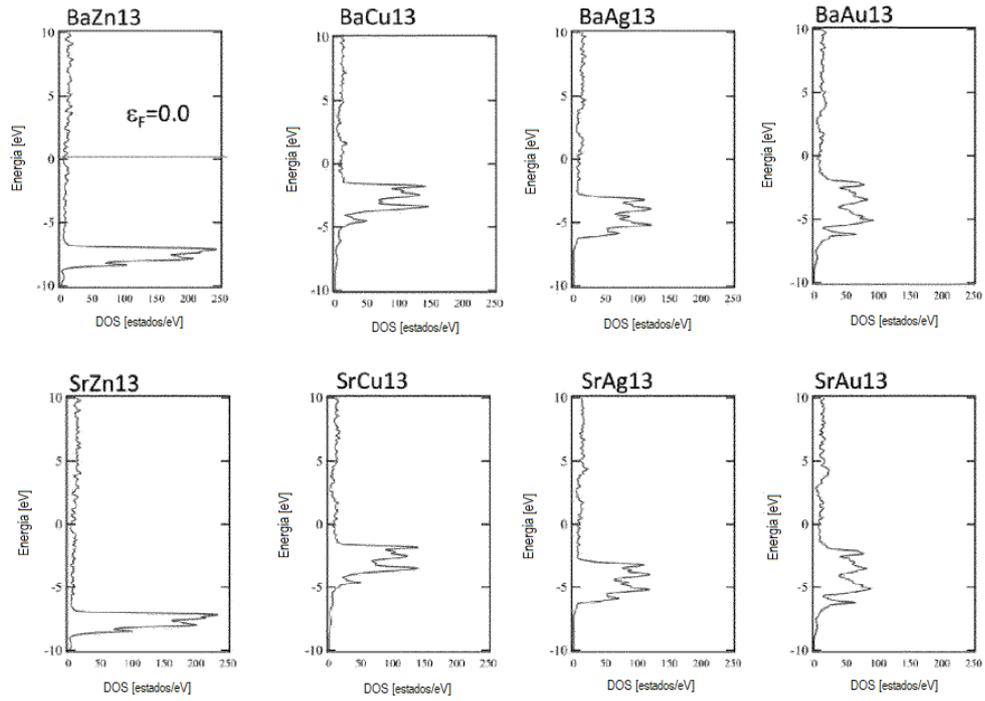
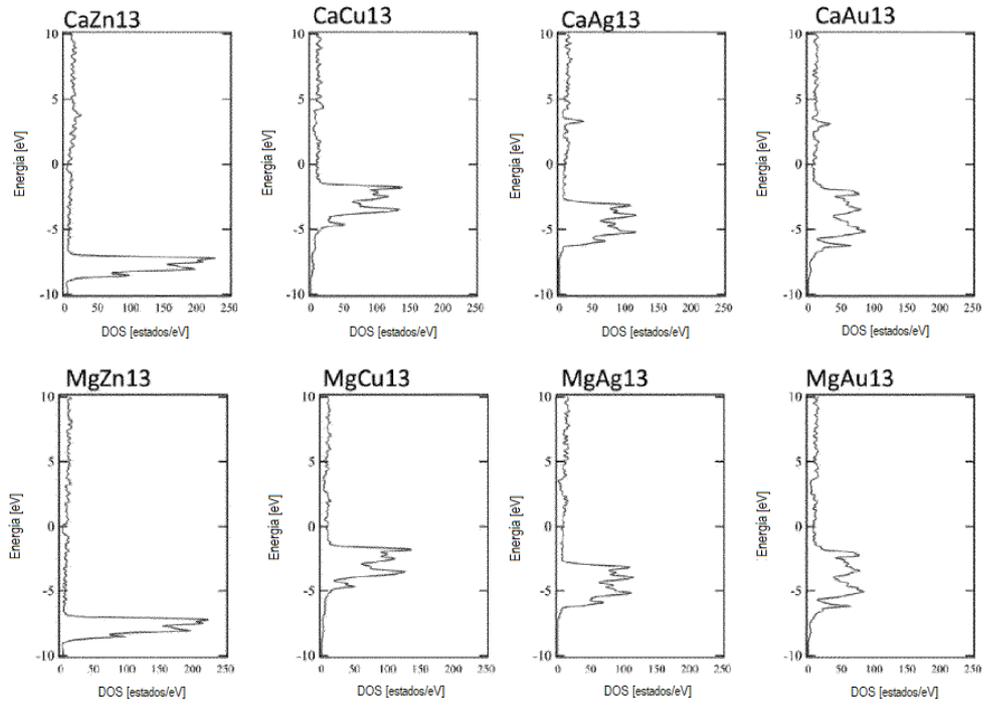


FIG. 5B



*FIG. 6*

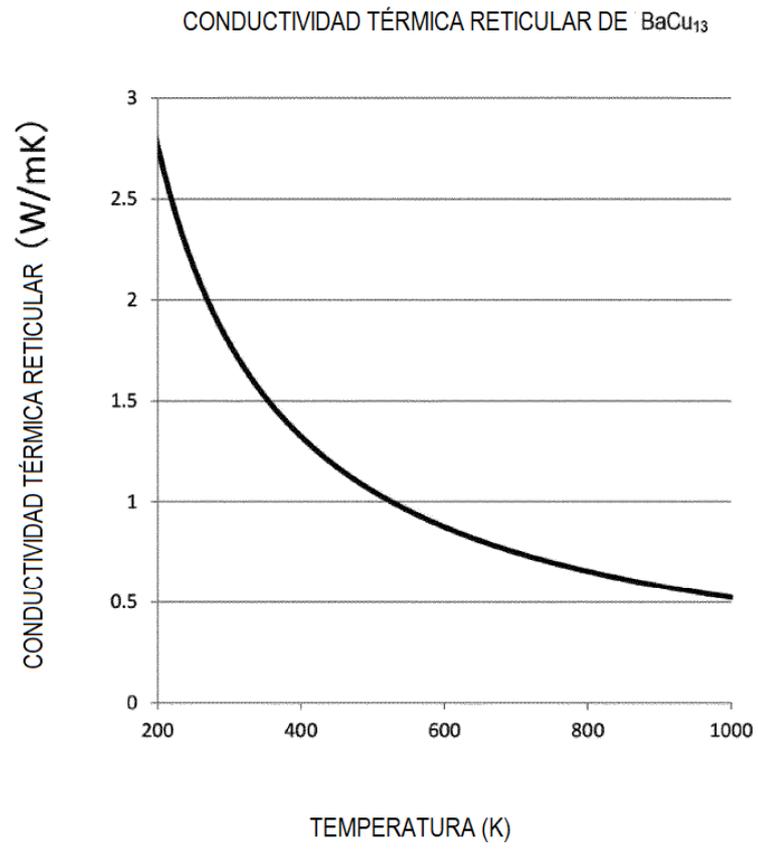


FIG. 7

estructura de BaCd<sub>11</sub>

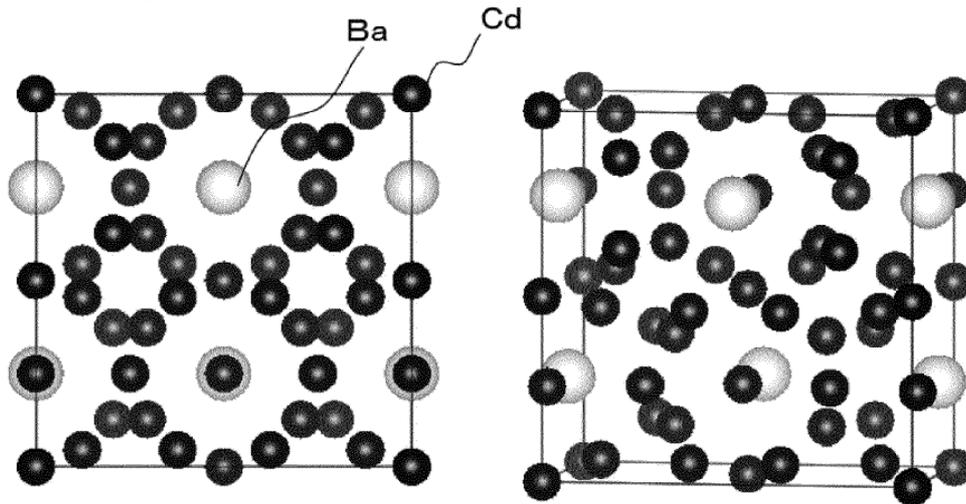


FIG. 8

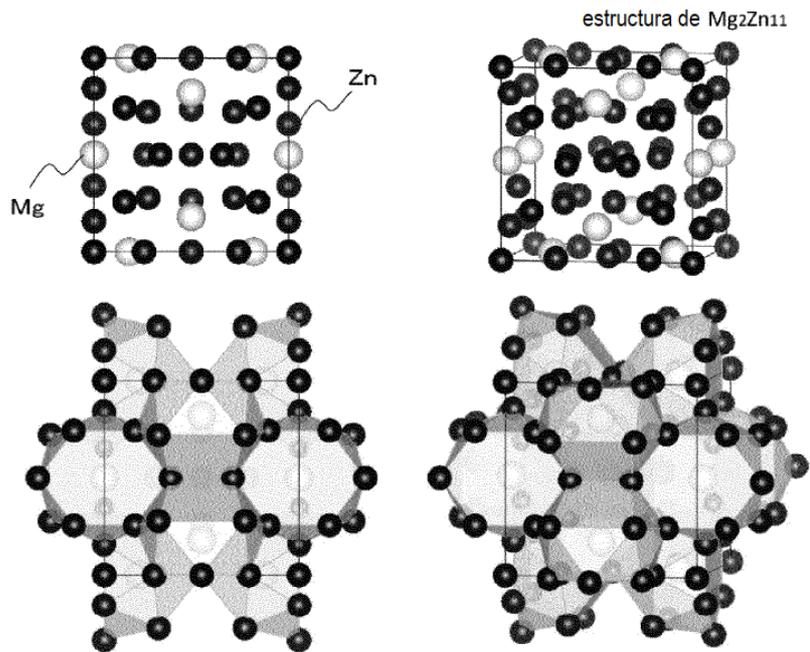


FIG. 9

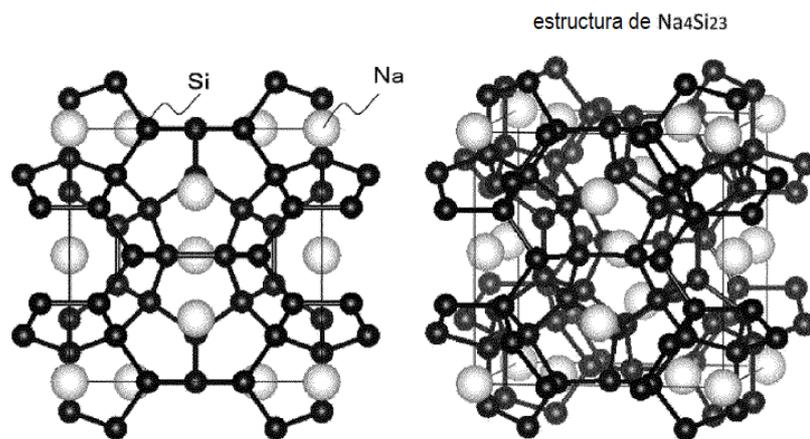


FIG. 10

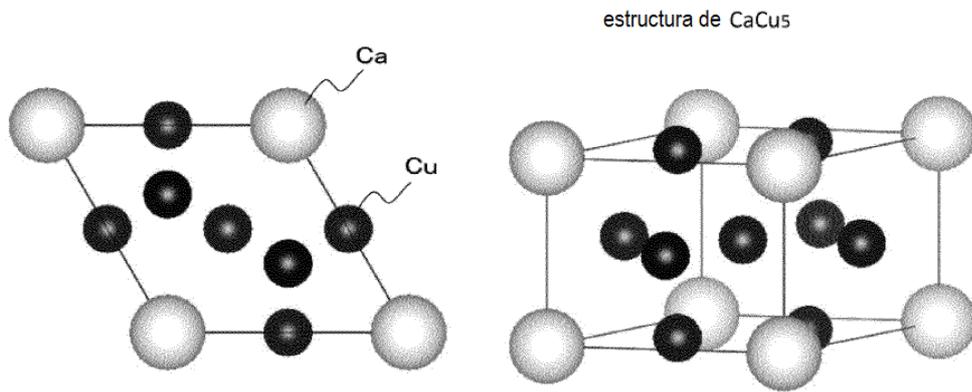


FIG. 11

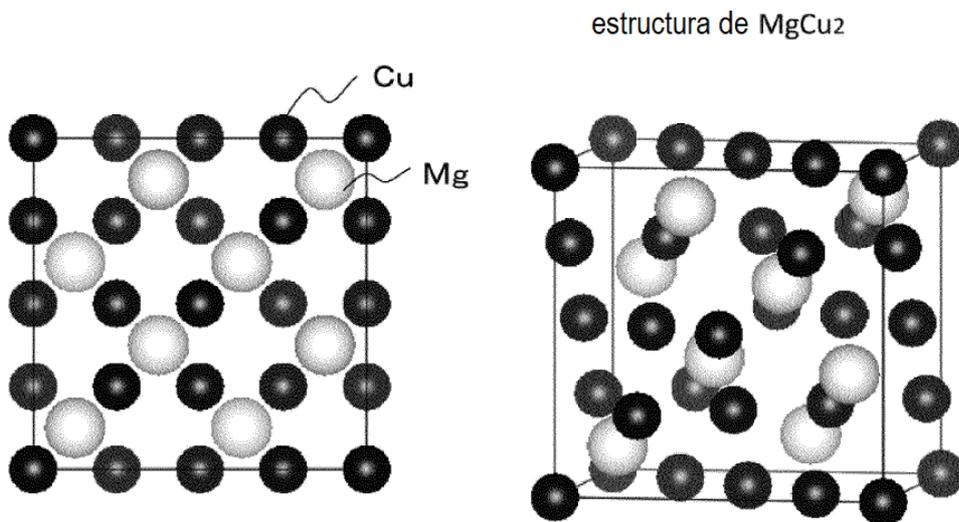


FIG. 12A

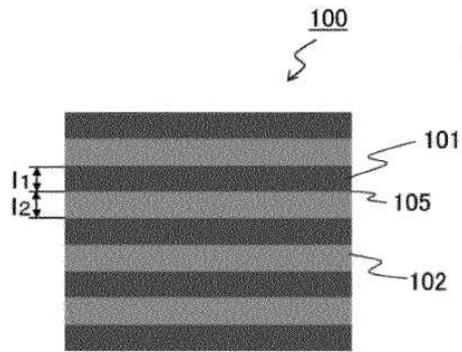


FIG. 12B

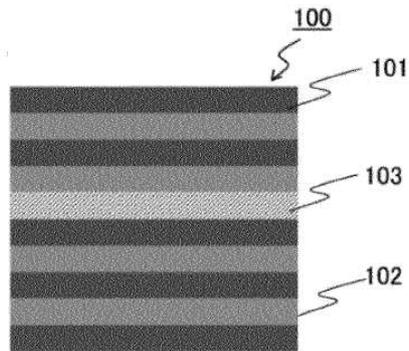


FIG. 12C

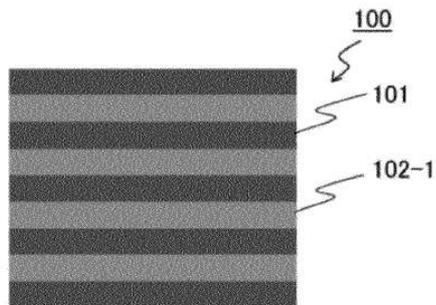


FIG. 13A

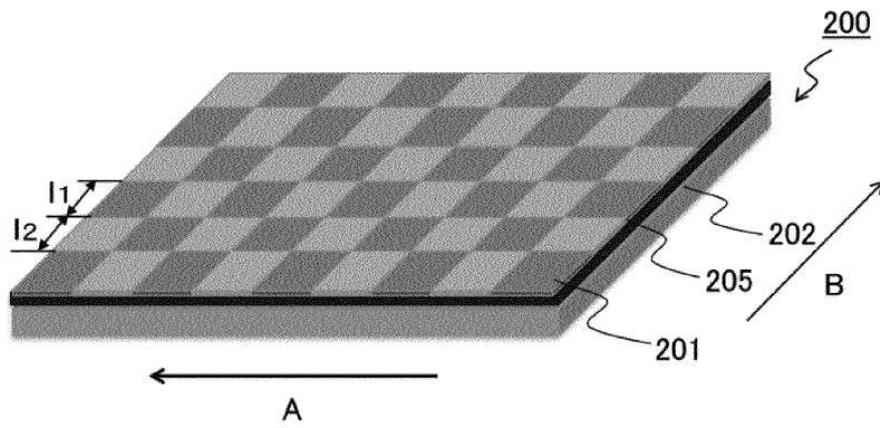


FIG. 13B

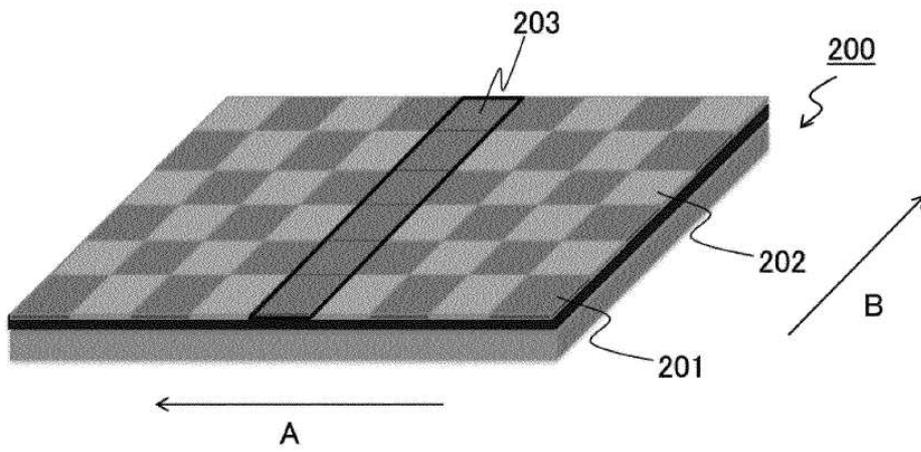


FIG. 14

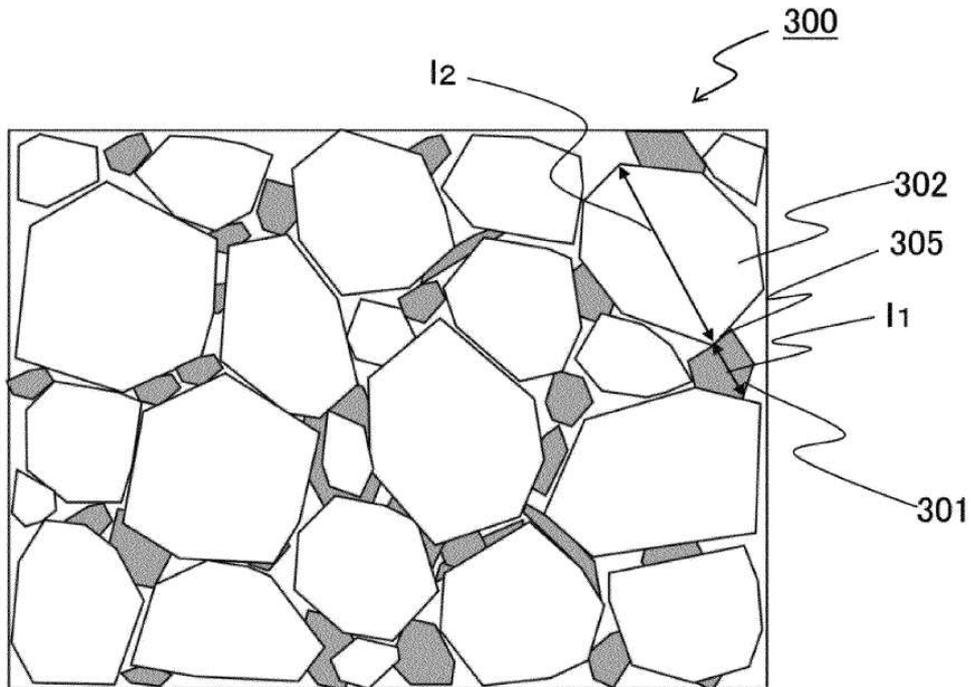


FIG. 15A

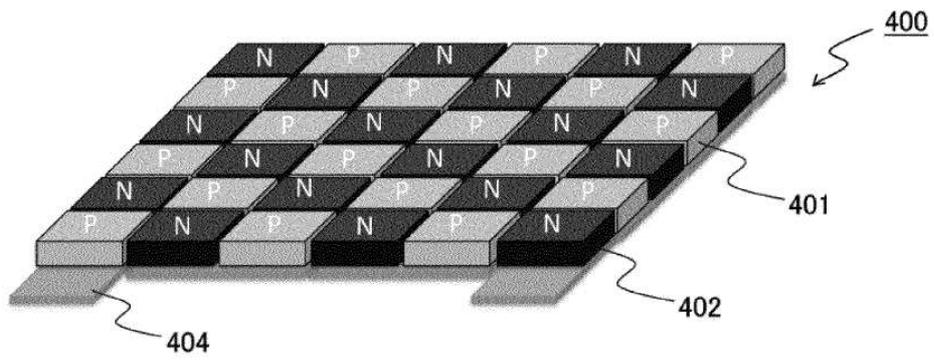
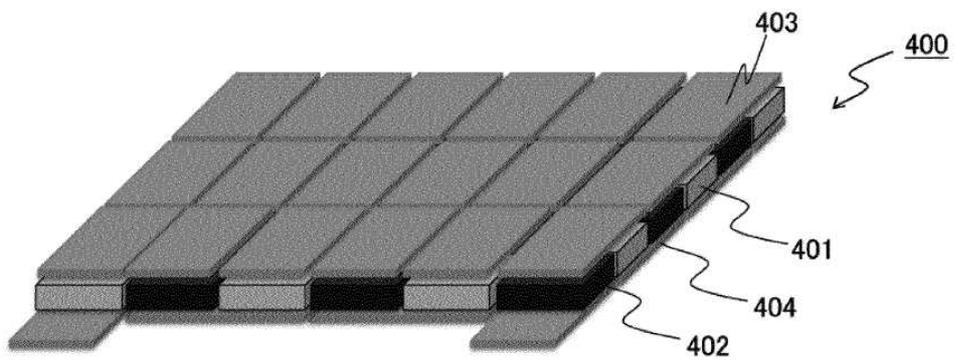
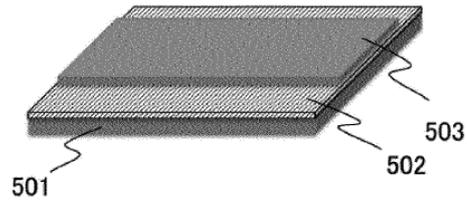


FIG. 15B



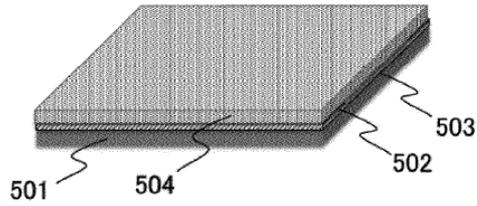
*FIG. 16A*

1. NANO-ALAMBRE DE Si



*FIG. 16B*

2.- APLICACIÓN RESISTIVA



*FIG. 16C*

3. LITOGRAFÍA

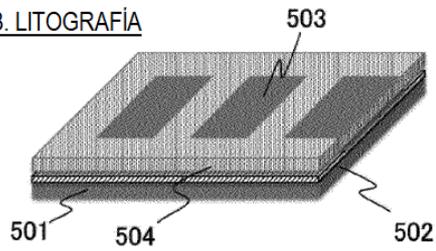


FIG. 16D

4. DOPADO IÓNICO O PULVERIZACIÓN CATÓDICA

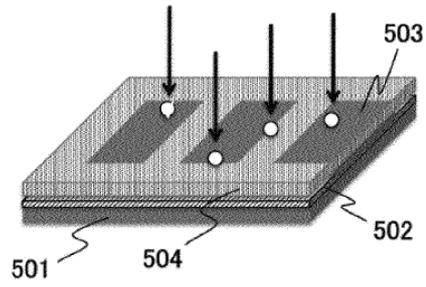


FIG. 16E

5. NANO-ALAMBRE DE CONVERSIÓN TERMOELÉCTRICA

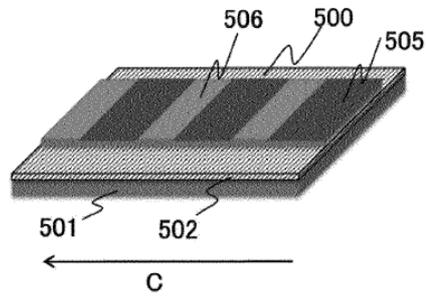


FIG. 17

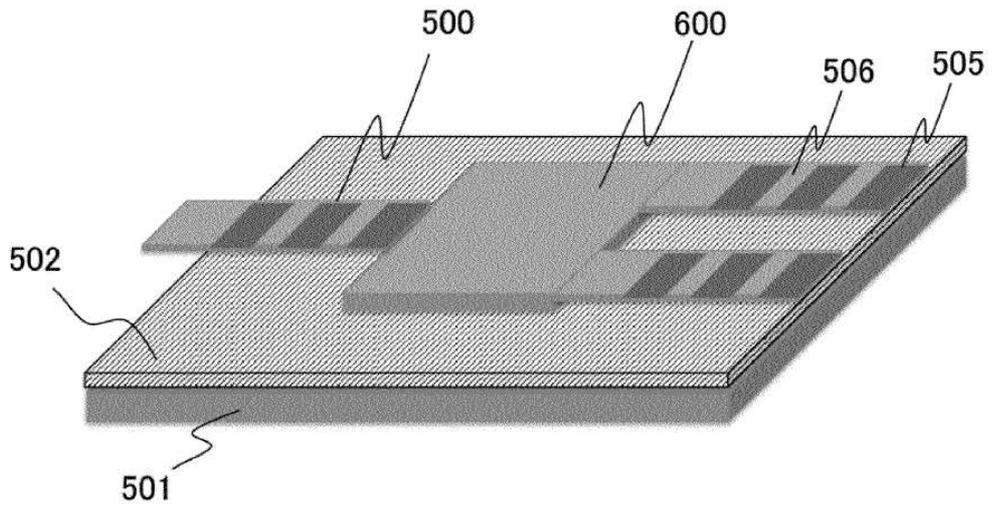


FIG. 18

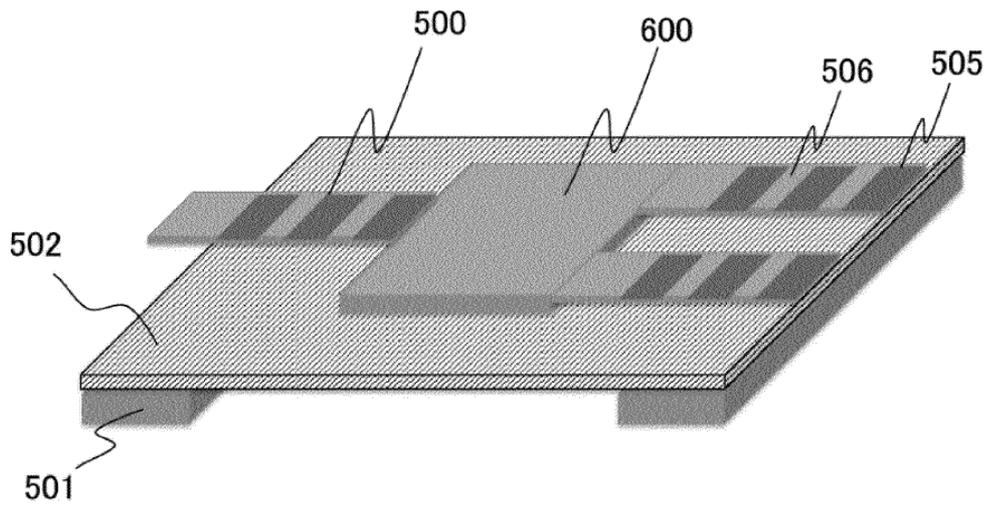


FIG. 19

