

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 841**

51 Int. Cl.:

**C22C 1/04** (2006.01)

**C22C 1/05** (2006.01)

**C22F 1/12** (2006.01)

**C22C 12/00** (2006.01)

**H01L 35/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2006 E 06753298 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1885896**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un material termoeléctrico de tipo p mejorado y usos del mismo**

30 Prioridad:

**31.05.2005 EP 05011707**

**01.06.2005 US 686240 P**

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

**16.09.2014**

73 Titular/es:

**ARHUS UNIVERSITET (50.0%)**

**Nordre Ringgade 1**

**DK-8000 Arhus C, DK y**

**DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND  
RAUMFAHRT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LUNDTOFT, BRITTA;**

**CHRISTENSEN, MOGENS;**

**PLATZEK, DIETER y**

**IVERSEN, BO BRUMMERSTEDT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 494 841 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

Procedimiento para la fabricación de un material termoeléctrico de tipo p mejorado y usos del mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la fabricación de materiales termoeléctricos de tipo p que tienen la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Mg, Sn, Pb y los metales de transición.

10 Además, la presente invención se refiere a procedimientos para la fabricación de tales materiales termoeléctricos mejorados, al uso de tales materiales termoeléctricos para la fabricación de termopares, a termopares que comprenden tales materiales termoeléctricos, al uso de termopares para la fabricación de un dispositivo termoeléctrico, a dispositivos termoeléctricos que comprenden tales termopares y a los usos de tales dispositivos para fines termoeléctricos.

15 **Antecedentes de la técnica**

20 Se conocen los materiales termoeléctricos desde hace décadas. Disponiendo un denominado material termoeléctrico de tipo p y un denominado material termoeléctrico de tipo n en pares, denominados termopares, es posible convertir calor en energía eléctrica o crear un gradiente de temperatura aplicando energía eléctrica.

25 Por consiguiente, un termopar comprende un material termoeléctrico de tipo p y un material termoeléctrico de tipo n conectados eléctricamente de modo que se forme un circuito eléctrico. Aplicando un gradiente de temperatura a este circuito fluirá una corriente eléctrica en el circuito haciendo que un termopar de este tipo sea una fuente de energía.

30 Alternativamente, puede aplicarse corriente eléctrica al circuito dando como resultado que un lado del termopar se calienta y que el otro lado del termopar se enfría. En una configuración de este tipo, el circuito funciona por consiguiente como un dispositivo que puede crear un gradiente de temperatura aplicando energía eléctrica.

Los principios físicos implicados en estos fenómenos anteriores son el efecto Seebeck y el efecto Peltier, respectivamente.

35 Con el fin de evaluar la eficiencia de un material termoeléctrico, se introduce un coeficiente adimensional. Este coeficiente, el factor de mérito ZT se define como:

$$ZT = S^2\sigma T/\kappa,$$

40 - en la que S es el coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta y  $\kappa$  es la conductividad térmica. El factor de mérito ZT está relacionado por tanto con el acoplamiento entre los efectos eléctricos y térmicos en un material; un alto factor de mérito de un material termoeléctrico corresponde a un material termoeléctrico eficiente y viceversa.

45 Las técnicas relacionadas con la fabricación de termopares a partir de materiales termoeléctricos así como la fabricación de dispositivos termoeléctricos a partir de tales termopares están bien documentadas en la técnica. Véanse, por ejemplo, Thermoelectric Handbook (ed. Rowe, M.), CRC Press, Boca Raton, 1995 y Thermoelectrics - Basic Principles and new Materials Developments, Springer Verlag, Berlín, 2001, que se incluyen en el presente documento como referencias.

50 Tradicionalmente, los materiales termoeléctricos han estado compuestos por aleaciones, tales como  $Bi_2Te_3$ , PbTe, BiSb y SiGe. Estos materiales tienen un factor de mérito de aproximadamente  $ZT = 1$  y funcionan a temperaturas de 200 a 1300 K.

55 Aparecieron mejoras adicionales con la introducción de aleaciones de tipo Te-Ag-Ge-Sb (TAGS) que presentan valores de ZT de aproximadamente 1,2 en el intervalo de temperatura de 670-720 K.

60 Recientemente se prepararon nuevos tipos de materiales con aleaciones de tipo  $Zn_4Sb_3$ . Caillat *et al.* en el documento US 6.458.319 B1 dan a conocer materiales termoeléctricos de tipo p de fórmula  $Zn_{4-x}A_xSb_{3-y}B_y$ , en la que  $0 \leq x \leq 4$ , A es un metal de transición, B es un pnictógeno y  $0 \leq y \leq 3$ . Los materiales se dan a conocer como que son hexagonales-romboédricos monofásicos. Los materiales termoeléctricos se fabricaron como monocristal preparado según una técnica de congelación en gradiente usando un horno de Bridgman de dos zonas.

Sin embargo, mediante este método el material obtenido tiende a contener macrogrietas que se originan por el

enfriamiento del material. Alternativamente, se obtuvo un material policristalino "monofásico" usando un método de pulvimetalurgia en el que se hacen reaccionar los metales en una ampolla sellada a temperatura elevada, tras lo cual se prensó en caliente el polvo resultante a 20.000 psi y 350°C. Los materiales presentan altos factores de mérito aceptables. Por ejemplo, el documento US 6.458.319 B1 da a conocer que puede obtenerse un ZT de 1 a una temperatura de 250°C para Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (véase la columna 11, líneas 13 - 16). Alternativamente, pueden prepararse materiales de tipo Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> mediante un método de templado en el que los elementos que componen la composición se funden en una ampolla durante 2 horas a aproximadamente 750°C seguido por templado en agua y prensado en caliente (véase Caillat *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 58, N.º 7, págs. 1119 - 1125, 1997).

Sin embargo, los materiales termoeléctricos conocidos de la composición Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, en los que parte de los átomos de Zn opcionalmente se ha sustituido por otros átomos dopantes, tienen la desventaja de que, aunque pueden obtenerse altos factores de mérito iniciales, estos factores de mérito no pueden mantenerse al mismo nivel cuando el material se somete repetidamente a un aumento y una disminución de la temperatura circundante. Es decir, si el material termoeléctrico se cicla térmicamente, es decir se somete repetidamente a un aumento y una disminución de la temperatura circundante, lo que sucederá inevitablemente cuando se usa en termopares, el factor de mérito disminuirá con cada ciclo hasta que alcance un valor estable esencial que es considerablemente menor que el valor inicial obtenido.

Este hecho también se confirma en el documento US 6.458.319 B1, en el que se establece que a temperatura superior a 250°C, se produce cierta descomposición que conduce a la formación de una estructura cristalina de ZnSb en las muestras (véase la columna 10, líneas 17 - 21). Una vez que se ha producido una descomposición a ZnSb en una parte del material, el material ha perdido cierta eficiencia en cuanto al factor de mérito. La presencia de una fase de ZnSb en el material hará además durante ciclos térmicos que la fase de Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> correcta restante sea más propensa a descomposición para dar la fase de ZnSb no deseada, debido a que la fase de ZnSb ya presente puede actuar como "simientes cristalinas" para descomposición adicional. En cualquier caso, una vez que se ha producido descomposición con "pérdida" acompañante del factor de mérito, el factor de mérito original no puede restablecerse y durante ciclos térmicos es inevitable que el factor de mérito continúe disminuyendo hasta que se alcance un valor constante esencial. El efecto de las impurezas de ZnSb se ha estudiado por L. T. Zhang *et al.* (J. Alloys and Compounds 2003, 358, 252-256, "Effects of ZnSb and Zn inclusions on the thermoelectric properties of β-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>") y concluyeron que las impurezas de ZnSb y Zn degradan las propiedades termoeléctricas. En particular, se establece en este documento que: "al contrario que un artículo anterior [T. Caillat *et al.*, J. Phys. Chem. Solids 58 (7) (1997), 1119], se encontró que β-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> no era tan estable a vacío cuando se calentaba a altas temperaturas, principalmente debido a la evaporación de Zn", (añadiéndose corchetes por el solicitante), véase L. T. Zhang *et al.* J. Alloys and Compounds 2003, 358, 252-256, página 253, párrafo 3.2, línea 1).

Ugai Y. A. *et al.* en "Preparation of single crystals of semiconducting phases in the Zn-Sb system" en Russ. Phys.J., no. 3, 1965 describen una zona que se refiere a Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>.

Así, resulta evidente que los materiales de Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> de la técnica anterior no son estables cuando se someten a ciclos térmicos.

Por consiguiente, todavía existe la necesidad de materiales termoeléctricos mejorados adicionalmente de la composición Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, en los que parte de los átomos de Zn opcionalmente se ha sustituido por otros átomos dopantes y para los que se reduce la disminución en el factor de mérito durante ciclos térmicos.

Por tanto es un objeto según un aspecto de la presente invención proporcionar materiales termoeléctricos de tipo p mejorados que tienen la fórmula estequiométrica Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición y presentando los materiales termoeléctricos un alto grado de pureza de fase, según el método de fabricación de las reivindicaciones adjuntas.

Un objeto adicional según la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de tales materiales termoeléctricos mejorados y proporcionar un método para la purificación de fase de un material termoeléctrico ya existente.

Otro objeto según la presente invención es el uso de tales materiales termoeléctricos para la fabricación de termopares.

Todavía otro objeto según la presente invención es el uso de tales termopares para la fabricación de dispositivos termoeléctricos.

Finalmente otro aspecto de la presente invención es el uso de los dispositivos anteriores para fines termoeléctricos.

#### Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico de tipo p según las

reivindicaciones adjuntas que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn; siendo dicho material con respecto a la calidad de ZT expresado por el factor de mérito ZT, estable después de ciclos térmicos; y presentando dicho material un factor de mérito ZT de 0,5 o mayor a 350°C y/o de 0,6 o mayor a 400°C.

La presente invención se refiere además a un método para la purificación de fase de un material termoeléctrico ya existente y también se refiere a los usos de un material termoeléctrico según la presente invención para la fabricación de termopares, a tales termopares que comprenden uno o más materiales termoeléctricos de tipo p según la presente invención, a los usos de tales termopares para la fabricación de dispositivos termoeléctricos, a tales dispositivos termoeléctricos y a los usos de tales dispositivos termoeléctricos para fines termoeléctricos.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1a muestra el efecto sobre el coeficiente de Seebeck durante ciclos térmicos de un material termoeléctrico de  $Zn_4Sb_3$  preparado mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 1b muestra el efecto sobre la conductividad eléctrica durante ciclos térmicos de un material termoeléctrico de  $Zn_4Sb_3$  preparado mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 2 muestra la disminución del valor de ZT durante ciclos térmicos. En el lado derecho, las curvas representan de arriba a abajo: primer ciclo de calentamiento, primer ciclo de enfriamiento, segundo ciclo de calentamiento, tercer ciclo de calentamiento, segundo ciclo de enfriamiento, tercer ciclo de enfriamiento.

Las figuras 3A y 3B muestran la distribución de coeficientes de Seebeck de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en la que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas de la muestra era demasiado alta. La muestra sometida a refinado por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 4 muestra la distribución de coeficientes de Seebeck de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en la que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas de la muestra era demasiado baja. La muestra sometida a refinado por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 5 muestra la distribución de coeficientes de Seebeck de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en la que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas de la muestra era correcta. La muestra sometida a refinado por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 6 muestra la distribución de coeficientes de Seebeck de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas dopada con Mg.

La figura 7 muestra un diagrama de rayos X de polvo de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en la que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas de la muestra era demasiado alta. La muestra sometida a refinado por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 8 muestra un diagrama de rayos X de polvo de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en la que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas de la muestra era demasiado baja. La muestra sometida a refinado por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 9 muestra datos físicos de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  templada (curva inferior) y una refinada por zonas (curva superior), respectivamente, que se han sometido ambas a ciclos térmicos. El material templado de  $Zn_4Sb_3$  se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

La figura 10 muestra la distribución de coeficientes de Seebeck de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  templada dopada con Cd.

La figura 11 muestra la distribución de coeficientes de Seebeck de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  templada dopada con Mg.

La figura 12 ilustra las propiedades mejoradas en cuanto a "pérdida" de factor de mérito con respecto a una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en comparación con una muestra de  $Zn_4Sb_3$  que no se ha refinado por zonas. La curva 1a representa una muestra de  $Zn_4Sb_3$  antes de ciclos térmicos y la curva 1b representa la misma muestra después de ciclos térmicos. La muestra se preparó de manera análoga a un método de templado de la técnica anterior. Las curvas 3a y 3b representan una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas medida antes y después de ciclos térmicos, respectivamente, y las curvas 2a y 2b representan una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas en la que se añadió Zn adicional durante prensado en caliente, medida antes y después de ciclos térmicos, respectivamente.

La figura 13 muestra un diagrama de rayos X de polvo de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  templada preparada mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

5 La figura 14 muestra un diagrama de rayos X de polvo de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas.

La figura 15 muestra datos físicos de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas que no se ha sometido a ciclos térmicos. La muestra sometida a refinado por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior.

10 La figura 16 muestra un diagrama de rayos X de polvo de una muestra de  $Zn_4Sb_3$  refinada por zonas dopada con Mg.

La figura 17 muestra la configuración para medir coeficientes de Seebeck de una muestra termoeléctrica.

15 La figura 18 muestra el diagrama de fases de un material que tiene la composición AB y que tiene un diagrama de fases que muestra una reacción peritética.

### Descripción detallada de la invención

20 El material termoeléctrico inventivo

Se ha encontrado ahora que la reducción mencionada anteriormente en el factor de mérito con ciclos térmicos puede asignarse al menos parcialmente al grado de impurezas de fase en el material termoeléctrico.

25 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material termoeléctrico fabricado según la reivindicación 1 de tipo p que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn

30 Los materiales termoeléctricos de tipo p según la presente invención son estables, en cuanto a la calidad de ZT, después de ciclos térmicos; y dichos materiales presentan un factor de mérito ZT de 0,5 o mayor a 350°C y/o de 0,6 o mayor a 400°C.

35 Los materiales de la presente invención han demostrado que presentan un alto grado de pureza de fase en el sentido de que en comparación con materiales de la técnica anterior, los materiales según las presentes invenciones no contienen y/o son menos propensos a formar inclusiones de la fase de ZnSb no deseada.

40 Una manera de caracterizar la homogeneidad de fase de un material termoeléctrico es expresando la homogeneidad en cuanto a un barrido con microsonda de Seebeck espacial. Los materiales inventivos según la presente invención pueden estar caracterizados porque el material presenta un pico individual en un barrido con microsonda de Seebeck espacial. La homogeneidad del material puede caracterizarse mediante medidas del ancho del pico individual de la curva de ajuste óptimo tal como se expresa en la ecuación (i) a continuación:

$$(i) \quad y = y_0 + (A / (w \cdot (\pi/2)^{1/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-xc)/w)^2)$$

45 (véase la sección a continuación para una explicación respecto a los diversos factores que aparecen en la ecuación (i)).

50 Por consiguiente, en la presente solicitud el ancho w es el ancho del pico a  $S/\sqrt{e}$  máximo, donde e es el coeficiente exponencial, y los materiales según la invención pueden estar caracterizados porque dichos materiales tienen una homogeneidad expresada por el ancho w del pico a  $S/\sqrt{e}$  máximo de la curva de ajuste óptimo de un barrido de Seebeck espacial de  $15 \mu\text{VK}^{-1}$  o menos. En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas el término "ancho w del pico a  $S/\sqrt{e}$  máximo" significa el ancho del pico en la posición de la altura del pico dividido entre  $\sqrt{e}$ . El motivo de usar esta medida es que es una medida apropiada derivada de la curva de Gauss de ajuste óptimo obtenida a partir del procesamiento los datos medidos.

Así, además de análisis de difracción de rayos X de polvo, el barrido con microsonda de Seebeck espacial puede presentar un método útil para evaluar de modo preliminar, la utilidad de un material termoeléctrico potencial.

60 Tal como se expuso anteriormente, el material termoeléctrico inventivo además de ser de la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , también comprende material de la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  estando parte de los átomos de Zn sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn de  $Zn_4Sb_3$ .

Los elementos denominados “elementos de transición” en la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas se entienden como el grupo que comprende los siguientes elementos: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg y Ac.

- 5 El efecto positivo de dopar un metal de transición en el compuesto es al menos doble. En primer lugar, disminuirá la conductividad térmica de la red cristalina introduciendo desorden en la estructura. En segundo lugar, puede introducir bandas d del metal de transición justo a continuación del nivel de Fermi. Una estructura de bandas asimétricas cerca del nivel de Fermi conduce a un aumento del coeficiente de Seebeck.
- 10 Sin embargo, ya se dopen o no los materiales termoeléctricos fabricados según la presente invención, es importante que presenten un diagrama de fases que muestra una reacción peritética: Preferiblemente, presentan un diagrama de fases que muestra una reacción peritética análoga a  $Zn_4Sb_3$ .

- 15 Debe observarse que en la presente solicitud y en las reivindicaciones adjuntas, el término “un material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ ” ha de interpretarse como un material que tiene una estequiometría que tradicionalmente y de manera convencional se ha denominado  $Zn_4Sb_3$  y que tiene una estructura cristalina de  $Zn_4Sb_3$ . Sin embargo, se ha encontrado recientemente que estos materiales que tienen la estructura cristalina de  $Zn_4Sb_3$  contienen átomos de zinc intersticiales que producen la estequiometría exacta  $Zn_{12,82}Sb_{10}$ , equivalente a la estequiometría  $Zn_{3,846}Sb_3$  (véanse Disordered zinc in  $Zn_4Sb_3$  with Phonon Glas, Electron Crystal Thermoelectric Properties, Snyder, G. J.; Christensen, M.; Nishibori, E.; Rabiller, P.; Caillat, T.; Iversen, B. B., Nature Materials 2004, 3, 458-463; e Interstitial Zn atoms do the trick in Thermoelectric Zinc Antimonide,  $Zn_4Sb_3$ . A combined Maximum Entropy Method X-Ray Electron Density and an Ab Initio Electronic Structure Study, Caglioni, F.; Nishibori, E.; Rabiller, P.; Bertini, L.; Christensen, M.; Snyder, G. J.; Gatti, C.; Iversen, B. B., Chem. Eur. J. 2004, 10, 3861-3870).
- 20 En la presente solicitud y en las reivindicaciones adjuntas, la sustitución opcional de uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn se basa en la cantidad de átomos de Zn de la estequiometría exacta  $Zn_4Sb_3$ . Por consiguiente, la estequiometría de un material según la presente invención que tiene el grado de sustitución máximo de metal X es  $Zn_{3,2}X_{0,8}Sb_3$ .
- 25

- 30 En una realización preferida de la presente invención el material termoeléctrico inventivo tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ .

- 35 En otra realización preferida del material termoeléctrico según la presente invención, una parte de los átomos de Zn del material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  se ha sustituido por Mg.

- En una realización adicional y preferida del material termoeléctrico según la presente invención, una parte de los átomos de Zn del material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  se ha sustituido por Cd.

- 40 En una realización todavía adicional y preferida del material termoeléctrico según la presente invención, una parte de los átomos de Zn del material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  se ha sustituido por Hg.

- En una realización aún adicional y preferida del material termoeléctrico según la presente invención, una parte de los átomos de Zn del material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  se ha sustituido por Pb.

- 45 En otra realización preferida del material termoeléctrico según la presente invención, una parte de los átomos de Zn del material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  se ha sustituido por Sn.

- 50 En aún una realización todavía adicional y preferida del material termoeléctrico según la presente invención, una parte de los átomos de Zn del material que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  se ha sustituido por Mg; y una parte de los átomos de Zn se ha sustituido por Cd.

- 55 Debe entenderse que en la presente solicitud, cuando el material termoeléctrico según la presente invención tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  estando parte de los átomos de Zn sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición, la cantidad de la sustitución total puede ser del 20% o menos, tal como 19% o menos, por ejemplo el 18% o menos, por ejemplo el 17% o menos, o el 16% o menos, tal como el 15% o menos, por ejemplo el 14% o menos, por ejemplo el 13% o menos, o el 12% o menos, tal como el 11% o menos, por ejemplo el 10% o menos, por ejemplo el 9% o menos, o el 8% o menos, tal como el 7% o menos, por ejemplo el 6% o menos, por ejemplo el 5% o menos, o el 4% o menos, tal como el 3% o menos, por ejemplo el 2% o menos, por ejemplo el 1% o menos, o no más del 0,9%, 0,8%, 0,7%, 0,6%, 0,5%, 0,4%, 0,3%, 0,2% o el 0,1%; siendo todos los porcentajes % molar.
- 60

- Además, debe entenderse, que cuando el material termoeléctrico según la presente invención tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn sustituidos en una cantidad de cualquiera de los porcentajes mencionados anteriormente, la sustitución puede comprender uno cualquiera o cualquier combinación de uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición. Adicionalmente, debe entenderse que cuando la sustitución comprende dos o más elementos seleccionados del
- 65

grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición, la cantidad molar mutua de estos elementos dopantes puede ser de cualquier razón.

5 Así, los materiales termoeléctricos de la presente invención abarcan  $Zn_4Sb_3$  y cualquier combinación de sustitución de parte de los átomos de Zn de uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en cualquier razón molar mutua y en una cantidad total de sustitución de cualquiera de los porcentajes anteriores.

10 Mediante el procedimiento para la fabricación de dichos materiales termoeléctricos según la presente invención ha sido posible obtener los materiales anteriores, en los que el grado de pureza de fase es muy alto; es decir los materiales inventivos obtenidos muestran sólo variaciones menores respecto a las diversas fases posibles del material.

15 El procedimiento según la presente invención para la fabricación de los materiales termoeléctricos inventivos es un denominado procedimiento de fusión por zonas en el que se funde una interfase de dos materiales que tienen diferentes estequiometrías y en el que la zona fundida obtenida se mueve posteriormente en relación con el material de modo que se obtenga el material solidificado con una alta pureza de fase.

20 Se ha encontrado que la pureza de fase del material termoeléctrico tiene un tremendo impacto sobre la disminución del valor de ZT durante ciclos térmicos. Por tanto, cuando se obtienen materiales termoeléctricos según la presente invención que tienen un alto grado de pureza de fase, la "pérdida" del factor de mérito, el valor de ZT, durante ciclos térmicos, se reduce considerablemente en comparación con materiales que no se han fabricado mediante un procedimiento de fusión por zonas.

25 El motivo de esto no se entiende totalmente, pero se cree que la alta pureza y homogeneidad impide el crecimiento de fases de impurezas no deseadas debido al hecho de que sólo cantidades minoritarias de "simientes" cristalinas de estructura cristalina no deseada están presentes en un material que tiene un alto grado de pureza de fase. Un menor contenido estructuras cristalinas no deseadas puede hacer que el material sea menos propenso a experimentar una transición de fase durante ciclos de calentamiento y enfriamiento.

30 La figura 1a, la figura 1b y la figura 2 muestran el efecto de ciclos térmicos de un material de  $Zn_4Sb_3$  sobre el coeficiente de Seebeck S, la conductividad eléctrica  $\sigma$  y los valores de ZT, respectivamente. El material se sometió a ciclos térmicos dentro del intervalo de temperatura de 50 - 350°C. Puede observarse que cuando el material se ha sometido a ciclos térmicos unas cuantas veces, se obtienen valores algo estables. En la figura 1a, la curva inferior corresponde a la primera parte del ciclo de calentamiento y en la figura 1b, la curva superior corresponde a la primera parte del ciclo de calentamiento. En el lado derecho de la figura 2, las curvas representan de arriba a abajo: primer ciclo de calentamiento, primer ciclo de enfriamiento, segundo ciclo de calentamiento, tercer ciclo de enfriamiento.

40 La figura 15 muestra las propiedades físicas de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas según la presente invención antes de ciclos térmicos. La muestra sometida a refino por zonas se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior. La figura 15 muestra que un factor de mérito superior a 1,1 puede obtenerse a aproximadamente 400°C y la figura 9 muestra las propiedades físicas de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas según la presente invención (curva superior) después de ciclos térmicos. La figura 9 muestra que un factor de mérito de aproximadamente 0,675 puede obtenerse a aproximadamente 350°C.

50 La comparación de la figura 15 con la figura 9 ilustra la "pérdida" de factor de mérito durante ciclos térmicos. La figura 9 indica que la "pérdida" de factor de mérito es menor para una muestra refinada por zonas en comparación con una muestra preparada mediante un método de templado de la técnica anterior. La misma propiedad de "pérdida" de factor de mérito durante ciclos térmicos también se ilustra en la figura 12. La figura 12 muestra que la "pérdida" de factor de mérito durante ciclos térmicos con respecto a un material de  $Zn_4Sb_3$  que se preparó de manera análoga a un método de templado de la técnica anterior es mucho mayor que la "pérdida" de factor de mérito durante ciclos térmicos con respecto a un material de  $Zn_4Sb_3$  que se sometió a refino por zonas (compárese la diferencia de la curva 1a (muestra templada antes de ciclos térmicos) y 1b (muestra templada después de ciclos térmicos) con la de la curva 3a (muestra refinada por zonas antes de ciclos térmicos) y 3b (muestra refinada por zonas después de ciclos térmicos) o la de la curva 2a (muestra refinada por zonas con Zn añadido durante prensado en caliente antes de ciclos térmicos) y 2b (muestra refinada por zonas con Zn añadido durante prensado en caliente después de ciclos térmicos)).

60 El alto grado de pureza de fase de los materiales termoeléctricos inventivos se ha confirmado mediante el método de barrido con microsonda de Seebeck espacial mencionado anteriormente (o barrido de Seebeck espacial para abreviar) que se describe adicionalmente a continuación.

65 Teniendo en cuenta que el valor de Seebeck S se define como  $dV/dT$ , en la que dV es la diferencia de potencial presente en el material y dT es la diferencia de temperatura presente en la posición del material y que el valor de Seebeck se refiere por consiguiente a la capacidad de un material termoeléctrico para producir una diferencia de

potencial cuando se dispone en un gradiente de temperatura, queda implícito que un material termoeléctrico útil debe tener un alto valor de S.

5 En un método de barrido de Seebeck espacial, se barra una sección transversal del material termoeléctrico de modo que se obtengan valores de Seebeck específicos para áreas muy pequeñas de la sección transversal del material. Representando gráficamente la distribución de valores de Seebeck, es decir representando gráficamente el número de veces que un valor de Seebeck específico se mide en función de cada valor de Seebeck específico, puede visualizarse la pureza de fase.

10 Si la curva obtenida muestra un pico agudo, individual una amplia mayoría de cada área barrida pequeña presenta casi el mismo valor de Seebeck que es indicativo de una alta pureza de fase. Si, por otro lado, la curva muestra dos o más picos y/o si cada pico no es muy agudo, el área barrida del material termoeléctrico parece no ser muy homogénea respecto a la distribución de valores de Seebeck, lo que es indicativo de un alto grado de impureza de fase.

15 Debe observarse, sin embargo, que en la presente solicitud el término "pico" de un barrido de Seebeck espacial ha de interpretarse como el pico de la curva de ajuste óptimo de la distribución de los valores de Seebeck medidos. Esta curva se obtiene mediante el ajuste de cada valor de Seebeck acumulado a la siguiente ecuación de Gauss:

20 (i) 
$$y = y_0 + (A / (w \cdot (\pi/2)^{1/4})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-x_c)/w)^2)$$

- en la que  $y_0$  habitualmente es igual a 0; w es el ancho; x es el valor de Seebeck,  $x_c$  es el valor de pico (=Smedio) y A es el área de la curva

25 Por consiguiente, un barrido de Seebeck espacial puede ser una manera fácil de evaluar de modo preliminar la calidad de un material termoeléctrico en cuanto a valores de Seebeck y se ha encontrado que los materiales termoeléctricos inventivos según la presente invención que se fabrican mediante el procedimiento de fusión por zonas según la presente invención presentan un pico agudo, individual en un barrido de Seebeck espacial que tiene una homogeneidad de  $15 \mu\text{VK}^{-1}$  o menos expresado por el ancho w del pico a  $S/\sqrt{e}$  máximo.

30 Además los materiales termoeléctricos inventivos según la presente invención que se fabrican mediante el procedimiento de fusión por zonas según la presente invención tiene un comportamiento mejorado en cuanto a la reducción o "pérdida" de valor de ZT durante ciclos térmicos, en comparación con materiales termoeléctricos que no se han preparado mediante un procedimiento de fusión por zonas.

35 La figura 9 muestra datos físicos medidos en un material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  que no se ha refinado por zonas (un material templado preparado mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior); y un material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  refinado por zonas según la presente invención, respectivamente. La curva superior corresponde al material refinado por zonas. Ambas muestras se han sometido a ciclos térmicos hasta que se obtuvieron valores constantes de las propiedades. Con respecto a las mediciones de la conductividad térmica, se superponen esencialmente las dos curvas. La figura 9 muestra que el refinado por zonas potencia el factor de mérito ZT. A  $350^\circ\text{C}$ , el valor de ZT aumenta desde 0,4 sin el refinado por zonas hasta 0,675 cuando se refina por zonas. Esto corresponde a un aumento de aproximadamente el 68%.

45 Tal como parece a partir de lo anterior, la distribución de valores de Seebeck, tal como se obtiene mediante un barrido de Seebeck espacial puede utilizarse de hecho como medida cualitativa de la pureza de fase del material. Por consiguiente, la distribución de los valores de Seebeck en el barrido de Seebeck puede usarse para definir un material dado.

50 Preferiblemente, los materiales termoeléctricos inventivos según la presente invención que se fabrican mediante el procedimiento de fusión por zonas según la presente invención presentan un pico agudo, individual en un barrido de Seebeck espacial que tiene una homogeneidad de  $15 \mu\text{VK}^{-1}$  o menos expresado por el ancho w del pico a  $S/\sqrt{e}$  máximo.

55 De modo más preferido, los materiales termoeléctricos inventivos presentan un pico individual correspondiente a  $S \geq 90 \mu\text{VK}^{-1}$ . Mediante el término "correspondiente a  $S \geq 90 \mu\text{VK}^{-1}$ " se entiende que la parte superior del pico individual corresponde a un valor de S de no menos de  $90 \mu\text{VK}^{-1}$  en un barrido con microsonda de Seebeck espacial. Preferiblemente los materiales termoeléctricos inventivos presentan un pico individual correspondiente a  $S \geq 100 \mu\text{VK}^{-1}$ , tal como  $S \geq 110 \mu\text{VK}^{-1}$ .

60 Debe observarse que en esta solicitud, cuando se hace referencia a un barrido de Seebeck espacial de una muestra, se entiende que la muestra es "pura" en cuanto al análisis de difracción de rayos X de polvo convencional, es decir que la fracción volumétrica total de fases de impurezas cristalinas está por debajo del nivel de cuantificación (normalmente por debajo del 1 - 2%).

5 La figura 5 visualiza la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas según la presente invención. La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. La curva en la parte superior de la figura 5 muestra la distribución de valores de Seebeck con respecto a valores específicos medidos y en la representación gráfica en la parte inferior de la figura 5 la distribución se visualiza a modo de una representación gráfica sombreada; cada sombreado corresponde a un valor de S específico. Se encontró que la homogeneidad expresada por el ancho w era de  $13,7 \mu VK^{-1}$ .

10 De manera similar, la figura 6 visualiza la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas dopado con el 1% de Mg según la presente invención. La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. Se encontró que la homogeneidad expresada por el ancho w era de  $5,7 \mu VK^{-1}$ .

15 La figura 10 visualiza la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  templado dopado con el 0,1% de Cd según la presente invención. La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. Se encontró que la homogeneidad expresada por el ancho w era de  $6,7 \mu VK^{-1}$ .

El método de barrido de Seebeck espacial

20 La siguiente sección explica cómo realizar el barrido de Seebeck espacial.

El coeficiente de Seebeck es una medida indirecta de la concentración de portadores de carga y por tanto proporciona información sobre los componentes del material investigado.

25 Una micro-termosonda de Seebeck de barrido es un dispositivo para medir el coeficiente de Seebeck en una superficie de una muestra con resolución espacial y, tal como se explicó anteriormente, esto proporciona información respecto a la homogeneidad o distribución de los componentes.

Principio de medición en la microsonda de Seebeck:

30 Con referencia a la figura 17, la microsonda para su uso en un barrido de Seebeck espacial se explica a continuación.

35 Se divide una muestra en dos mitades cortando la muestra, por ejemplo, en una dirección longitudinal usando una sierra de hilo adiamantado.

40 Una punta (50) de sonda calentada se coloca sobre la superficie de una muestra (30), que debido al corte está expuesta. La sonda se conecta con un termopar (40) (en este caso de tipo Cu-CuNi) que mide la temperatura  $T_1$ . La muestra está en buen contacto eléctrico y térmico con un disipador (20) de calor y también se conecta con un termopar que mide  $T_0$ . La punta (50) de sonda calienta la muestra en las proximidades de la punta, lo que conduce a un gradiente de temperatura. La punta (50) así como el disipador (20) de calor son de temperatura controlada y pueden moverse mediante estaciones lineales.

45 Combinando los hilos de Cu-Cu y de CuNi-CuNi de los termopares, se miden las tensiones  $U_0$  y  $U_1$ , dando como resultado las siguientes ecuaciones:

$$U_0 = (S_s - S_{Cu}) \cdot (T_1 - T_0);$$

y

$$U_1 = (S_s - S_{CuNi}) \cdot (T_1 - T_0);$$

50 dando:

$$S_s = \frac{U_0}{U_1 - U_0} (S_{Cu} - S_{CuNi}) + S_{Cu},$$

55 siendo  $S_s$  el coeficiente de Seebeck de la muestra en la posición de la punta de sonda.

60 Un requisito previo principal del principio de medición es mantener un gradiente de temperatura entre la sonda y la muestra. Un valor adecuado para el gradiente resulta ser de aproximadamente 3 K.

Se usan tres estaciones lineales para barrer la superficie en el plano (10) x-y de la muestra con una resolución limitada físicamente de hasta 10 μm dependiendo de la conductividad térmica del material barrido. Para lograr la alta resolución requerida, la muestra debe tener buen contacto térmico con el termopar y un disipador de calor. En este caso, está incluido en una soldadura de baja fusión (madera-metal) con el termopar.

5 Para detalles adicionales relativos al barrido de Seebeck espacial, se hace referencia a: P. Reinshaus, H. Süßmann, M. Bohm, A. Schuck, T. Dietrich, Proc. of the 2nd European Symposium on Thermoelectrics - Materials, Processing Techniques and Applications, Dresde, Alemania 1994, 90, que se incorpora al presente documento como referencia.

10 Aunque las mediciones de Seebeck pueden depender de la calibración de un aparato dado y por tanto los valores absolutos pueden variar, los valores relativos de los coeficientes de Seebeck medidos para diferentes muestras en el mismo equipo son fiables. Debido a que puede usarse el ancho w del pico del barrido de Seebeck como parámetro para definir la pureza de fase, de manera deseable el ancho w obtenido no depende del instrumento. De hecho, ha resultado que el ancho w obtenido empíricamente mostrará poca dependencia de la calibración exacta del instrumento. En otras palabras, el ancho w es independiente de los valores absolutos medidos para un aparato dado; representa una distribución de valores.

Obtención empírica del factor de mérito

20 Tal como se expuso anteriormente, la eficiencia de cualquier material termoeléctrico se caracteriza por el factor de mérito,

$$ZT = S^2\sigma T/\kappa,$$

25 donde S es el coeficiente de Seebeck, σ la conductividad eléctrica y κ la conductividad térmica y T es la temperatura absoluta.

En este trabajo, cuando se obtiene el factor de mérito, todos los factores que aparecen en el lado derecho de la ecuación anterior se midieron por separado.

30 A – Medición del coeficiente de Seebeck S dependiente de la temperatura

Se colocó una muestra en un horno y se puso en contacto con dos termopares (Pt/PtRh) que tienen una distancia de aproximadamente 8 mm. Un lado de la muestra se pone en contacto con un disipador de calor de modo que se crea un gradiente de temperatura. Este gradiente de temperatura conduce a la termopotencia U(T) medida. La derivación de U(T) con respecto a la temperatura proporciona el coeficiente de Seebeck a la temperatura T. La termopotencia se midió en un intervalo de diferentes temperaturas.

40 B - Medición de la conductividad eléctrica σ

Se colocó una muestra rectangular en un horno y se puso en contacto en ambas caras opuestas con una fuente de corriente CA. Un lado perpendicular a estos contactos se pone en contacto con dos sondas de potencial de carburo de tungsteno. La tensión medida es proporcional a la conductividad eléctrica y la corriente aplicada a la muestra y un factor de corrección geométrico. La tensión que proporciona por tanto la conductividad eléctrica se midió en un intervalo de diferentes temperaturas.

C - Medición de la conductividad térmica κ

La conductividad térmica κ es proporcional a la densidad ρ, la difusividad térmica λ y el calor específico Cp, κ = ρ λ Cp.

λ se midió con un aparato de destello láser Cp comercial se midió con un DSC (calorímetro diferencial de barrido) comercial y la densidad resulta del peso y de las dimensiones geométricas. Estos parámetros que proporcionan la conductividad térmica según la ecuación proporcionada anteriormente se midieron en un intervalo de diferentes temperaturas.

Todos los parámetros medidos proporcionados anteriormente se aplicaron según la ecuación:

$$ZT = S^2\sigma T/\kappa,$$

- con el fin de expresar el factor de mérito en función de la temperatura.

Procedimientos para la fabricación de los materiales termoeléctricos inventivosA - Procedimiento de fusión por zonas

- 5 Los materiales termoeléctricos mejorados según la presente invención se fabricaron mediante un procedimiento de fusión por zonas.

10 En este procedimiento, se crea una interfase entre un material "no estequiométrico", es decir un material que no obedece la fórmula estequiométrica del material termoeléctrico deseado y un material "estequiométrico" que tiene la fórmula estequiométrica del material deseado, de modo que se forma una "disposición" y posteriormente se establece una zona de calentamiento cerca o preferiblemente alrededor de una parte del material "no estequiométrico" de modo que se haga que una sección del material "no estequiométrico" se funda, tras lo cual la posición del material fundido se mueve en relación con los materiales que componen la disposición con el fin de obtener el producto final.

15 La interfase está prevista preferiblemente en forma de una varilla del material "no estequiométrico" y una "varilla de alimentación" que comprende un material termoeléctrico que tiene la fórmula estequiométrica que se desea para el producto termoeléctrico final. Preferiblemente, la disposición se obtiene disponiendo uno de los materiales encima del otro.

20 En la presente solicitud, el término "varilla" ha de interpretarse como cualquier clase de forma geométrica que es adecuada para el fin pretendido, es decir, adecuada para formar o bien el material "no estequiométrico" o bien el "estequiométrico" que va a fundirse en el procedimiento de refinado por zonas según la presente invención.

25 Posteriormente, la interfase entre los dos tipos de material se somete a una fusión por zonas, por ejemplo colocando esta disposición en el centro de un horno de inducción. Sin embargo, se prefiere en primer lugar encerrar la disposición en un vacío. Esto se logra preferiblemente colocando la disposición en un recinto, tal como un tubo de cuarzo que posteriormente se vacía preferiblemente y se cierra fundiendo sus extremos, formando de ese modo una ampolla. En una realización preferida, el material "no estequiométrico" está rodeado por dos "varillas de alimentación" formando de ese modo dos interfases entre diferentes materiales. En esta realización, cuando la disposición está dispuesta en una configuración vertical, la "varilla de alimentación" inferior actúa simplemente como soporte para la disposición.

30 Posteriormente, se inicia la fusión por zonas aplicando potencia al horno de modo que el calor producido en una posición correspondiente a la interfase entre el material "no estequiométrico" y una varilla de alimentación funde el material de dicha interfase.

35 Cuando se ha observado fusión durante aproximadamente 15 min, se reduce ligeramente la potencia, por ejemplo a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente 10 min. Tras un periodo de tiempo adicional de aproximadamente 10 min, se mueve la ampolla a través de la zona de calentamiento del horno a una velocidad muy baja, tal como de 0,6 - 1,8 mm/h. De esta manera, la zona de fusión se desplaza a través del material a la misma velocidad. Cuando la zona de fusión ha pasado a través de toda la disposición, se apaga la potencia y se permite que se enfríe la disposición.

40 Se ha encontrado que cuando la velocidad de movimiento de la zona de fusión es de aproximadamente 1,0 - 1,5 mm/hora, los materiales fundidos por zonas obtenidos presentan purezas de fase muy altas y altos valores de ZT así como una baja "pérdida" de valor de ZT durante ciclos térmicos.

45 En esta etapa, la(s) parte(s) de la disposición que se originan a partir de la(s) "varilla(s) de alimentación" se corta(n) y la parte restante se prensa en caliente tal como se expone a continuación.

50 Puesto que los cristales hechos crecer mediante fusión y purificados mediante refinado por zonas son frágiles, se redujeron las muestras a pequeños tamaños, se molieron con molinos de bolas y entonces se prensaron en caliente con una prensa uniaxial caliente (HUP, *hot uniaxial press*). La HUP consiste en una cámara de vacío con un horno y un sistema hidráulico. Se llena con polvo un troquel de prensado de grafito que se monta entre los émbolos hidráulicos en el horno. Se controlan la temperatura y la presión así como el desplazamiento de traslación de los émbolos.

55 Se prepararon muestras a granel a partir de polvos usando la prensa uniaxial caliente (HUP). Puesto que los parámetros de consolidación dependen fuertemente del material específico, se han realizado varias pruebas para descubrir la temperatura, presión y duración más adecuadas para cada material. Se trituró una serie de muestras de  $Zn_4Sb_3$  y se prensaron en caliente a diferentes combinaciones de temperatura y presión para investigar la influencia de las condiciones de consolidación sobre las propiedades termoeléctricas.

60 Por tanto, se ha realizado un programa de consolidación de materiales para obtener la presión, temperatura y duración más adecuadas, que se encontró que eran de 100 MPa, 370°C y 30 min. bajo una atmósfera inerte de

500 hPa de nitrógeno. Se molieron en molino de bolas todos los materiales en hexano y se prensaron en caliente a vacío. Ha resultado que variaciones en los parámetros de prensado en caliente pueden explicar variaciones en la calidad de los materiales termoeléctricos resultantes.

5 En algunos casos, se encontró que se perdía zinc durante el tratamiento de prensado o con calor (probablemente mediante evaporación). En tales casos, ha resultado que la adición de polvo de zinc antes de prensado con HUP mejora las propiedades termoeléctricas de los materiales. Se mezcló el polvo de zinc, si se añadió, en una cantidad de 1,2% atómico con la muestra de  $Zn_4Sb_3$  triturada y entonces se molió en molino de bolas (300 rpm) esta mezcla en hexano durante una hora y posteriormente se sometió al prensado con HUP usando los parámetros anteriores.

10 La figura 12 muestra el factor de mérito de materiales de  $Zn_4Sb_3$  sometidos a ciclos térmicos. El refinado por zonas (curva 3b) mejora las propiedades de una muestra templada (curva 1b). La adición de zinc antes del HUP (curva 2b) aumenta adicionalmente el factor de mérito.

15 Se varió el tamaño de las muestras finales entre 16 mm de diámetro y 1 mm de grosor para mediciones termoeléctricas y evaluación y 4 mm de diámetro y 3-5 mm de grosor para la preparación del módulo. También se han preparado muestras con 16 mm de diámetro y 3 mm de grosor para la fabricación del módulo. Sin embargo, el corte de las muestras puede ser difícil debido a la fragilidad del material. Pueden usarse muestras de 4 mm de diámetro directamente para el módulo.

20 La importancia de la elección de la velocidad de tracción en el método de refinado por zonas según la presente invención se ilustra mediante las figuras 3a, 3b, 4, 5, 7, 8 y 14:

25 La figura 3a muestra la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas en el que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas era demasiado alta. La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. Además de ser impura en cuanto a los diversos sombreados en la representación gráfica sombreada, la muestra también muestra impureza en cuanto a que presenta dos picos en el barrido, lo que sugiere la presencia de dos estructuras de fase diferentes.

30 La figura 3b muestra la pureza de fase de la misma muestra. La muestra se barrió en dos dimensiones de una sección transversal.

35 De manera similar, la figura 4 muestra la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas en el que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas era demasiado baja.

En cambio, la figura 5 muestra la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas en el que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas era correcta (1,2 mm/hora). La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. La muestra tiene una pureza expresada por el ancho  $w$  del pico a  $S/\sqrt{e}$  máximo de  $13,7 \mu VK^{-1}$ .

40 La figura 7 y la figura 8 son diagramas de difracción de rayos X de polvo de materiales de  $Zn_4Sb_3$  refinados por zonas en los que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas era demasiado alta y demasiado baja, respectivamente (el espectro continuo muestra los datos medidos). Las líneas en el diagrama corresponden a la fase de impureza de ZnSb que implica que velocidades de tracción demasiado altas y demasiado bajas, respectivamente en los métodos de refinado por zonas dan como resultado fases de ZnSb en el material final.

45 En cambio, la figura 14 es un diagrama de difracción de rayos X de polvo de un material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas en el que la velocidad de tracción durante el refinado por zonas era correcta (el espectro continuo muestra los datos medidos). Las líneas en el diagrama corresponden a la fase de  $Zn_4Sb_3$  y la correspondencia entre las líneas y el espectro continuo sugiere que una velocidad de tracción correcta en el método de refinado por zonas da como resultado la fase de  $Zn_4Sb_3$  correcta en el material final. La muestra de la figura 14 se preparó mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior seguido por refinado por zonas y prensado en caliente.

55 B - Preparación de las "varillas de alimentación" para su uso en el procedimiento de fusión por zonas

56 Procedimiento para la fabricación de "varillas de alimentación"

60 Según un aspecto de la presente invención, las "varillas de alimentación" para su uso en el procedimiento de fusión por zonas pueden obtenerse mediante un procedimiento de templado térmico sencillo de manera análoga al método de templado de la técnica anterior (véase Caillat *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 58, N.º 7, págs. 1119-1125, 1997).

65 En este procedimiento, se mezclan microgránulos de Zn, Sb y opcionalmente sustituyentes (seleccionados del grupo que comprende Mg, Sn, Pb y los metales de transición) en la razón molar mutua deseada, es decir la razón que se desea para el material final termoeléctrico y se colocan en un recinto, tal como un tubo de cuarzo. Preferiblemente, antes del mezclado con los demás componentes los microgránulos de Zn se enjuagan en ácido diluido, tal como HCl

5 diluido, por ejemplo HCl 4 M, tras lo cual se enjuagan preferiblemente en agua seguido por etanol y se secan con, por ejemplo, un secador de pelo. Posteriormente el tubo se vacía y se cierra mediante fusión, dando como resultado de ese modo una ampolla de cuarzo. El tubo se vacía hasta una presión final de  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  bar o menos. La ampolla obtenida se coloca entonces en un dispositivo de rotación en el interior de un horno, tal como un horno de tubo. El

10 Se ha encontrado de hecho, que cuando el procedimiento de templado se lleva a cabo con respecto a un material que se ha dopado con Mg y/o Cd y posiblemente también con otros dopantes, tales como Pb, según el material termoeléctrico según la presente invención, se obtienen materiales termoeléctricos que presentan excelentes propiedades en cuanto a valores de ZT y pureza de fase expresada por el barrido con microsonda de Seebeck espacial, incluso sin el procedimiento de fusión por zonas, que sin embargo mejorará adicionalmente las

15 propiedades de estos materiales. Lo mismo es cierto con respecto a un material de  $Zn_4Sb_3$  no dopado; aunque este material cuando no se refina por zonas presenta un menor grado de pureza de fase en comparación con los materiales dopados.

20 Por tanto un aspecto según la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un material termoeléctrico según la presente invención que comprende las etapas necesarias para la fabricación de las "varillas de alimentación" seguido por trituración y prensado con HUP.

25 En una realización preferida, tales materiales "templados" tienen la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Mg y Pb en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn.

30 La figura 13 es un diagrama de difracción de rayos X de polvo de un material de  $Zn_4Sb_3$  templado que no se ha refinado por zonas (el espectro continuo muestra los datos medidos). Las líneas en el diagrama corresponden a la fase de  $Zn_4Sb_3$  y la correspondencia entre las líneas y el espectro continuo sugiere que aunque la muestra no se ha refinado por zonas, no obstante comprende la fase de  $Zn_4Sb_3$  correcta.

35 La figura 9 muestra el efecto sobre las propiedades físicas del refinado por zonas (curva superior) y un material de  $Zn_4Sb_3$  templado preparado mediante un procedimiento de manera análoga al método de templado de la técnica anterior (curva inferior). Ambas muestras se han sometido a ciclos térmicos hasta que se obtuvieron valores constantes de las propiedades. Con respecto a las mediciones de la conductividad térmica, se superponen esencialmente las dos curvas. Se observa que el procedimiento de refinado por zonas mejora las propiedades termoeléctricas del material.

40 La figura 10 muestra la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  templado que se ha dopado con el 0,1% molar de cadmio. La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. Aunque este material no se había refinado por zonas, presenta una excelente pureza de fase tal como se evidencia mediante un ancho  $w$  de  $6,7 \mu VK^{-1}$ .

45 De manera similar, la figura 11 muestra la pureza de fase de un material de  $Zn_4Sb_3$  templado que se ha dopado con el 0,1% molar de magnesio. La muestra se barrió a lo largo de la dirección longitudinal. Aunque este material no se había refinado por zonas, presenta una excelente pureza de fase expresada por el ancho  $w$  de  $12,0 \mu VK^{-1}$ .

#### C - Preparación de los materiales "no estequiométricos" para su uso en el procedimiento de fusión por zonas

50 Según una realización de la presente invención, los materiales "no estequiométricos" pueden obtenerse mezclando las cantidades apropiadas de Zn y Sb, respectivamente, entonces colocando esta mezcla en un recinto, tal como un tubo de cuarzo, vaciando y cerrando dicho recinto, formando de ese modo una ampolla y colocando la ampolla obtenida en un horno, tal como un horno de tubo, tras lo cual se sinteriza el material.

55 El mezclado de los componentes se realiza preferiblemente haciendo rotar el componente Zn y Sb en un matraz durante aproximadamente 1 hora.

60 Preferiblemente, la mezcla se sinteriza durante aproximadamente seis horas. De modo más preferido, el material se sinteriza durante más de aproximadamente 12 horas. Parece que un tiempo de sinterización más largo da como resultado una mejor estabilidad mecánica del material "no estequiométrico". La temperatura de sinterización se selecciona de manera adecuada en el intervalo de 400 - 550°C, tal como aproximadamente 400 - 450°C.

Cuando se completa la sinterización, la ampolla se rompe y el material se usa tal cual.

65 La razón molar de Zn con respecto a Sb para la composición "no estequiométrica" está preferiblemente en el intervalo de 57:43 a 51:49, tal como de 56:44 a 52:48, por ejemplo de 55:45 a 53:47, tal como 54:46. La razón molar más preferida de Zn con respecto a Sb para la composición "no estequiométrica" es de aproximadamente 52:48.

El recinto que contiene la composición "no estequiométrica" se evapora preferiblemente hasta una presión final de  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  bar o menos.

5 El procedimiento inventivo anterior presenta una manera fácil y eficaz en cuanto al tiempo para la fabricación de los materiales termoeléctricos mejorados según la presente invención. Tal como se revela mediante un barrido de Seebeck espacial, los materiales inventivos obtenidos que tienen la estructura de tipo  $Zn_4Sb_3$  presentan un pico agudo, individual que indica un alto grado de pureza de fase (véanse la figura 5, la figura 6, la figura 10 y la figura 11). Además, los materiales termoeléctricos según la presente invención que presentan un pico individual en dicho barrido de Seebeck espacial han mostrado que tienen una estructura de tipo  $Zn_4Sb_3$  (véanse la figura 13, la figura 14 y la figura 16), y finalmente, tal como se evidencia mediante las figuras 12 y 15, los materiales termoeléctricos según la presente invención tienen excelentes propiedades termoeléctricas.

15 Preferiblemente, los materiales termoeléctricos de tipo p que tienen la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn según la presente invención antes de ciclos térmicos tienen un ZT a 375°C de 1,3 o más, tal como 1,4 o más, por ejemplo 1,5 o más; o 1,6 o más, tal como 1,7 o más.

20 El material termoeléctrico del tipo anterior que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$  según la presente invención antes de ciclos térmicos tiene preferiblemente un ZT a 400°C de 1,4 o más, tal como 1,5 o más, por ejemplo 1,6 o más, tal como 1,7 o más.

25 Cuando se someten a ciclos térmicos, los materiales termoeléctricos de tipo p que tienen la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn según la presente invención tienen preferiblemente un ZT a 350°C de 0,4 o más, tal como 0,5 o más, por ejemplo 0,6 o más, tal como 0,7 o más; o 0,8 o más, tal como 0,9 o más, por ejemplo 1,0 o más.

30 Los materiales termoeléctricos de tipo p que tienen la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn según la presente invención después de ciclos térmicos tienen preferiblemente un ZT a 400°C de 0,5 o más, tal como 0,6 o más, por ejemplo 0,7 o más, tal como 0,8 o más; o 0,9 o más, tal como 1,0 o más, por ejemplo 1,1 o 1,2 o más; por ejemplo 1,3 o más, tal como 1,4 o más.

#### El procedimiento de fusión por zonas en una perspectiva general

40 En una perspectiva general, el procedimiento de fusión por zonas puede aplicarse en el refinado de fase de un material termoeléctrico ya existente que muestra una reacción peritética análoga a  $Zn_4Sb_3$ .

45 Así, el procedimiento de fusión por zonas también puede aplicarse en situaciones en las que se desea una pureza mejorada de un material termoeléctrico ya existente. En este caso, el material termoeléctrico ya existente se usa simplemente como "varilla(s) de alimentación" tal como se describió antes generalmente y el material termoeléctrico ya existente se somete entonces al procedimiento de refinado por zonas.

50 Con el fin de poder determinar una composición adecuada del material "no estequiométrico" que va a usarse en el procedimiento de fusión por zonas en tal situación, debe consultarse el diagrama de fases de la composición del material de la "varilla de alimentación".

55 La figura 18 muestra un diagrama de fases de un material que tiene una composición binaria (de elemento A y elemento B) y que muestra una reacción peritética análoga a  $Zn_4Sb_3$ . El eje x representa la composición que va (de izquierda a derecha) de A puro a B puro. El eje y representa la temperatura.

La composición del material de la varilla "no estequiométrica" debe seleccionarse de modo que corresponda a la proyección de la curva de liquidus "x-m" de la figura 18 sobre el eje de composición (el eje x).

60 En el caso en el que el material termoeléctrico es un material ternario (un material compuesto por tres elementos), el diagrama de fases es tridimensional y la proyección de la curva de liquidus "x-m" será una superficie bidimensional, etc.

65 Un experto en la técnica podrá obtener información de la composición correspondiente a una curva de "liquidus" para cualquier material termoeléctrico dado que muestre una reacción peritética

#### La fabricación de un termopar

5 En una realización especial según la presente invención, el material termoeléctrico obtenido se usa como el material termoeléctrico de tipo p en un termopar. Cortando el material de tipo p en tamaños adecuados y disponiendo y conectando una pieza de este tipo del tamaño apropiado junto con un material termoeléctrico de tipo n, se obtiene un termopar de manera conocida *per se*. Véase por ejemplo "Frank Benhard; Technische Temperaturmessung; Springer Berlín, 2003; ISBN 3540626727".

#### La fabricación de un dispositivo termoeléctrico que comprende uno o más termopares

10 En una realización especial según la presente invención, se dispone(n) uno o más de los termopares obtenidos de manera conocida *per se* con el fin de obtener un dispositivo termoeléctrico. Véase por ejemplo "Frank Benhard; Technische Temperaturmessung; Springer Berlín, 2003; ISBN 3540626727".

#### Uso del dispositivo termoeléctrico para fines termoeléctricos

15 En otro aspecto según la presente invención, el dispositivo termoeléctrico obtenido se usa para fines termoeléctricos.

Tales usos se conocen bien por un experto en la técnica de la termoeléctrica.

## 20 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, los productos químicos usados fueron:

25 Zn, microgránulos de 3-8 mm (Merck 8780);

Sb 325 de malla, 99,5% (Alfa Caesar 10099);

Mg, "virutas", 99,98% Alfa Caesar 36193

30 Cd, "virutas", 99,999% Cominco, Canadá

Pb, gránulos, BDH 29014

35 Hg, superpuro, Merck 4404

Sn, gránulos, 4mm, Merck 7806

#### Ejemplo 1 - Síntesis de un material termoeléctrico de $Zn_4Sb_3$ mediante templado térmico de manera análoga al método de templado de la técnica anterior

40 Se limpiaron pequeños microgránulos de Zn unos cuantos segundos en HCl 4 M y posteriormente se enjuagaron en primer lugar en agua y luego en etanol. Se secaron con un secador de pelo. Entonces se pesaron los microgránulos de Zn ( $M_{Zn} = 22,83638$  g) y se colocaron en un tubo de cuarzo (diámetro interno = 12,5 mm, diámetro externo = 15 mm). Adicionalmente, se añadió antimonio ( $M_{Sb} = 31,89701$  g). Se vació el tubo hasta  $10^{-5}$  bar y se cerró mediante fusión dando como resultado una ampolla de cuarzo.

50 Se colocó esta ampolla en un dispositivo de rotación en el interior de un horno de tubo (HEREUS, ROK/A 6/30) y se hizo rotar constantemente durante el calentamiento de manera que se garantizase el mezclado y calentamiento homogéneo. Se calentó desde la temperatura ambiente hasta 700°C a 400°C/h. Después de 2 horas, se colocó rápidamente la ampolla en un contenedor de agua para el templado térmico, obteniéndose de ese modo una varilla.

55 La figura 9 muestra datos físicos medidos en el material de  $Zn_4Sb_3$  que no se ha refinado por zonas (el material templado), la curva inferior. La muestra se ha sometido a ciclos térmicos hasta que se obtuvieron valores constantes de las propiedades.

La figura 13 es un diagrama de difracción de rayos X de polvo de material de  $Zn_4Sb_3$  templado (el espectro continuo muestra los datos medidos). Las líneas en el diagrama corresponden a la fase de  $Zn_4Sb_3$  y la correspondencia entre las líneas y el espectro continuo sugiere que comprende la fase de  $Zn_4Sb_3$  correcta.

#### Ejemplo 2 - Preparación de materiales termoeléctricos dopados con Mg

Se preparó una gama de diferentes materiales dopados con Mg.

65 Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la excepción de sustituir parte del Zn por Mg:  $M_{Zn} = 7,05042$  g,  $M_{Mg} = 0,05406$  g,  $M_{Sb} = 10,04673$  g, se obtiene un material termoeléctrico dopado con el 2% de Mg.

De manera similar, se preparó un material de  $Zn_4Sb_3$  dopado con el 0,1% de Mg. La figura 11 muestra la pureza de fase de este material termoeléctrico expresada por la distribución de valores de Seebeck. Se barrió la muestra a lo largo de la dirección longitudinal. Aunque este material no se había refinado por zonas, presenta una pureza de fase expresada por  $w$  de  $12,0 \mu VK^{-1}$ .

5

#### Ejemplo 3 - Preparación de materiales termoeléctricos dopados con Cd

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la excepción de sustituir parte del Zn por Cd:  $M_{Zn} = 4,13008$  g,  $M_{Cd} = 0,07172$  g,  $M_{Sb} = 5,82651$  g, se obtiene un material termoeléctrico dopado con el 1% de Cd.

10

De manera similar, se preparó un material de  $Zn_4Sb_3$  dopado con el 0,1% de Cd. La figura 10 muestra la pureza de fase de este material termoeléctrico expresada por la distribución de valores de Seebeck. Se barrió la muestra a lo largo de la dirección longitudinal. Aunque este material no se había refinado por zonas, presenta una pureza de fase expresada por  $w$  de  $6,7 \mu VK^{-1}$ .

15

#### Ejemplo 4 - Preparación de un material termoeléctrico dopado con el 1% de Hg

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la excepción de sustituir parte del Zn por Hg:  $M_{Zn} = 9,74857$  g,  $M_{Hg} = 0,302$  g,  $M_{Sb} = 13,74376$  g, se obtiene un material termoeléctrico dopado con Hg.

20

#### Ejemplo 5 - Preparación de un material termoeléctrico dopado con el 1% de Pb

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la excepción de sustituir parte del Zn por Pb:  $M_{Zn} = 4,16204$  g,  $M_{Pb} = 0,13998$  g,  $M_{Sb} = 5,87129$  g, se obtiene un material termoeléctrico dopado con Pb.

25

#### Ejemplo 6 - Preparación de un material termoeléctrico dopado con el 1% de Sn

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la excepción de sustituir parte del Zn por Sn:  $M_{Zn} = 2,0523$  g,  $M_{Sn} = 0,0366$  g,  $M_{Sb} = 2,8981$  g, se obtiene un material termoeléctrico dopado con Sn.

30

#### Ejemplo 7 - Preparación de un material termoeléctrico dopado con el 1% de Mg y el 1% de Cd

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con las excepciones de sustituir parte del Zn por Mg y Cd:  $M_{Zn} = 8,43497$  g,  $M_{Cd} = 0,14284$  g,  $M_{Mg} = 0,03421$  g,  $M_{Sb} = 12,02077$  g, se obtiene un material termoeléctrico dopado con Mg y Cd.

35

#### Ejemplo 8 - Síntesis de un material termoeléctrico de $Zn_4Sb_3$ mediante refinado por zonas

##### A - Síntesis de un material "no estequiométrico"

40

Se pesaron Zn y Sb en la estequiometría deseada del 52% molar de Zn y el 48% molar de Sb y se mezclaron mediante rotación durante aproximadamente 1 hora ( $M_{Zn} = 16,19581$  g,  $M_{Sb} = 27,84659$  g). Se colocó posteriormente la mezcla en un tubo de cuarzo que tenía el mismo diámetro interno que la varilla obtenida en el ejemplo 1. Se vació el tubo hasta  $10^{-5}$  bar y se cerró mediante fusión. Se colocó la ampolla resultante en un horno de tubo vertical (HEREUS ROK/A 6/30) en el que se sinteriza durante 12 horas a  $400^\circ C$  y 14 horas a  $450^\circ C$ .

45

##### B - Fusión por zonas

En un tubo de cuarzo diseñado para su montaje en un horno de inducción, se colocaron en el fondo 18 mm de una varilla obtenida en el ejemplo 1 (una "varilla de alimentación"). Se colocó en la parte superior una pieza de 10 mm del material "no estequiométrica" sinterizado obtenido tal como se describió anteriormente. Finalmente, se colocó encima de la varilla "no estequiométrica" una "varilla de alimentación" grande, de 70 mm, también preparada según el ejemplo 1. Se cerró el tubo de cuarzo mediante fusión de una pieza de vidrio en la parte superior, lo que permite el montaje en una bomba de vacío. Se vació el tubo hasta  $10^{-5}$  bar y se cerró mediante fusión. Se colocó la ampolla de cuarzo en un soporte de nitrato de boro (BN) en el fondo del horno de inducción (horno de crecimiento de cristales TSS modelo HP, 60 kW de potencia máx.). Se sujetó la parte superior de la ampolla en el interior de otro soporte de BN, que se atornilló en la varilla de tracción del horno. Se colocó la ampolla con la bobina de inducción situada alrededor de la varilla "no estequiométrica", es decir esto es donde comienza la zona de fusión. La bobina tenía tres "devanados" o bobinas en una forma cónica global. La parte superior tenía 38 mm de ancho, el fondo 20 mm de ancho. Cada bobina tenía 5 mm de grosor. Se inició el calentamiento y se observó fusión en aproximadamente 15 min y se disminuyó la potencia ligeramente a lo largo de 10 minutos. La entrada de potencia era de aproximadamente 3,5 kW (2,5 kV, 1,4 A). Tras otros 10 minutos, se tiró de la ampolla a través de las bobinas de inducción a una velocidad de 1,2 mm por hora. La zona fundida se desplazó a través de las bobinas con la misma velocidad y toda la síntesis llevó 73 horas y 25 minutos. Posteriormente, se molió en molino de bolas el material de  $Zn_4Sb_3$  refinado por zonas bajo hexano y se prensó en caliente a 100 MPa,  $370^\circ C$  y 30 min bajo una atmósfera inerte de 500 hPa de nitrógeno.

50

55

60

65

La figura 5 muestra la pureza de fase de este material termoeléctrico expresada por la distribución de valores de Seebeck. Se barrió la muestra a lo largo de la dirección longitudinal. El material presenta una pureza de fase expresada por  $w$  de  $13,7 \mu\text{VK}^{-1}$ .

5 La figura 15 muestra datos físicos medidos en el material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  que se ha refinado por zonas. Las mediciones tuvieron lugar antes de los ciclos térmicos. A aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , el valor de  $ZT$  es superior a 1,1.

10 La figura 9 muestra datos físicos medidos en un material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  que no se ha refinado por zonas (un material templado); y un material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  refinado por zonas según la presente invención, respectivamente. La curva superior corresponde al material refinado por zonas. Ambas muestras se han sometido a ciclos térmicos hasta que se obtuvieron valores constantes de las propiedades. Con respecto a las mediciones de la conductividad térmica, se superponen esencialmente las dos curvas. La figura 9 muestra que el refino por zonas potencia el factor de mérito  $ZT$ . A  $350^\circ\text{C}$ , el valor de  $ZT$  aumenta desde 0,4 sin el refino por zonas hasta 0,675 cuando se refina por zonas, que corresponde a un aumento de aproximadamente el 68%.

15 La figura 14 es un diagrama de difracción de rayos X de polvo del material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  refinado por zonas (el espectro continuo muestra los datos medidos). Las líneas en el diagrama corresponden a la fase de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  y la correspondencia entre las líneas y el espectro continuo sugiere que comprende la fase de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  correcta.

20 Ejemplo 9 - Síntesis de un material termoeléctrico de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  dopado con Mg mediante fusión por zonas

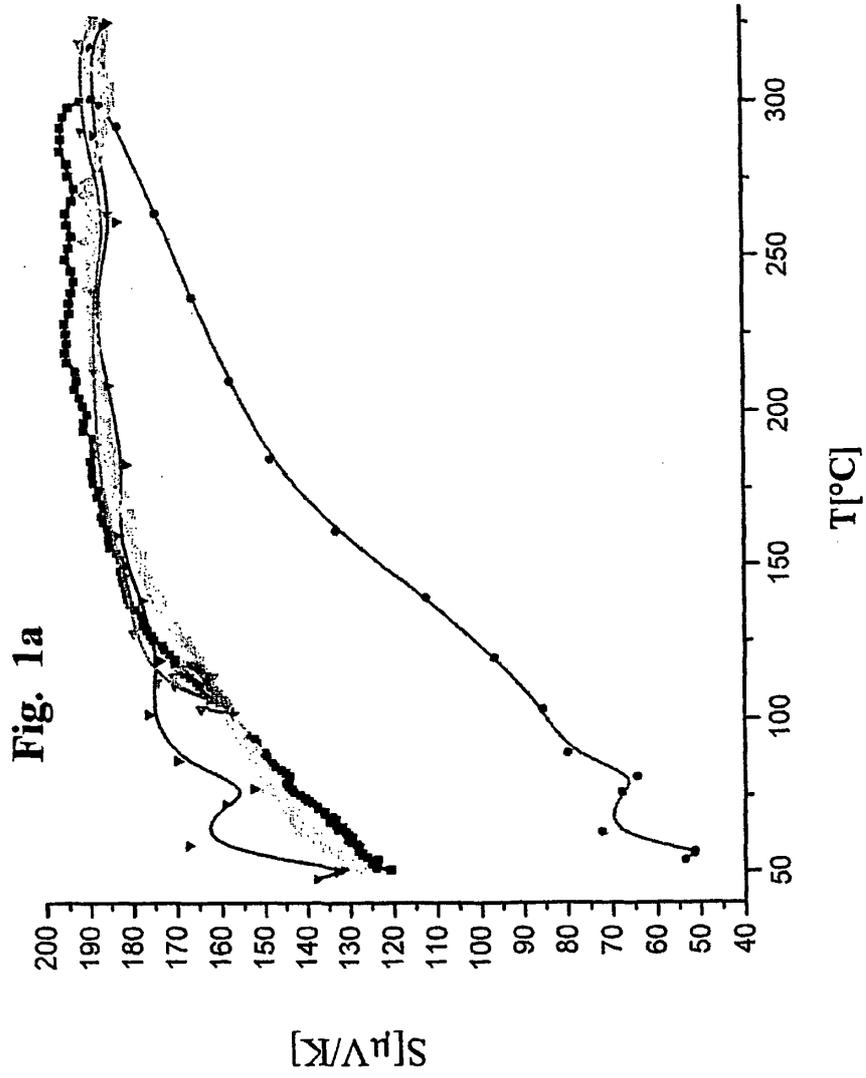
25 Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 8 con las excepciones de sustituir parte del Zn por Mg:  $M_{\text{Zn}} = 29,64571$ ,  $M_{\text{Mg}} = 0,11071$  g,  $M_{\text{Sb}} = 41,83186$ g, se obtuvo una "varilla de alimentación" dopada con Mg.

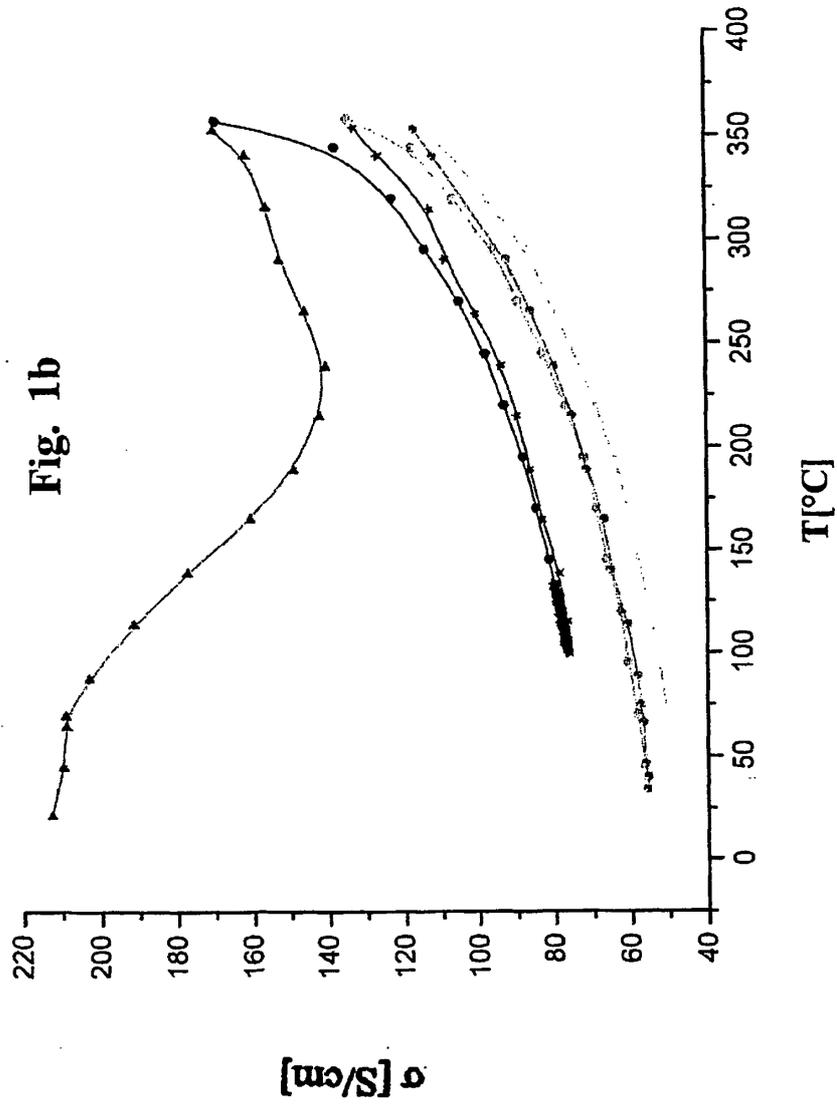
30 La figura 6 muestra la pureza de fase de este material termoeléctrico expresada por la distribución de valores de Seebeck. Se barrió la muestra a lo largo de la dirección longitudinal. El material termoeléctrico presenta una pureza de fase expresada por  $w$  de  $5,7 \mu\text{VK}^{-1}$ . La figura 16 es un diagrama de difracción de rayos X de polvo del material de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  refinado por zonas dopado con Mg (el espectro continuo muestra los datos medidos). Las líneas en el diagrama corresponden a la fase de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  y la correspondencia entre las líneas y el espectro continuo sugiere que comprende la fase de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  correcta.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material termoeléctrico de tipo p que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos en relación con los átomos de Zn; siendo dicho material con respecto a la calidad de ZT expresado por el factor de mérito ZT, estable después de ciclos térmicos; y presentando dicho material un factor de mérito ZT de 0,5 o mayor a 350°C después de ciclos térmicos y/o de 0,6 o mayor a 400°C después de ciclos térmicos; comprendiendo dichos ciclos térmicos someter repetidamente el material a aumentos y disminuciones consecutivos de temperatura dentro del intervalo de temperatura de 50 - 350°C;
- que comprende las etapas de:
- i) disponer una varilla de una composición "no estequiométrica" que consiste en Zn y Sb, en el que la razón molar Zn : Sb en la composición "no estequiométrica" está dentro del intervalo de 57:43 a 51:49, tal como de 56:44 a 52:48, por ejemplo de 55:45 a 53:47, tal como 54:46 y una o dos "varillas de alimentación" que tienen una composición estequiométrica según el material termoeléctrico de tal manera que se forma al menos una interfase entre dicha composición "no estequiométrica" y dicha(s) "varilla(s) de alimentación", formando de ese modo una disposición compuesta por dichas varillas;
  - ii) colocar la disposición obtenida en la etapa i) en un recinto y cerrar y preferiblemente también vaciar dicho recinto, formando de ese modo una ampolla;
  - iii) colocar la ampolla obtenida en la etapa ii) en un horno, tal como un horno de inducción de tal manera que se sitúe una zona de calentamiento cerca de la varilla de la composición "no estequiométrica";
  - iv) calentar la varilla de la composición "no estequiométrica" con el fin de iniciar la fusión de dicha varilla, formando de ese modo una zona de fusión;
  - v) mover la disposición con relación a la zona de calentamiento con el fin de mover la posición de la zona de fusión de la disposición de varilla en una dirección hacia una "varilla de alimentación" en el que la velocidad de movimiento es de 1,0 - 1,5 mm/hora;
  - vi) permitir que se enfríe la disposición;
  - vii) cortar la(s) parte(s) de la disposición que se originan a partir de la(s) "varilla(s) de alimentación" y triturar y prensar en caliente la parte restante,
- en el que la(s) varilla(s) de alimentación se proporciona(n) por un procedimiento que comprende las etapas de:
- i) mezclar los elementos que componen la composición del material termoeléctrico deseado que tiene la fórmula estequiométrica  $Zn_4Sb_3$ , estando parte de los átomos de Zn opcionalmente sustituidos por uno o más elementos seleccionados del grupo que comprende Sn, Mg, Pb y los metales de transición en una cantidad total del 20% molar o menos y disponer la mezcla resultante en un recinto;
  - ii) vaciar y cerrar dicho recinto dando como resultado una ampolla;
  - iii) calentar dicha ampolla en el interior de un horno; y
  - iv) finalmente templar el contenido de dicha ampolla poniendo en contacto dicha ampolla con agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la varilla de composición "no estequiométrica" se obtiene mezclando las cantidades deseadas de Zn y Sb, respectivamente, colocando la mezcla obtenida en un recinto, vaciando y cerrando dicho recinto formando de ese modo una ampolla y finalmente sinterizando la mezcla contenida en dicha ampolla.
  3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la mezcla se sinteriza durante más de 12 horas a 400 - 550°C, tal como a 400 - 450°C.
  4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que en la etapa ii) el recinto se vacía hasta una presión de  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  bar o menos.
  5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la ampolla se calienta desde la temperatura ambiente hasta 700°C a una velocidad de 200-400°C/h.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que se añade zinc adicional al material triturado que va a prensarse en caliente.
- 5 7. Uso de un material termoeléctrico obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, para la fabricación de termopares.
8. Termopar que comprende un material termoeléctrico obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 10 9. Uso de un termopar según la reivindicación 8, para la fabricación de un dispositivo termoeléctrico.
10. Dispositivo termoeléctrico que comprende uno o más termopares según la reivindicación 8.
- 15 11. Uso de un dispositivo termoeléctrico según la reivindicación 10, para fines termoeléctricos.





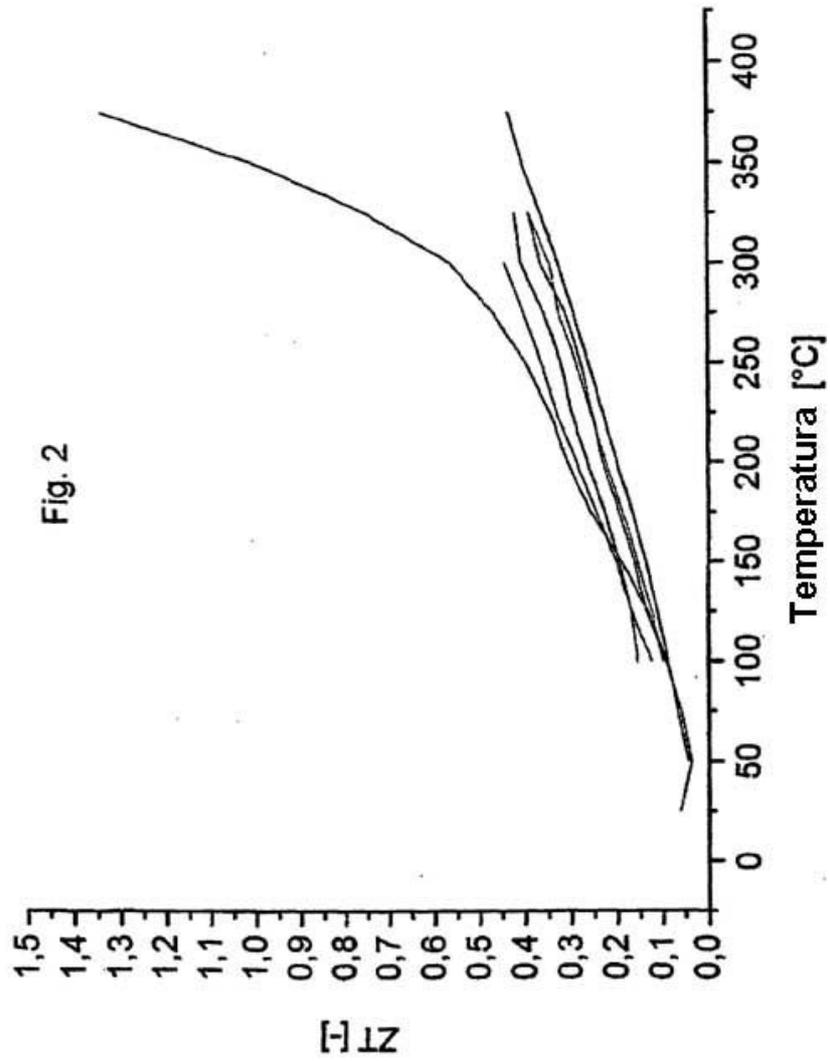


Fig. 3A

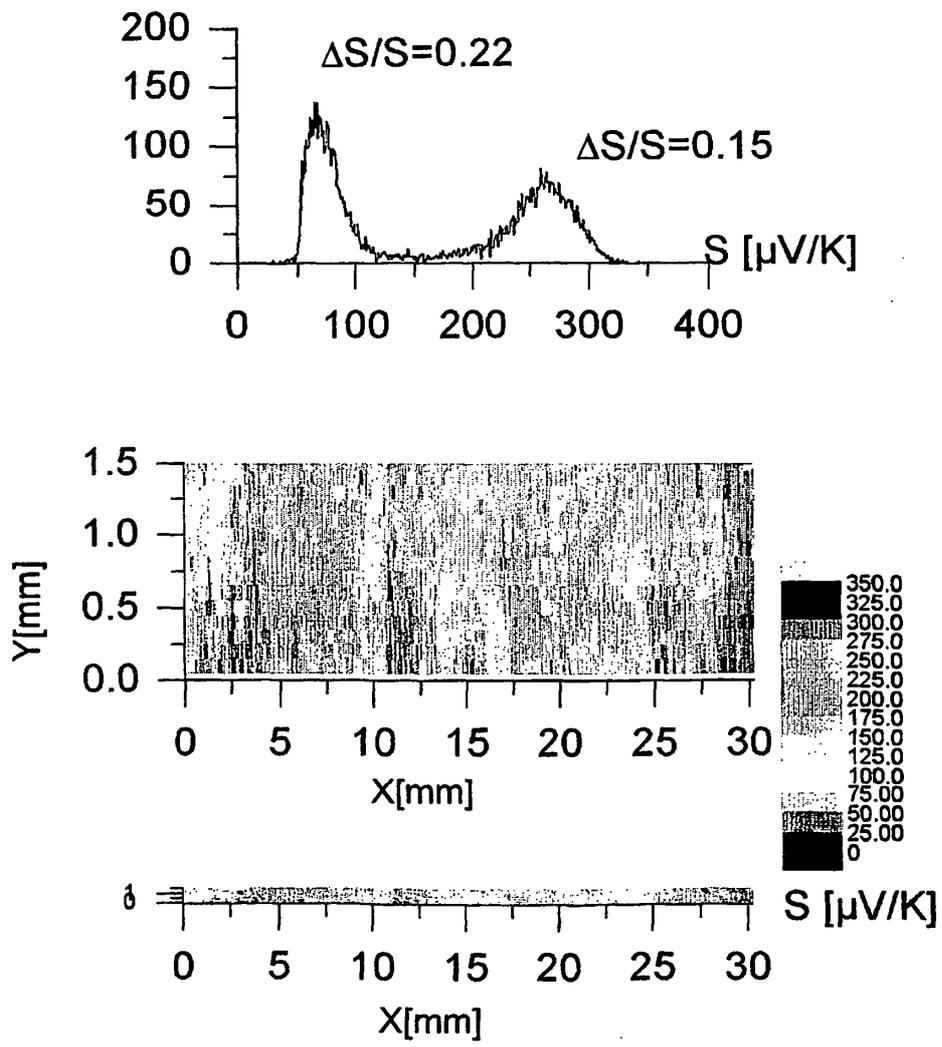


Fig. 3B

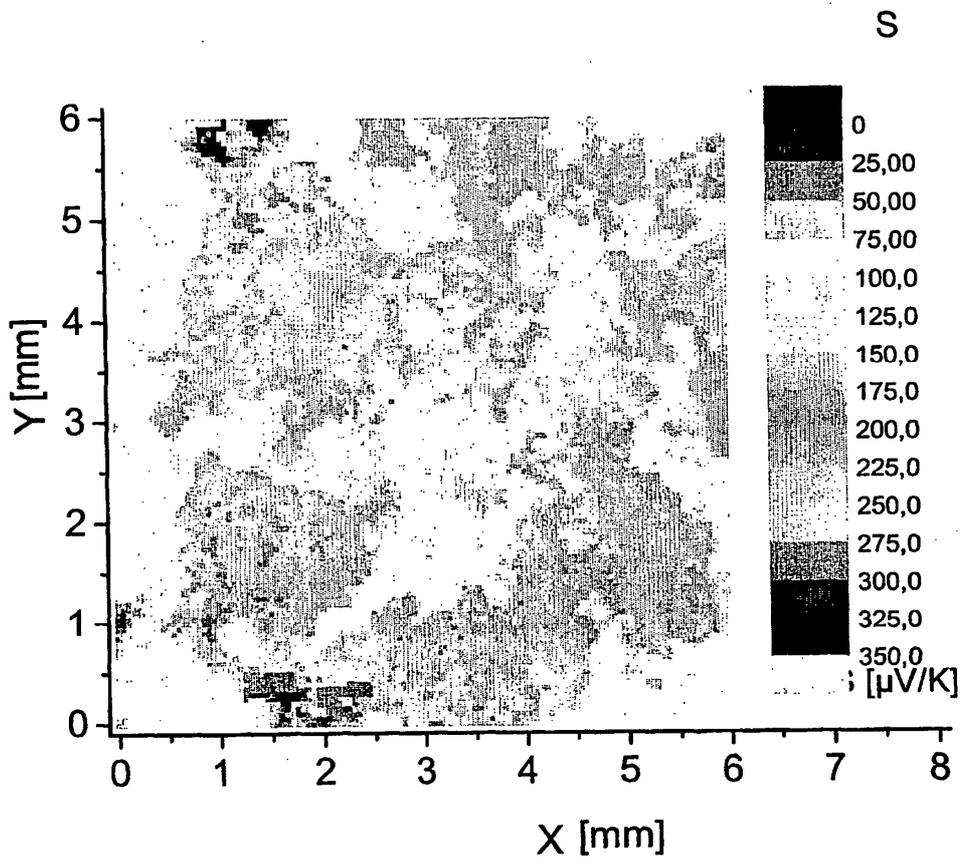


Fig. 4

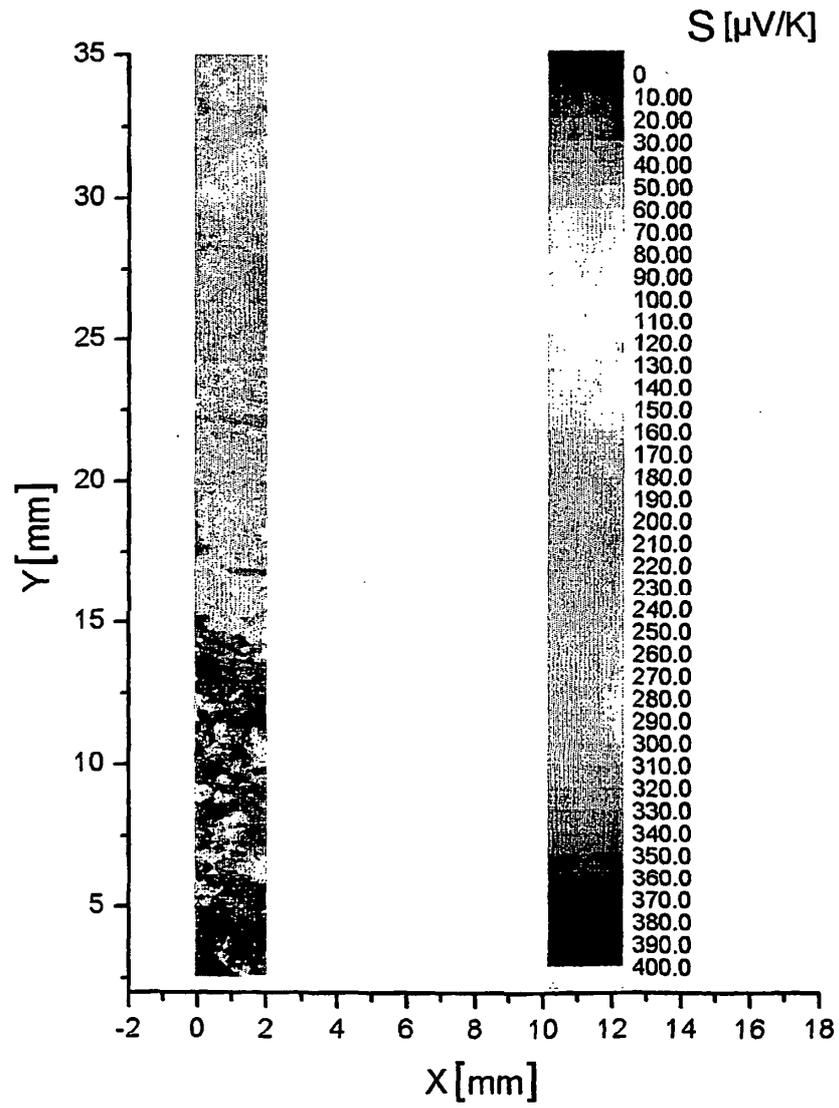


Fig. 5

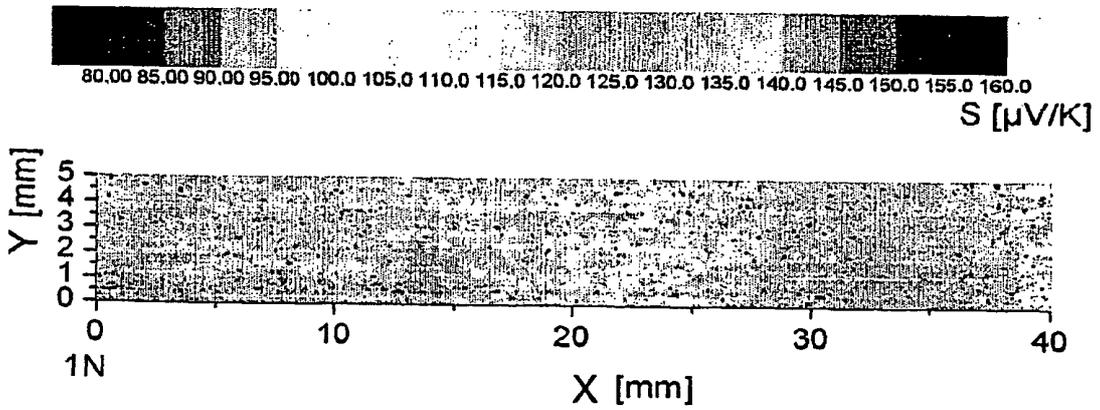
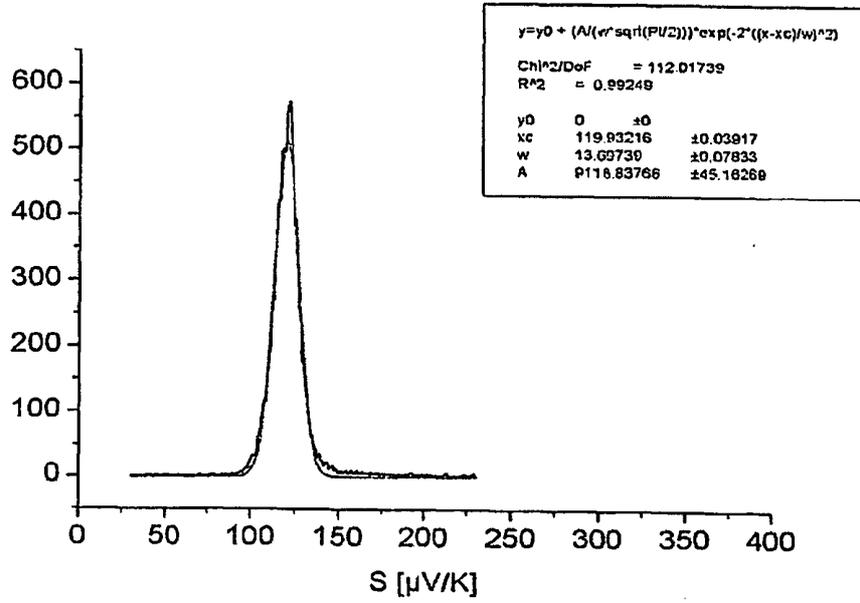
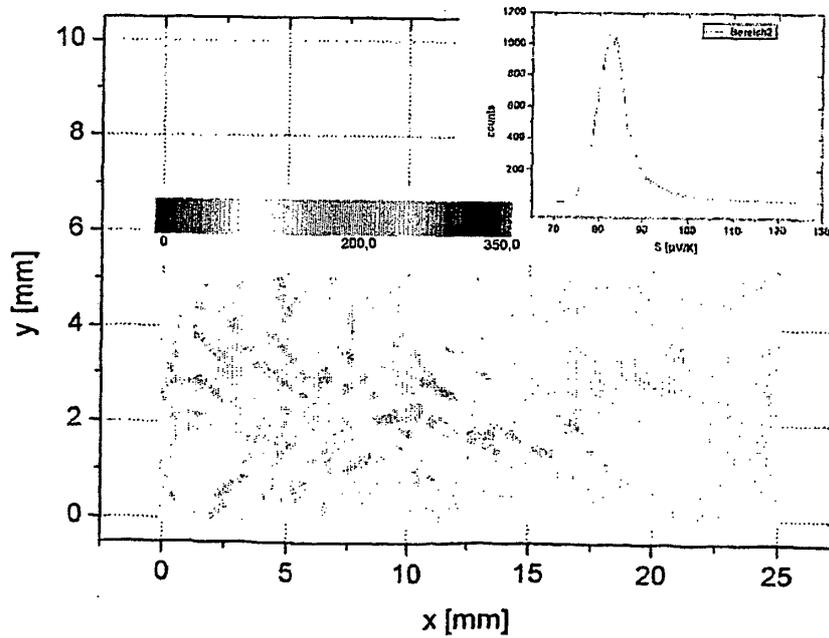
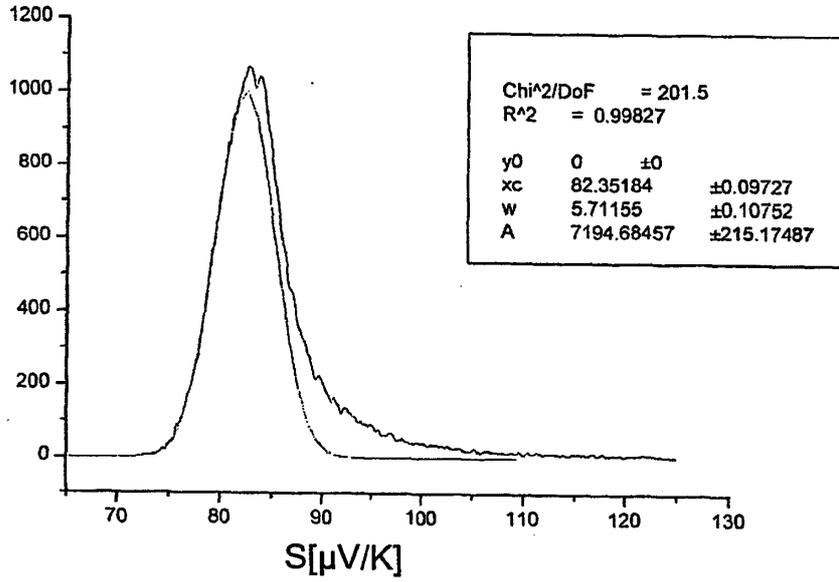


Fig. 6





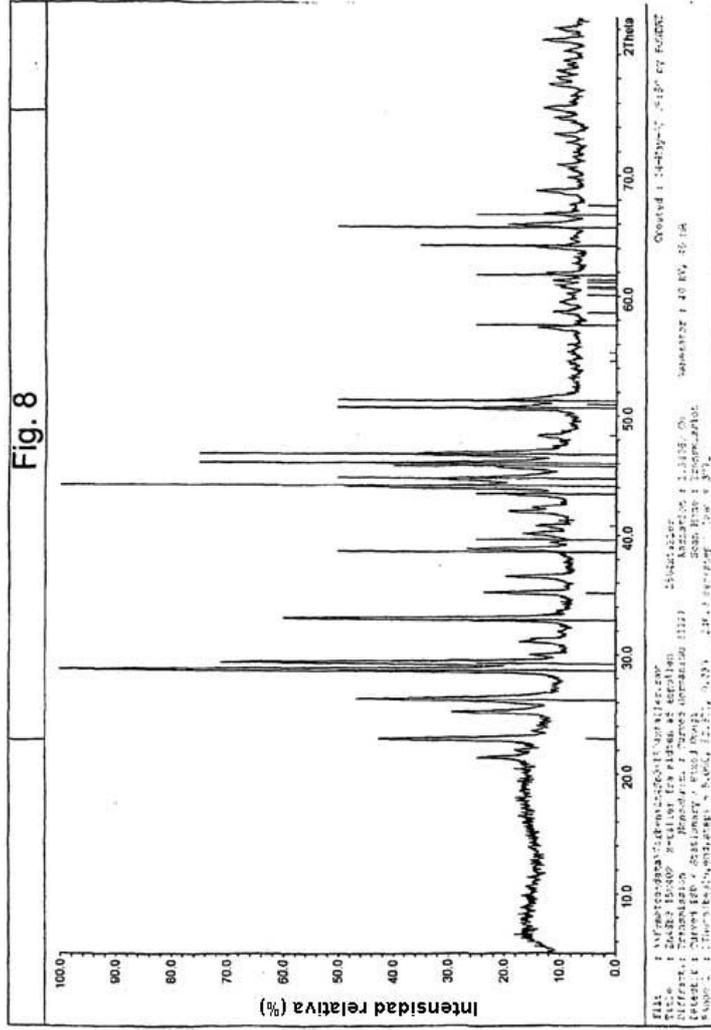


Fig. 9

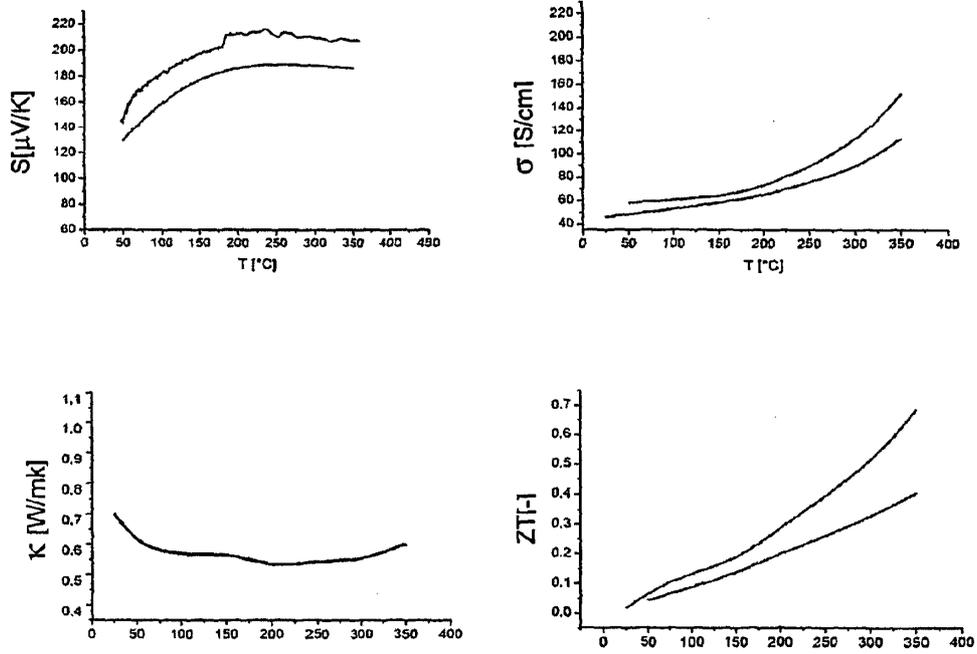


Fig. 10

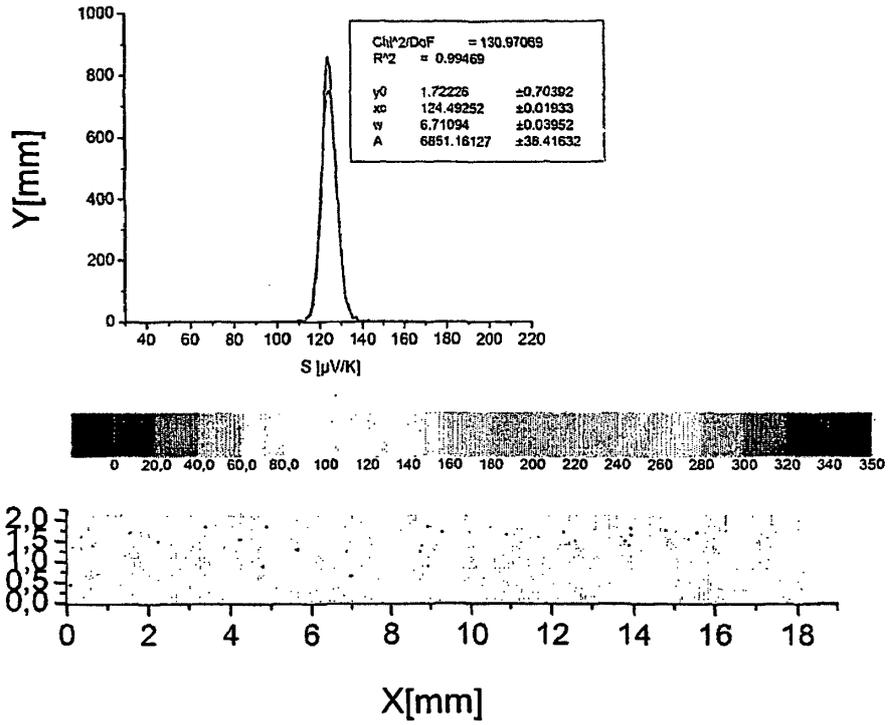


Fig. 11

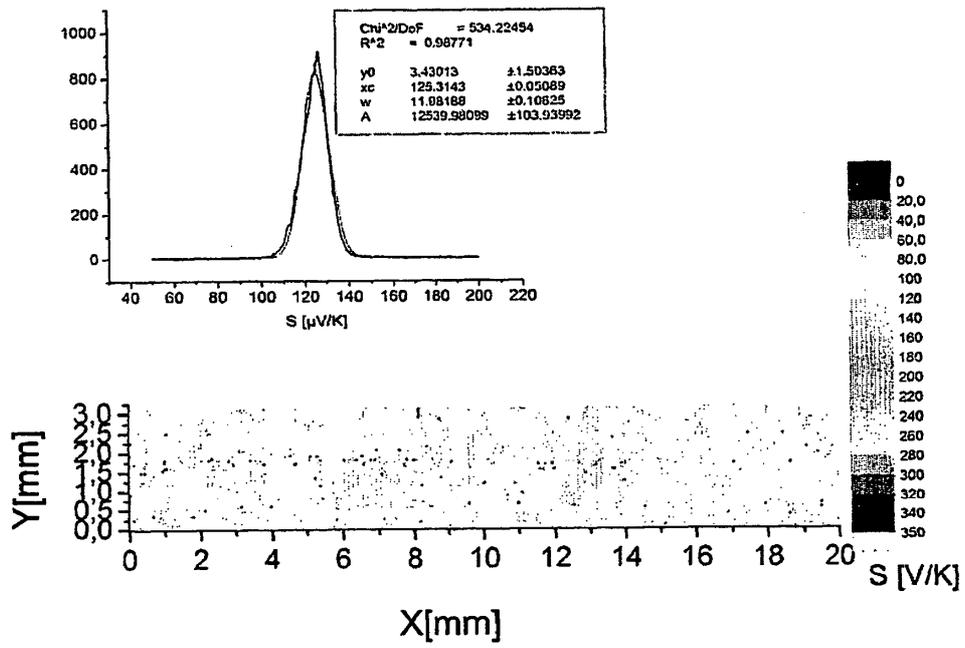
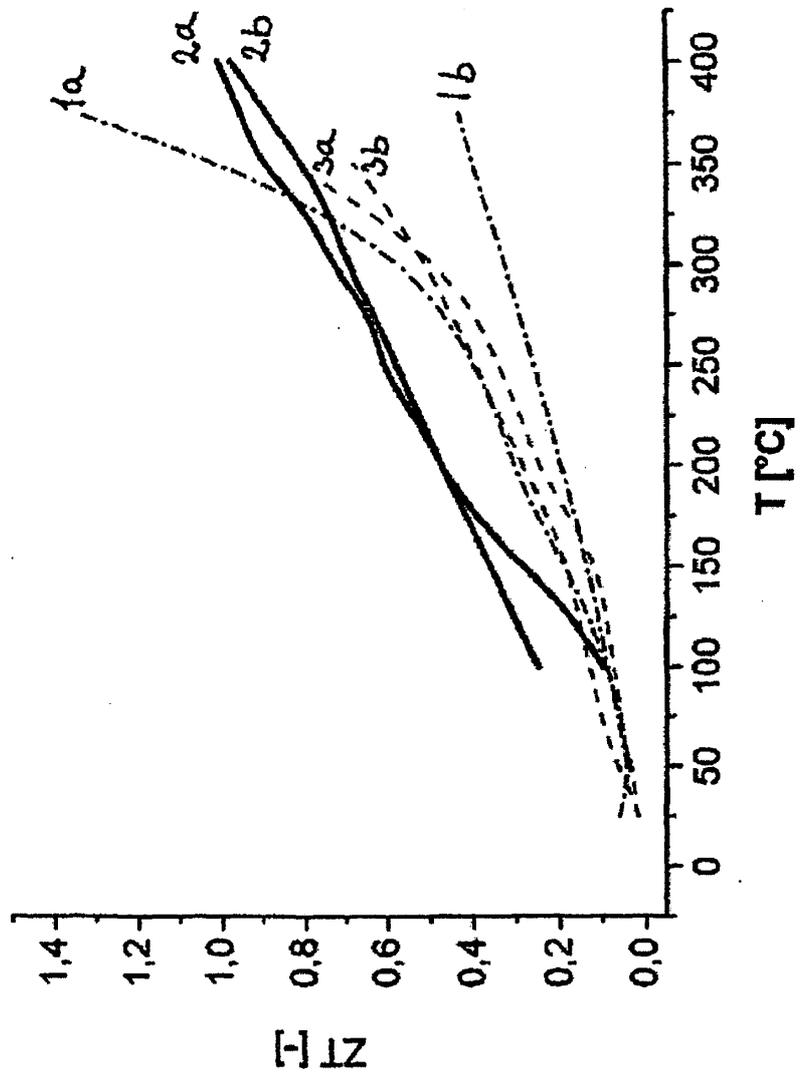
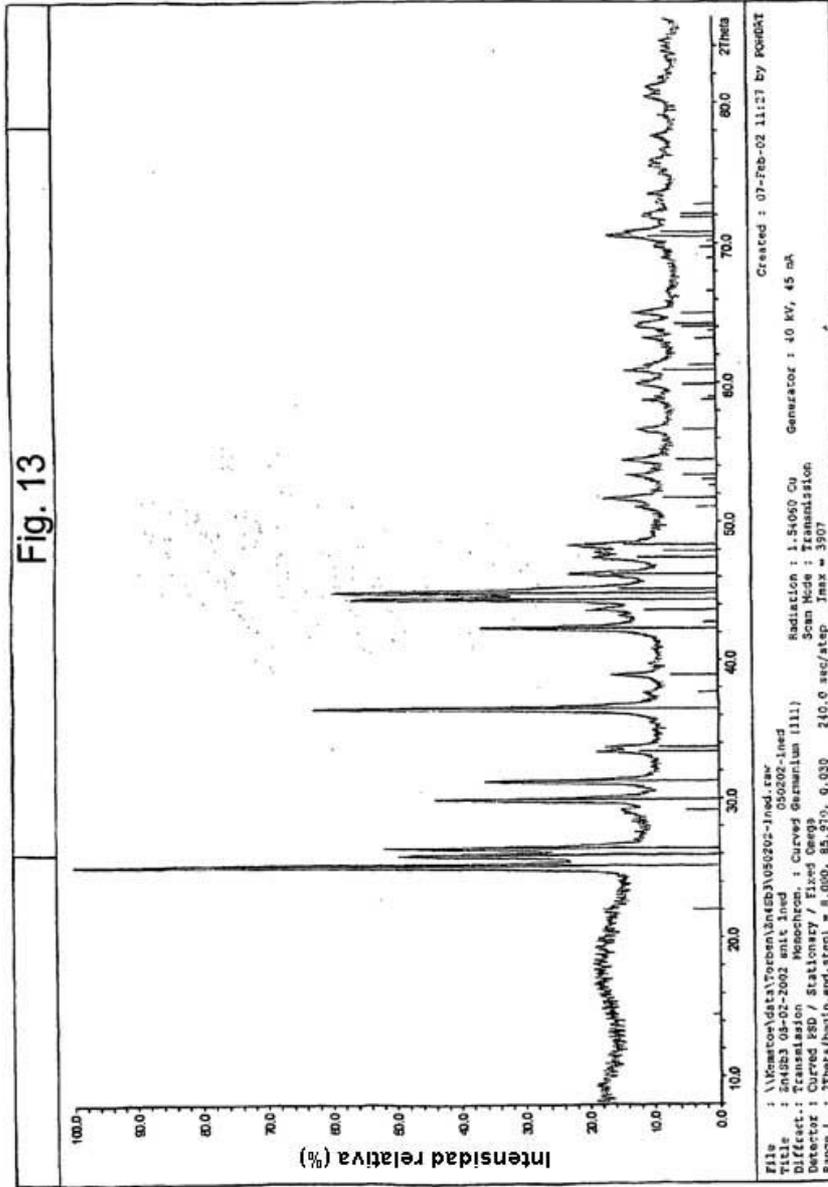
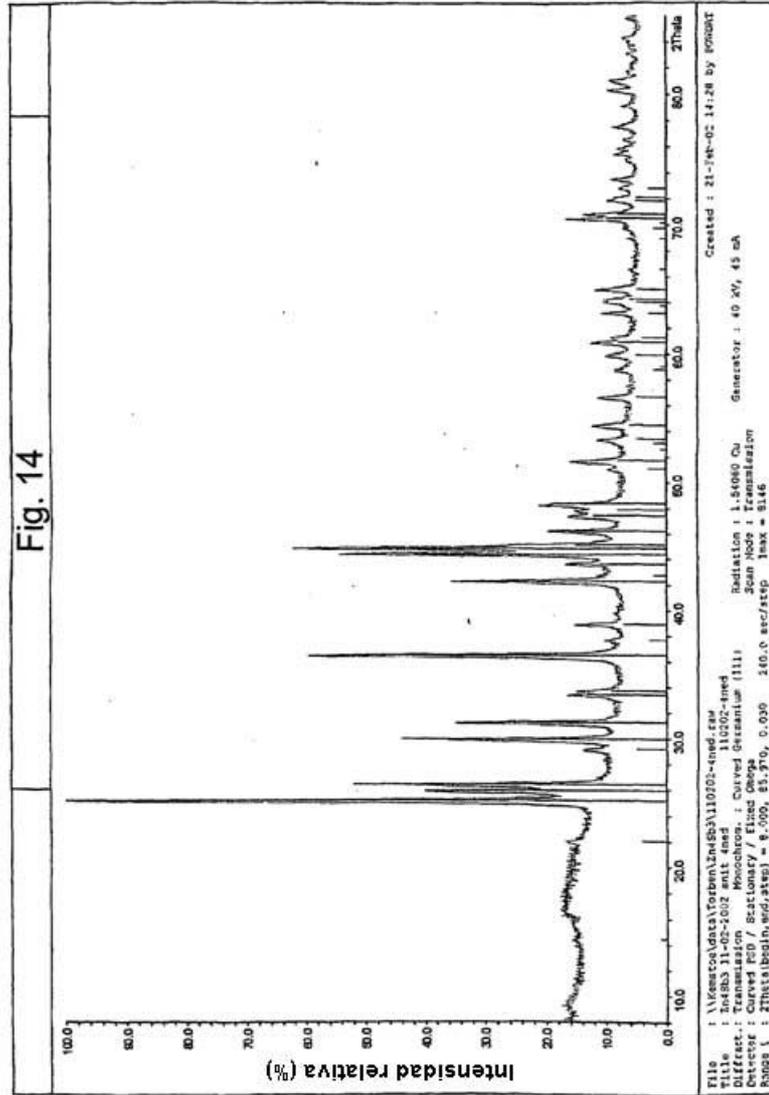
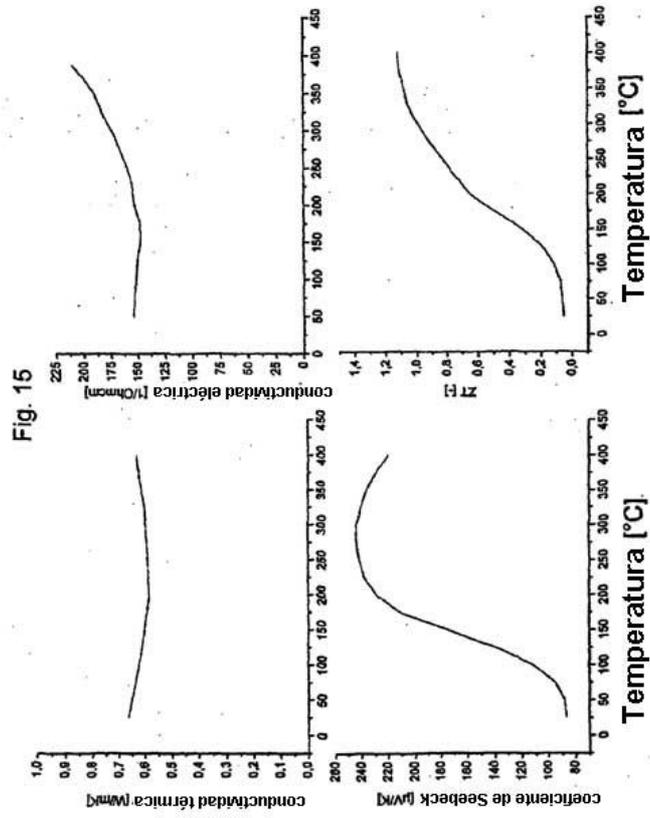


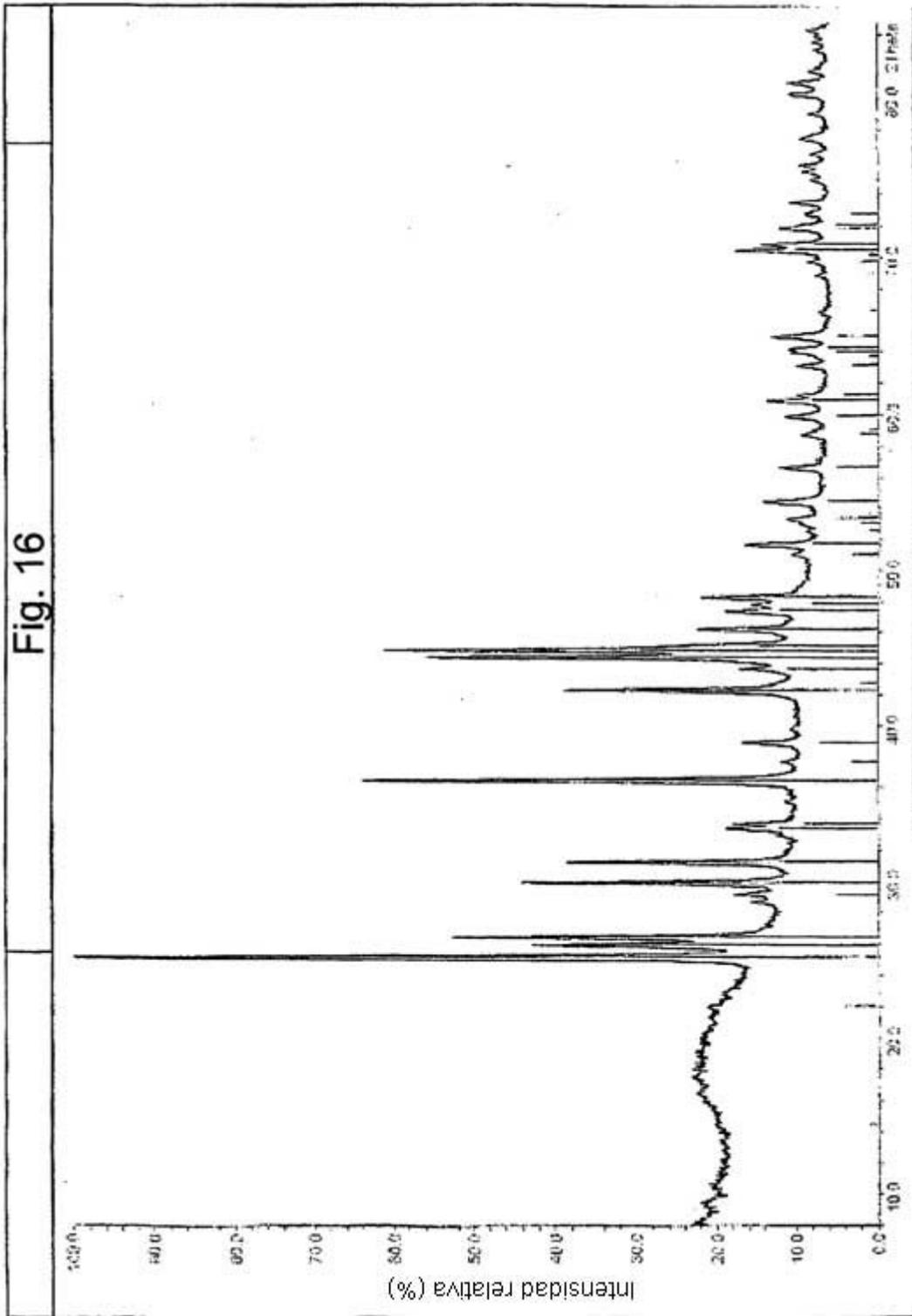
Fig. 12











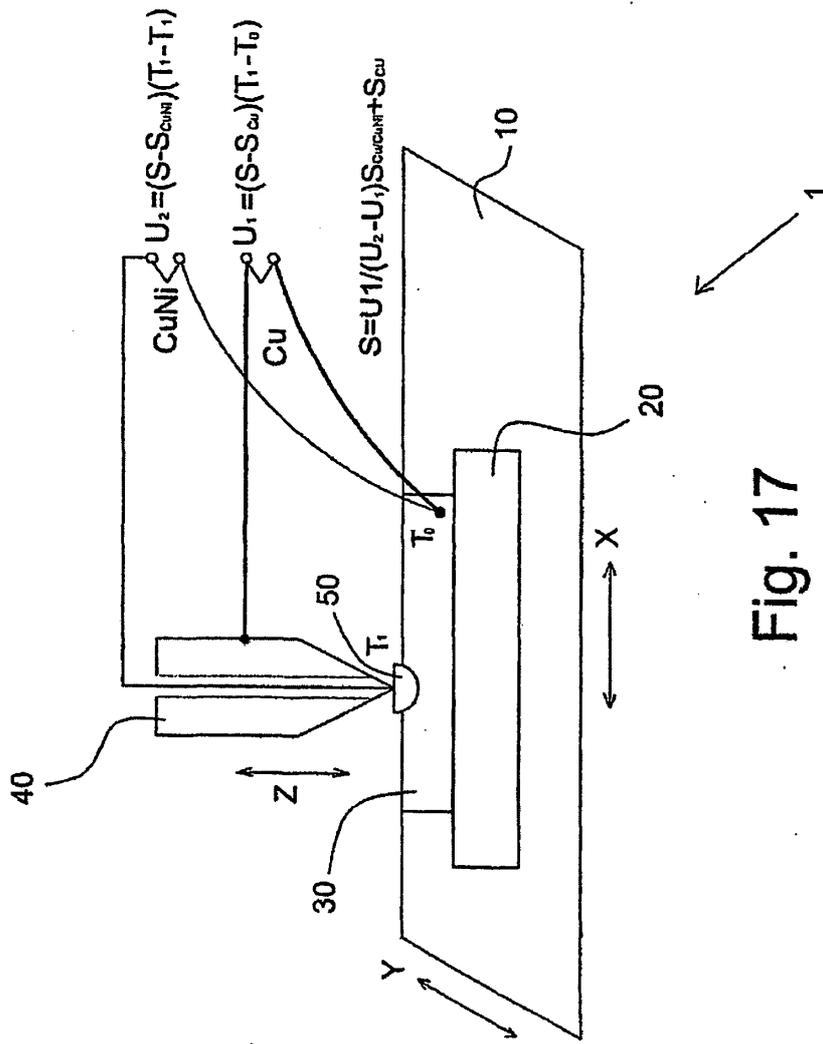


Fig. 17

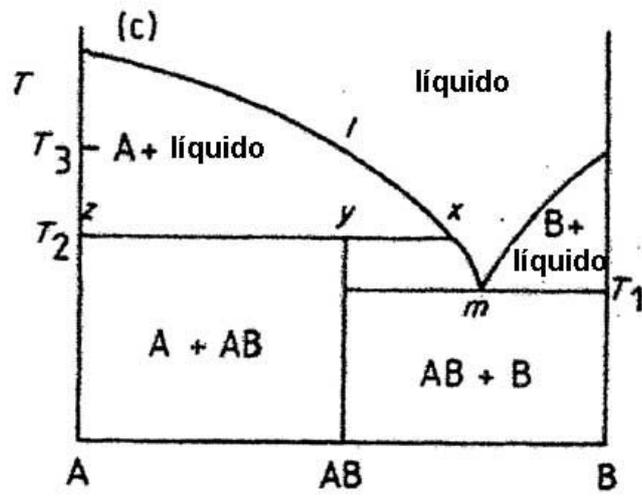


Fig. 18