



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106537621 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201580023749.0

(22)申请日 2015.03.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106537621 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(30)优先权数据
61/970,322 2014.03.25 US
62/013,468 2014.06.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/022312 2015.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/148554 EN 2015.10.01

(73)专利权人 美特瑞克斯实业公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 阿克拉姆·I·布卡伊
道格拉斯·W·谭 梁海帆

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
代理人 郑霞

(51)Int.Cl.
H01L 35/34(2006.01)
H01L 35/02(2006.01)

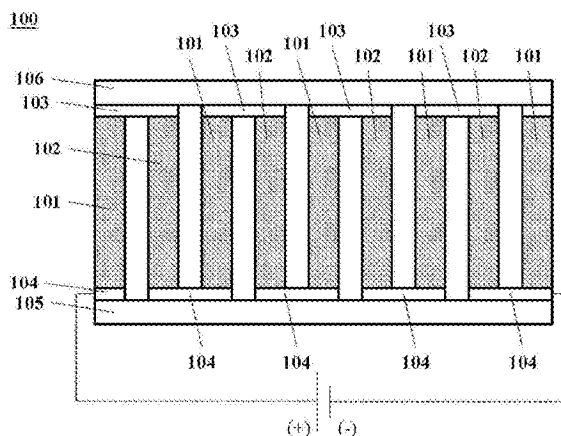
(56)对比文件
JP H11317547 A,1999.11.16,
US 2006032526 A1,2006.02.16,
US 7960258 B2,2011.06.14,
WO 2011049804 A3,2011.08.25,
CN 101449403 A,2009.06.03,
审查员 靳金玲

权利要求书2页 说明书28页 附图27页

(54)发明名称
热电设备和系统

(57)摘要

本公开内容提供了一种热电元件,所述热电元件包括具有暴露表面的柔性半导体衬底,所述暴露表面具有至少约为0.25的品质因数(ZT)和经X射线光电子能谱法(XPS)测得的约小于1%的金属含量,其中,在25℃下,所述柔性半导体衬底具有约小于或等于 1×10^6 磅每平方英寸(psi)的杨氏模量。



1. 一种用于形成具有至少约为0.25的品质因数(ZT)的热电元件的方法,所述方法包括:

(a) 提供反应空间,所述反应空间包括半导体衬底、与所述半导体衬底的第一表面电连通的工作电极、与所述半导体衬底的第二表面相接触的蚀刻溶液以及所述蚀刻液中的对电极,其中所述半导体衬底的所述第一表面和所述第二表面基本上无金属涂层;以及

(b) 使用所述电极和对电极以(i)向所述半导体衬底引导至少约为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度的电流,和(ii)用所述蚀刻溶液蚀刻所述半导体衬底的所述第二表面以便在所述半导体衬底中形成孔图案,从而形成具有至少约为0.25的所述ZT的所述热电元件,

其中所述蚀刻是在跨所述半导体衬底与蚀刻溶液的电势至少约为1伏(V)的情况下进行的,并且

其中在 25°C 下,所述蚀刻的蚀刻速率至少约为每秒1纳米(nm)。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述工作电极与所述第一表面相接触。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述工作电极与所述第一表面欧姆接触。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述蚀刻速率至少约为每秒10nm。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述蚀刻速率至少约为每秒100nm。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述蚀刻速率至少约为每秒1000nm。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述电流密度至少约为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

8. 如权利要求7所述的方法,其中所述电流密度至少约为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述电流密度小于或等于约 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

10. 如权利要求1所述的方法,其中在所述蚀刻期间,所述工作电极是阳极。

11. 如权利要求1所述的方法,还包括在(b)之后对所述半导体衬底进行退火。

12. 如权利要求1所述的方法,还包括,在(b)之前,将所述蚀刻溶液加热到大于 25°C 的温度。

13. 如权利要求1所述的方法,其中在不存在金属催化剂的情况下,对所述半导体衬底进行蚀刻。

14. 如权利要求1所述的方法,其中所述孔图案包括无序的孔图案。

15. 如权利要求1所述的方法,其中所述工作电极不接触所述蚀刻溶液。

16. 如权利要求1所述的方法,所述蚀刻溶液包括酸。

17. 如权利要求16所述的方法,其中所述酸选自HF、HCl、HBr和HI。

18. 如权利要求16所述的方法,其中所述蚀刻溶液包括醇添加剂。

19. 如权利要求1所述的方法,其中所述蚀刻是在没有对所述半导体衬底进行照明的情况下进行的。

20. 如权利要求1所述的方法,其中在 25°C 下,所述ZT至少约为0.5。

21. 如权利要求1所述的方法,其中所述半导体衬底包含硅。

22. 一种用于形成具有至少约为0.25的品质因数(ZT)的热电元件的方法,所述方法包括:

(a) 在包括蚀刻溶液的反应空间中提供半导体衬底;

(b) 将至少约为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度的电流引导流动至所述半导体衬底;以及

(c) 在至少约为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的所述电流密度下,利用所述蚀刻溶液来蚀刻所述半导体衬

底以在所述半导体衬底中形成无序的孔图案,从而形成具有至少约为0.25的所述ZT的所述热电元件,

其中所述蚀刻是在(i)不存在金属催化剂和(ii)跨所述半导体衬底和所述蚀刻溶液的电势至少约为1伏(V)的情况下进行的,并且

其中在25℃下,所述蚀刻的蚀刻速率至少约为每秒1纳米(nm)。

23.如权利要求22所述的方法,其中所述蚀刻速率至少约为每秒10nm。

24.如权利要求22所述的方法,其中所述蚀刻速率至少约为每秒100nm。

25.如权利要求22所述的方法,其中所述蚀刻速率至少约为每秒1000nm。

26.如权利要求22所述的方法,其中所述电流密度至少约为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

27.如权利要求26所述的方法,其中所述电流密度至少约为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

28.如权利要求27所述的方法,其中所述电流密度小于或等于约 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

29.如权利要求22所述的方法,其中以所述电流密度的交流电对所述半导体衬底进行蚀刻。

30.如权利要求22所述的方法,所述蚀刻溶液包括酸。

31.如权利要求30所述的方法,其中所述酸选自HF、HCl、HBr和HI。

32.如权利要求30所述的方法,其中所述蚀刻溶液包括醇添加剂。

33.如权利要求22所述的方法,其中所述蚀刻是在没有对所述半导体衬底进行照明的情况下进行的。

34.如权利要求22所述的方法,还包括在(c)之后对所述半导体衬底进行退火。

35.如权利要求22所述的方法,还包括,在(c)之前,将所述蚀刻溶液加热到大于25℃的温度。

36.如权利要求22所述的方法,其中所述半导体衬底包含硅。

热电设备和系统

[0001] 交叉引用

[0002] 本申请要求提交于2014年3月25日的美国临时专利申请第61/970,322号和提交于2014年6月17日的美国临时专利申请第62/013,468号的优先权,其每个申请的全部内容通过引用而合并于此。

[0003] 发明背景

[0004] 全世界每年有超过15太瓦的热由需要石油作为其主要燃料源的热机流失到环境中。这是由于这些热机仅将石油的化学能的约30%至40%转化为有用功。废热的生成是热力学第二定律的不可避免的结果。

[0005] 术语“热电效应”包括塞贝克效应(Seebeck effect)、珀尔贴效应(Peltier effect)和汤姆逊效应(Thomson effect)。基于热电效应的固态冷却和发电通常利用塞贝克效应或珀尔贴效应进行发电和热泵送。然而,此类常规热电设备的效用通常受限于其较低的性能系数(COP)(对于制冷应用而言)或较低的效率(对于发电应用而言)。

[0006] 热电设备性能可由所谓的热电品质因数(figure-of-merit) $Z = S^2\sigma/k$ 所体现,其中‘S’为塞贝克系数,‘ σ ’为电导率,而‘k’为热导率。Z通常用作热电设备的COP和效率的指标——亦即,COP与Z成比例。可以采用无量纲的品质因数ZT来量化热电设备性能,其中‘T’可以是设备的热端和冷端的平均温度。

[0007] 虽然常规的半导体热电冷却器相比其他制冷技术提供了许多优点,但由于较低的品质因数,使其应用相当有限。在冷却中,具有较小品质因数的、由常规热电材料制成的热电设备的较低效率限制了它们在提供高效热电冷却方面的应用。

发明内容

[0008] 本公开内容提供了热电元件、设备和系统,以及用于形成此类元件、设备和系统的方法。

[0009] 虽然有目前可用的热电设备,但本文认识到了与此类热电设备相关联的各种局限性。例如,目前可用的一些热电设备可能不是柔性的,并且不能够与各种形状的物体共形,因此难以使用于热传递的表面面积最大化。再例如,目前可用的一些热电设备相当厚,因而不适合用于需要更紧凑的热电设备的电子设备。

[0010] 本公开内容提供了热电元件、设备和系统,以及用于形成此类热电元件、设备和系统的方法。本公开内容的热电元件和设备可以是柔性的,并且能够与各种形状、大小和配置的物体共形,从而使得此类元件和设备适用于各种环境,诸如消费者和工业环境。本公开内容的热电元件和设备可以与表面共形以便收集废热并且将该废热的至少一部分转化为可用能量。在一些情况下,可以在化学、电和/或机械能转换过程中产生废热。

[0011] 在本公开内容的一个方面,一种用于形成具有至少约为0.25的品质因数(ZT)的热电元件的方法包括:(a)提供反应空间,所述反应空间包括半导体衬底、与所述半导体衬底的第一表面电连通的工作电极、与所述半导体衬底的第二表面相接触的蚀刻溶液(例如,电解质)以及所述蚀刻液中的对电极,其中所述半导体衬底的所述第一表面和所述第二表面

基本上无金属涂层;以及 (b) 使用所述电极和对电极以 (i) 向所述半导体衬底引导至少约为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度的电流, 和 (ii) 用所述蚀刻溶液蚀刻所述半导体衬底的所述第二表面以便在所述半导体衬底中形成孔图案, 从而形成具有至少约为 0.25 的所述 ZT 的所述热电元件, 其中所述蚀刻是在跨所述半导体衬底与蚀刻溶液的电势至少约为 1 伏 (V) 的情况下进行的, 并且其中在 25°C 下, 所述蚀刻的蚀刻速率至少约为每秒 1 纳米 (nm)。在一些实施方式中, 跨所述工作电极、蚀刻溶液和对电极的所述电势至少约为 1 伏特 (V)。

[0012] 在一些实施方式中, 所述电势是交流电 (AC) 电压。在一些实施方式中, 所述电势是直流电 (DC) 电压。

[0013] 在一些实施方式中, 所述工作电极与所述第一表面相接触。在一些实施方式中, 所述工作电极与所述第一表面欧姆接触。在一些实施方式中, 所述半导体衬底是所述工作电极的一部分。

[0014] 在一些实施方式中, 所述蚀刻速率至少约为每秒 10nm。在一些实施方式中, 所述蚀刻速率至少约为每秒 100nm。在一些实施方式中, 所述蚀刻速率至少约为每秒 1000nm。

[0015] 在一些实施方式中, 所述电流密度至少约为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在一些实施方式中, 所述电流密度至少约为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在一些实施方式中, 所述电流密度约为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 或 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在一些实施方式中, 所述电流密度约小于或等于 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 或 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在一些实施方式中, 在以所述电流密度的交流电下对所述半导体衬底进行蚀刻。

[0016] 在一些实施方式中, 在所述蚀刻期间, 所述工作电极是阳极。在一些实施方式中, 所述方法还包括在 (b) 之后对所述半导体衬底进行退火。在一些实施方式中, 所述方法还包括, 在 (b) 之前, 将所述蚀刻溶液加热到大于 25°C 的温度。在一些实施方式中, 在不存在 (或不借助) 金属催化剂的情况下, 对所述半导体衬底进行蚀刻。

[0017] 在一些实施方式中, 所述孔图案包括无序的孔图案。在一些实施方式中, 所述工作电极不接触所述蚀刻溶液。

[0018] 在一些实施方式中, 所述蚀刻溶液包括酸。在一些实施方式中, 所述酸选自 HF、HCl、HBr 和 HI。在一些实施方式中, 所述蚀刻溶液包括醇添加剂。在一些实施方式中, 所述蚀刻是在没有对所述半导体衬底进行照明的情况下进行的。

[0019] 在一些实施方式中, 在 25°C 下, 所述 ZT 至少为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或 1。在一些实施方式中, 所述半导体衬底包含硅。

[0020] 在另一方面, 一种用于形成具有至少约为 0.25 的品质因数 (ZT) 的热电元件的方法包括: (a) 在包括蚀刻溶液 (例如, 电解质) 的反应空间中提供半导体衬底; (b) 将至少约为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度的电流引导流动至所述半导体衬底; 以及 (c) 在至少约为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的所述电流密度下, 利用所述蚀刻溶液来蚀刻所述半导体衬底以在所述半导体衬底中形成无序的孔图案, 从而形成具有至少约为 0.25 的所述 ZT 的所述热电元件, 其中所述蚀刻是在 (i) 不存在金属催化剂和 (ii) 跨所述半导体衬底和所述蚀刻溶液的电势至少约为 1 伏 (V) 的情况下进行的, 并且其中在 25°C 下, 所述蚀刻的蚀刻速率至少约为每秒 1 纳米 (nm)。

[0021] 在一些实施方式中, 所述电势是交流电 (AC) 电压。在一些实施方式中, 所述电势是直流电 (DC) 电压。

[0022] 在一些实施方式中, 所述蚀刻速率至少约为每秒 10nm。在一些实施方式中, 所述蚀

刻速率至少约为每秒100nm。在一些实施方式中,所述蚀刻速率至少约为每秒1000nm。

[0023] 在一些实施方式中,所述电流密度至少约为1mA/cm²。在一些实施方式中,所述电流密度至少约为10mA/cm²。在一些实施方式中,所述电流密度约为10mA/cm²至50mA/cm²、10mA/cm²至30mA/cm²或10mA/cm²至20mA/cm²。在一些实施方式中,所述电流密度约小于或等于100mA/cm²或50mA/cm²。在一些实施方式中,在以所述电流密度的交流电下对所述半导体衬底进行蚀刻。

[0024] 在一些实施方式中,所述蚀刻溶液包括酸。在一些实施方式中,所述酸选自HF、HCl、HBr和HI。在一些实施方式中,所述蚀刻溶液包括醇添加剂。在一些实施方式中,所述蚀刻是在没有对所述半导体衬底进行照明的情况下进行的。

[0025] 在一些实施方式中,所述方法还包括在(c)之后对所述半导体衬底进行退火。在一些实施方式中,所述方法还包括,在(c)之前,将所述蚀刻溶液加热到大于25℃的温度。在一些实施方式中,所述半导体衬底包含硅。

[0026] 本公开内容的另一方面提供了一种计算机可读取介质,该计算机可读取介质包括在由一个或多个计算机处理器执行时实施上文或本文别处讨论的方法中的任何方法的机器可执行代码。

[0027] 本公开内容的另一方面提供了一种计算机控制系统,该计算机系统包括一个或多个计算机处理器以及与其耦合的存储器。所述存储器包括在由一个或多个计算机处理器执行时实施上文或本文别处的方法中的任何方法的机器可执行代码。

[0028] 在本公开内容的另一方面,一种热电设备,该热电设备包括至少一个包含半导体衬底的柔性热电元件,其中所述半导体衬底的表面具有经X射线光电子能谱法(XPS)测得的小于约1%的金属含量,其中在25℃下,所述柔性热电元件具有至少约为0.25的品质因数(ZT),并且其中在25℃下,所述柔性热电元件具有通过所述热电元件的静态挠度测得的约小于或等于1x 10⁶磅每平方英寸(psi)的杨氏模量。

[0029] 在一些实施方式中,所述半导体衬底具有经透射电子显微术(TEM)测得的约0.1纳米(nm)至50nm之间的表面粗糙度。在一些实施方式中,经TEM测得的所述表面粗糙度在约1nm至20nm之间。在一些实施方式中,经TEM测得的所述表面粗糙度在约1nm至10nm之间。

[0030] 在一些实施方式中,经XPS测得的所述金属含量约小于或等于0.001%。在一些实施方式中,在25℃下,所述杨氏模量约小于或等于800,000psi。在一些实施方式中,所述品质因数至少约为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1。

[0031] 在一些实施方式中,所述半导体衬底被化学掺杂成n型或p型。在一些实施方式中,所述半导体衬底包含硅。

[0032] 在一些实施方式中,所述热电元件包括孔图案。在一些实施方式中,所述孔图案是多分散的。在一些实施方式中,所述孔图案包括无序的孔图案。在一些实施方式中,所述无序的孔图案是多分散的。

[0033] 在一些实施方式中,所述热电元件包括丝图案。在一些实施方式中,所述丝图案是多分散的。在一些实施方式中,所述丝图案包括无序的丝图案。在一些实施方式中,所述无序的丝图案是多分散的。

[0034] 本公开内容的另一方面提供了一种电子设备,所述电子设备包括一种包含半导体衬底的柔性热电元件,其中,所述半导体衬底的表面具有经X射线光电子能谱法(XPS)测得

的小于约1%的金属含量,其中在25℃下,所述柔性热电元件具有至少约为0.25的品质因数(ZT),并且其中所述柔性热电元件在经三点测试测量塑性变形小于20%的情况下以相对于测量平面成至少约10°的角度弯曲。

[0035] 在一些实施方式中,所述半导体衬底具有经透射电子显微术(TEM)测得的约0.1纳米(nm)至50nm之间的表面粗糙度。在一些实施方式中,经TEM测得的所述表面粗糙度在约1nm至20nm之间。在一些实施方式中,经TEM测得的所述表面粗糙度在约1nm至10nm之间。

[0036] 在一些实施方式中,经XPS测得的所述金属含量约小于或等于0.001%。在一些实施方式中,所述柔性热电元件以相对于所述测量平面成至少约20°的角度弯曲。在一些实施方式中,所述品质因数至少约为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1。

[0037] 在一些实施方式中,所述电子设备是手表、健康或健身追踪设备或者废热回收单元。例如,所述电子设备可以是包括其他电子设备和控制模块的更大系统的一部分。

[0038] 在一些实施方式中,所述半导体衬底被化学掺杂成n型或p型。在一些实施方式中,所述半导体衬底包含硅。

[0039] 在一些实施方式中,所述电子设备包括多个热电元件。所述多个热电元件中的每个热电元件可以如上文或本文别处所描述的。在一些实施方式中,所述多个热电元件被反向地化学掺杂成n型和p型。

[0040] 在一些实施方式中,所述热电元件包括孔图案。在一些实施方式中,所述孔图案是多分散的。在一些实施方式中,所述孔图案包括无序的孔图案。在一些实施方式中,所述无序的孔图案是多分散的。

[0041] 在一些实施方式中,所述热电元件包括丝图案。在一些实施方式中,所述丝图案是多分散的。在一些实施方式中,所述丝图案包括无序的丝图案。在一些实施方式中,所述无序的丝图案是多分散的。

[0042] 本公开内容的另一方面提供了一种用于产生功率的系统,该系统包括用于引导流体的流体流动通道;以及热电设备,其包括邻近于所述流体流动通道的至少一部分的至少一个柔性热电元件,其中在25℃下,所述柔性热电元件具有约小于或等于 1×10^6 磅每平方英寸(psi)的杨氏模量,其中所述柔性热电元件具有与所述流体流动通道热连通的第一表面以及与所述散热器(heat sink)热连通的第二表面,并且其中在热量从所述流体流动通道穿过所述热电设备向所述散热器流动时,所述热电设备产生功率。

[0043] 在一些实施方式中,所述热电设备包括被反向地化学掺杂成n型和p型的至少两个热电元件。在一些实施方式中,在25℃下,所述杨氏模量约小于或等于800,000psi。

[0044] 在一些实施方式中,所述热电元件包括半导体材料。在一些实施方式中,所述半导体材料包含硅。

[0045] 在一些实施方式中,所述柔性热电元件与所述流体流动通道的形状基本上共形。在一些实施方式中,所述流体流动通道是管。在一些实施方式中,所述流体流动通道是圆柱形的。

[0046] 根据以下详细描述,本公开内容的其他方面和优点对本领域技术人员而言将变得显而易见,在本公开内容中仅示出和描述了本公开内容的说明性实施方式。应当理解,本公开内容能够具有其他不同的实施方式,并且能够在各种明显方面对其若干细节进行修改,所有这些修改都不脱离本公开内容。因此,附图和描述实质上将被视为说明性的,而非限制

性的。

[0047] 援引并入

[0048] 本说明书中提及的所有公开出版物、专利及专利申请全都通过引用而并入本文，其程度犹如具体地和单个地指出要通过引用而并入每一个公开出版物、专利或专利申请。

附图说明

[0049] 本发明的新颖特征在随附权利要求中具体阐明。通过参考对在其中利用到本发明原理的示例性实施方式加以阐述的以下详细描述和附图（本文中还称为“图”和“FIG.”），将会获得对本发明的特征和优点的更好的理解；在附图中：

[0050] 图1示出了具有多个元件的热电设备；

[0051] 图2是根据本公开内容实施方式的热电元件的示意透视图；

[0052] 图3是根据本公开内容实施方式的图2的热电元件的示意俯视图；

[0053] 图4是根据本公开内容实施方式的图2和图3的热电元件的示意侧视图；

[0054] 图5是根据本公开内容实施方式的热电元件的示意透视俯视图；

[0055] 图6是根据本公开内容实施方式的图5的热电元件的示意透视俯视图；

[0056] 图7是根据本公开内容实施方式，包括具有丝阵列的元件的热电设备的示意透视图；

[0057] 图8是根据本公开内容实施方式，包括具有孔阵列的元件的热电设备的示意透视图；

[0058] 图9是根据本公开内容实施方式，包括具有相对于向量V垂直定向的孔阵列的元件的热电设备的示意透视图；

[0059] 图10示意性地图示了用于制造包括多个热电元件的柔性热电设备的方法；

[0060] 图11示意性地图示了具有柔性热电材料的柔性热电设备；

[0061] 图12示意性地图示了热回收系统，该热回收系统包括散热器和热电设备；

[0062] 图13示意性地图示了具有集成的热电设备和散热器的可焊接式管子；

[0063] 图14A示意性地图示了包裹在物体周围的柔性散热器；图14B是图14A的截面侧视图；

[0064] 图15示意性地图示了具有集成的散热器的柔性热电带；

[0065] 图16示意性地图示了具有与顶部和底部互连体电连通的热电元件的电子设备；

[0066] 图17A是婴儿监视器的示意透视侧视图；图17B是图17A的婴儿监视器的示意性倾斜的侧视图；图17C是图17A的婴儿监视器的示意侧视图；图17D是图17A的婴儿监视器的示意俯视图；

[0067] 图18A是起搏器的示意透视侧视图；图18B是图18A的起搏器的示意侧视图；图18C是图18A的起搏器的示意俯视图；

[0068] 图19A是可穿戴式电子设备的示意透视图；图19B示意性地图示了图19A的相邻于用户手的可穿戴式电子设备；

[0069] 图20是眼镜的示意透视图；

[0070] 图21A是医疗设备的示意透视图；图21B示意性地图示了安装在用户身上的图21A

的医疗设备；

[0071] 图22示意性地图示了作为车辆排气系统的一部分的热回收系统；

[0072] 图23A是安装在散热体上的热回收与发电系统的示意透视侧视图；图23B是图23A的热回收与发电系统的示意侧视图；

[0073] 图24A是安装在换热器中的热回收与发电系统的示意透视侧视图；图24B是图24A的热回收与发电系统的示意侧视图；

[0074] 图25示出了计算机控制系统，该计算机控制系统被编程或以其他方式被配置用于实现本文所提供的各种方法，诸如制造热电元件；以及

[0075] 图26A示出了热电元件的扫描电子显微术 (SEM) 显微照片；而图26B示出了示出热电元件中的块状和多孔硅的X射线衍射 (XRD) 图。

具体实施方式

[0076] 虽然本文已经示出和描述了本发明的各个实施方式，但对于本领域技术人员显而易见的是，这样的实施方式只是以示例方式提供的。本领域技术人员可在不偏离本发明的情况下想到多种变化、改变和替换。应当理解，可以采用对本文所描述的本发明实施方式的各种替代方案。

[0077] 本文所使用的术语“纳米结构”一般是指具有大小约小于1微米 (“百万分之一米”) 的、沿着第一轴线的尺寸 (例如，宽度) 的结构。沿着与第一轴线正交的第二轴线，这样的纳米结构可以具有从纳米以下到微米、毫米以上的第二尺寸。在一些情况下，尺寸 (例如，宽度) 约小于1000纳米 (“nm”)、或500nm、或100nm、或50nm或者更小。纳米结构可以包括形成于衬底材料中的孔。所述孔可形成具有孔阵列的网。在其他情况下，纳米结构可以包括杆状结构，诸如丝、圆柱体或盒状结构。杆状结构可以具有圆形、椭圆形、三角形、正方形、矩形、五边形、六边形、七边形、八边形或九边形的截面，或者其他截面。

[0078] 本文所使用的术语“纳米孔”一般是指具有小于或等于约1000纳米 (“nm”)、或500nm、或100nm、或50nm或者更小的宽度或直径的、填充或未填充的孔。填充有金属、半导体或绝缘材料的纳米孔可以称为“纳米包含物”。

[0079] 本文所使用的术语“纳米丝”一般是指具有小于或等于约1000nm、或500nm、或100nm、或50nm或者更小的宽度或直径的丝或其他细长结构。

[0080] 本文所使用的术语“n型”一般是指用n型掺杂物化学掺杂 (“掺杂”) 的材料。举例而言，可以使用磷或砷将硅掺杂成n型。

[0081] 本文所使用的术语“p型”一般是指用p型掺杂物掺杂的材料。举例而言，可以使用硼或铝将硅掺杂成p型。

[0082] 本文所使用的术语“金属”一般是指表现出金属性质的物质。金属材料可以包含一种或多种元素金属。

[0083] 本文所使用的术语“单分散”一般是指具有彼此相似的形状、大小 (例如，宽度、截面、体积) 或分布 (例如，最近邻间距、中心至中心间距) 的特征。在一些示例中，单分散特征 (例如，孔、丝) 具有彼此最多偏离约20%、15%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或0.1% 的形状或大小。在一些情况下，单分散特征基本上是单分散的。

[0084] 本文所使用的术语“蚀刻材料”一般是指促进对相邻于该蚀刻材料的衬底 (例如，

半导体衬底)的蚀刻的材料。在一些示例中,在将蚀刻材料暴露于氧化剂和化学蚀刻剂时,该蚀刻材料催化了对衬底的蚀刻。

[0085] 本文所使用的术语“蚀刻层”一般是指包含蚀刻材料的层。蚀刻材料的示例包括银、铂、铬、钼、钨、钽、铌、铯、钇、钡、铜、镍和其他金属(例如,贵金属)或者其任何组合,或者可以催化化学氧化剂的分解的任何非贵金属,举例而言,诸如铜、镍或其组合。

[0086] 本文所使用的术语“蚀刻阻挡材料”一般是指阻挡或以其他方式阻碍对相邻于该蚀刻阻挡材料的衬底的蚀刻的材料。蚀刻阻挡材料可以提供相对于与蚀刻材料相关联的衬底蚀刻速率减小的、或者在一些情况下大幅减小的衬底蚀刻速率。本文所使用的术语“蚀刻阻挡层”一般是指包含蚀刻阻挡材料的层。蚀刻阻挡材料可以具有比蚀刻材料的蚀刻速率低的蚀刻速率。

[0087] 本文所使用的术语“反应空间”一般是指任何适合于热电设备或热电设备的组件的形成的环境。反应空间可适合于与衬底相邻的材料膜或薄膜的沉积,或者适合于材料膜或薄膜的物理特性的测量。反应空间可以包括腔室,该腔室可以是具有多个腔室的系统中的腔室。该系统可以包括多个流体分离(或隔离)的腔室。该系统可以包括多个反应空间,其中每个反应空间与另一反应空间流体分离。反应空间可适合于对衬底或相邻于衬底而形成的薄膜进行测量。

[0088] 本文所使用的术语“电流密度”一般是指诸如衬底的截面等截面的每单位面积的电子(或电)流。在一些示例中,电流密度是半导体衬底表面的每单位面积的电流。

[0089] 本文所使用的术语“相邻”或“相邻于”包括“毗邻”、“邻接”、“与…相接触”和“接近”等。在一些情况下,相邻组件由一个或多个中间层彼此分离。所述一个或多个中间层可以具有约小于10微米(“百万分之一米”)、1微米、500纳米(“nm”)、100nm、50nm、10nm、1nm、0.5nm或更小的厚度。例如,相邻于第二层的第一层可直接接触该第二层。再例如,相邻于第二层的第一层可通过至少一个第三层而与该第二层分离。

[0090] 热电元件、设备和系统

[0091] 本公开内容提供了热电元件、设备和系统,其可以用于在各种应用中使用,所述应用诸如为加热和/或冷却应用、发电、消费者应用和工业应用。在一些示例中,热电材料用于消费者电子设备(例如,智能手表、便携式电子设备和健康/健身追踪设备)。再例如,本公开内容的热电材料可以在工业环境中使用(诸如有热损失的场所)。在这种情况下,可以由热电设备来捕获热量,并将其用于产生功率(power)。

[0092] 本公开内容的热电设备可以在跨此类设备应用了温度梯度时用于产生功率。此类功率可以用于向诸如消费者电子设备等各种类型的设备提供电能。

[0093] 本公开内容的热电设备可以具有各种非限制性的优点和益处。在一些情况下,热电设备可以具有相当高的长宽比、孔或丝的均匀性以及品质因数 ZT ,这些都适合于最佳热电设备性能。至于品质因数, Z 可以是热电设备的性能系数(COP)和效率的指标,而 T 可以是热电设备的热端和冷端的平均温度。在一些实施方式中,在25℃下,热电元件或热电设备的品质因数(ZT)至少约为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9或3.0。在一些情况下,在25℃下,品质因数约为0.01至3、0.1至2.5、0.5至2.0或0.5至1.5。

[0094] 品质因数(ZT)可以是温度的函数。在一些情况下,ZT随温度而增大。例如,在25℃下具有ZT为0.5的热电设备可以在100℃下具有更大的ZT。

[0095] 本公开内容的热电设备可以具有各自包括纳米结构(例如,孔或丝)阵列的电极。纳米结构阵列可以包括多个孔或诸如丝(例如,纳米丝)等细长结构。可对孔或丝进行排序并且其具有均匀的大小和分布。作为替代,可以不对孔或丝进行排序,并且其可以不具有均匀的分布。在一些示例中,没有关于所述孔或丝的长程有序性(long range order)。在一些情况下,孔或丝可以在随机的方向上彼此交叉。本文另外提供了用于形成纳米结构(例如,孔或丝)的图案化的图案或无序的图案的方法。

[0096] 本公开内容提供了柔性或基本上柔性的热电元件。柔性材料可以是一种在不发生塑性变形的情况下可以与表面共形的、可以被扭曲的或弯曲的材料。这可以使得热电元件能够用于各种环境,诸如用于在其中与热源或散热器的接触面积非常重要的环境。例如,可以使柔性热电元件与热源或散热器有效接触,诸如通过使热电元件包裹在热源或散热器周围。

[0097] 热电设备可以包括一个或多个热电元件。热电元件可以是柔性的。单个热电元件可以包括至少一个半导体衬底(其可以是柔性的)。在一些情况下,热电元件的单个半导体衬底是刚性的但相当薄(例如,500nm至1mm或1微米至0.5mm),使得它们在彼此相邻安设时,提供了柔性热电元件。类似地,热电设备的单个热电元件可以是刚性的但相当薄,使得它们在彼此相邻安设时,能够提供柔性的热电设备。

[0098] 图1示出了根据本公开内容的一些实施方式的热电设备100。热电设备100包括安设于热电设备100的第一组电极103与第二组电极104之间的n型元件101和p型元件102。如图所示,第一组电极103连接相邻的n型元件101和p型元件。

[0099] 电极103和电极104分别与热端材料105和冷端材料106相接触。在一些实施方式中,热端材料105和冷端材料106是电绝缘但导热的。向电极103和电极104施加电势会导致电流的流动,这产生了跨热电设备100的温度梯度(ΔT)。温度梯度(ΔT)从热端材料105处的第一温度(平均)T1延伸至冷端材料106处的第二温度(平均)T2,其中 $T1 > T2$ 。温度梯度可以用于加热和冷却目的。

[0100] 热电设备100的n型元件101和p型元件102可由具有纳米至微米的尺寸的结构所形成,举例而言,所述结构例如为纳米结构。在一些情况下,纳米结构为孔或包含物,其可提供成孔阵列(即,网)。在其他情况下,纳米结构为杆状结构,诸如纳米丝。在一些情况下,杆状结构彼此横向分离。

[0101] 在一些情况下,n型元件101和/或p型元件102由沿着温度梯度的方向定向的丝或孔的阵列所形成。亦即,丝从第一组电极103延伸至第二组电极104。在其他情况下,n型元件101和/或p型元件102由沿着相对于温度梯度成约0°至90°之间的角度的方向定向的孔阵列所形成。在一个示例中,孔阵列正交于温度梯度。在一些情况下,孔或丝具有纳米至微米量级的尺寸。在一些情况下,孔可以限定纳米网。

[0102] 图2是根据本公开内容实施方式,具有孔阵列201(圈出了选定的孔)的热电元件200的示意透视图。在本文中,孔阵列可称为“纳米网”。图3和图4是热电元件200的透视俯视图和侧视图。如本文别处所描述,元件200可以是n型或p型元件。孔阵列201包括各个孔201a,该孔201a可以具有从几纳米或更小至微米、毫米或更大的宽度。在一些实施方式中,

孔具有约1nm至500nm、或5nm至100nm、或10nm至30nm的宽度(或者直径,如果是圆形的话) (“d”)。孔可以具有从约几纳米以下而多至微米、毫米以上的长度 (“L”)。在一些实施方式中,孔具有约0.5微米至1厘米、或1微米至500毫米、或10微米至1毫米的长度。

[0103] 孔201a形成于衬底200a中。在一些情况下,衬底200a是固态材料,举例而言,诸如碳(例如,石墨或石墨烯)、硅、锗、砷化镓、砷化铝镓、硅化物、硅锗、碲化铋、碲化铅、氧化物(例如, SiO_x ,其中‘x’为大于零的数)、氮化镓以及含碲银锗锑(TAGS)的合金。例如,衬底200a可以是IV族材料(例如,硅或锗)或III-V族材料(例如,砷化镓)。衬底200a可由包含一种或多种半导体的半导体材料所形成。该半导体材料可以掺杂成n型或p型的,分别用于n型元件或p型元件。

[0104] 在一些情况下,孔201a填充有气体,诸如He、Ne、Ar、 N_2 、 H_2 、 CO_2 、 O_2 或者其组合。在其他情况下,孔201a呈真空。或者,所述孔可填充有(例如,部分填充或完全填充有)半导体材料、绝缘(或介电)材料或者气体(例如,He、Ar、 H_2 、 N_2 和 CO_2)。

[0105] 元件200的第一端202和第二端203可以与衬底相接触,该衬底具有诸如硅或硅化物等含半导体的材料。该衬底可以有助于提供对每个端202和203上的电极的电接触。或者,可以不包括衬底,并且第一端202和第二端203可以分别与第一电极(未示出)和第二电极(未示出)相接触。

[0106] 在一些实施方式中,孔201a基本上是单分散的。单分散孔可以具有基本上相同的大小、形状和/或分布(例如,截面分布)。在其他实施方式中,孔201a分布于各种大小的孔的结构域中,从而孔201a不一定是单分散的。例如,孔201a可以是多分散的。多分散孔可以具有彼此偏离至少约0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%、20%、30%、40%或50%的形状、大小和/或取向。在一些情况下,设备200包括具有第一直径的第一组孔和具有第二直径的第二组孔。第一直径大于第二直径。在其他情况下,设备200包括具有不同直径的两组或更多组孔。

[0107] 孔201a可以具有各种堆积布置(packing arrangement)。在一些情况下,当从顶部观看时(见图3),孔201a具有六边形紧密堆积布置。

[0108] 在一些实施方式中,孔阵列201中的孔201a具有约1nm至500nm,或5nm至100nm,或10nm至30nm的中心至中心间距。在一些情况下,中心至中心间距是相同的,对于单分散孔201a有可能如此。在其他情况下,对于具有各种直径和/或布置的成组的孔而言,中心至中心间距可能是不同的。

[0109] 可以选择孔201的尺寸(长度、宽度)和堆积布置,以及元件200的材料和掺杂配置(例如,掺杂浓度),以产生元件200以及具有元件200的热电设备的预定电导率和热导率。举例而言,可以选择孔201的直径和堆积配置以便使得热导率最小化,并且可以选择掺杂浓度以便使得元件200的电导率最大化。

[0110] 衬底200a的掺杂浓度可以至少约为 10^{18}cm^{-3} 、 10^{19}cm^{-3} 、 10^{20}cm^{-3} 或 10^{21}cm^{-3} 。在一些示例中,掺杂浓度在 10^{18} 至 10^{21}cm^{-3} 之间或 10^{19} 至 10^{20}cm^{-3} 之间。可以选择掺杂浓度以提供适合于用作热电元件的电阻率。衬底200a的电阻率可以至少约为0.001欧姆-厘米(ohm-cm)、0.01ohm-cm或0.1ohm-cm,并且在一些情况下为约小于或等于1ohm-cm、0.5ohm-cm或0.1ohm-cm。在一些示例中,衬底200a的电阻率约为0.001ohm-cm至1ohm-cm、0.001ohm-cm至0.5ohm-cm或0.001ohm-cm至0.1ohm-cm。

[0111] 孔阵列201可以具有至少约1.5:1或2:1或5:1或10:1或20:1或50:1或100:1或1000:1或5,000:1或10,000:1或100,000:1或1,000,000:1或10,000,000:1或100,000,000:1或者更大的长宽比(例如,元件200的长度除以单个孔201a的宽度)。

[0112] 可对孔201进行排序并且其具有均匀的大小和分布。作为替代,可以不对孔201进行排序,并且其可以不具有均匀的分布。例如,孔201可以是无序的,使得对于孔201的图案来说没有长程有序性。

[0113] 在一些实施方式中,热电元件可以包括丝阵列(array of wires)。该丝阵列可以包括例如为杆状结构的各个丝。

[0114] 作为元件200的孔阵列的替代,可以不对孔进行排序,并且孔可以不具有均匀的分布。在一些示例中,没有关于孔的长程有序性。在一些情况下,孔可以在随机的方向上彼此交叉。孔可以包括交叉孔,诸如在各个方向上从孔凸出的次生孔。次生孔可以具有附加的次生孔。孔可以具有各种大小,并且可以对准不同方向,所述方向可以是随机的,而非均匀的。

[0115] 图5是根据本公开内容实施方式的热电元件500的示意透视俯视图。图6是热电元件500的示意透视俯视图。热电元件500可随本文提供的设备、系统和方法一起使用。元件500包括具有单个丝(individual wires)501a的丝阵列501。在一些实施方式中,所述丝具有约1nm至500nm,或5nm至100nm,或10nm至30nm的宽度(或者直径,如果是圆形的话) (“d”)。丝可以具有从约几纳米以下而多至微米、毫米以上的长度 (“L”)。在一些实施方式中,丝具有约0.5微米至1厘米,或1微米至500毫米,或10微米至1毫米的长度。

[0116] 在一些实施方式中,丝501a基本上是单分散的。单分散丝可以具有基本上相同的大小、形状和/或分布(例如,截面分布)。在其他实施方式中,丝501a分布于各种大小的丝的结构域中,从而丝501a不一定是单分散的。例如,丝501a可以是多分散的。多分散丝可以具有彼此偏离至少约0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%、20%、30%、40%或50%的形状、大小和/或定向。

[0117] 在一些实施方式中,丝阵列501中的丝501a具有约为1nm至500nm,或5nm至100nm,或10nm至30nm的中心至中心间距。在一些情况下,中心至中心间距是相同的,对于单分散丝501有可能如此。在其他情况下,对于具有各种直径和/或布置的成组的丝而言,中心至中心间距可能是不同的。

[0118] 在一些实施方式中,丝501a由诸如半导体材料等固态材料所形成,举例而言,所述半导体材料诸如为硅、锗、砷化镓、砷化铝镓、硅化物合金、硅锗合金、碲化铋、碲化铅、氧化物(例如, SiO_x ,其中‘x’为大于零的数)、氮化镓以及含碲银锗锑(TAGS)的合金。丝501a可以由本文公开的其他材料形成。可以用n型掺杂物或p型掺杂物对丝501a进行掺杂。半导体材料的掺杂浓度可以至少约为 10^{18}cm^{-3} 、 10^{19}cm^{-3} 、 10^{20}cm^{-3} 或 10^{21}cm^{-3} 。在一些示例中,掺杂浓度约为从 10^{18} 至 10^{21}cm^{-3} 或 10^{19} 至 10^{20}cm^{-3} 。可以选择半导体材料的掺杂浓度以提供适合于用作热电元件的电阻率。半导体材料的电阻率可以至少约为0.001ohm-cm、0.01ohm-cm或0.1ohm-cm,并且在一些情况下为约小于或等于1ohm-cm、0.5ohm-cm或0.1ohm-cm。在一些示例中,半导体材料的电阻率约为0.001ohm-cm至1ohm-cm、0.001ohm-cm至0.5ohm-cm或0.001ohm-cm至0.1ohm-cm。

[0119] 在一些实施方式中,丝501a在元件500的第一端502和第二端503处附接于半导体衬底。半导体衬底可以具有单个丝501a的n型或p型掺杂配置。在其他实施方式中,位于第一

端502和第二端503处的丝501a不附接至半导体衬底,而可以附接至电极。举例而言,第一电极(未示出)可以与第一端502电接触,并且第二电极可以与第二端503电接触。

[0120] 参考图6,可以用真空或者各种材料来填充丝501a之间的空间504。在一些实施方式中,丝由电绝缘材料彼此横向分离,所述电绝缘材料诸如为例如使用汽相沉积(诸如化学汽相沉积或原子层沉积)而沉积的二氧化硅、二氧化锗、氧化镓砷、旋涂玻璃以及其他绝缘体。在其他实施方式中,丝通过真空或气体而彼此横向分离,所述气体诸如为He、Ne、Ar、N²、H²、CO²、O²或者其组合。

[0121] 丝阵列501可以具有至少约为1.5:1或2:1或5:1或10:1或20:1或50:1或100:1或1000:1或5,000:1或10,000:1或100,000:1或1,000,000:1或10,000,000:1或100,000,000:1或者更大的长宽比(元件500的长度除以单个丝501a的宽度)。在一些情况下,元件500的长度和单个丝501a的长度基本上相同。

[0122] 本文提供的热电元件可合并在于冷却和/或加热以及在一些情况下用于发电的热电设备中。在一些示例中,设备100可以用作发电设备。在一个示例中,设备100用于通过提供跨设备100的电极和热电元件的温度梯度来进行发电。

[0123] 作为元件500的丝阵列的替代,可以不对丝进行排序,并且丝可以不具有均匀的分布。在一些示例中,没有关于丝的长程有序性。在一些情况下,丝可以在随机的方向上彼此交叉。丝可以具有各种大小,并且可以对准不同的方向,所述方向可以是随机的,而非均匀的。

[0124] 图7示出了根据本公开内容实施方式,具有n型元件701和p型元件702的热电设备700。n型元件701和p型元件702各自包括丝(诸如纳米丝)的阵列。丝阵列可以包括多个丝。n型元件701包括n型(或n型掺杂的)丝并且p型元件702包括p型丝。所述丝可以是纳米丝或其他杆状结构。

[0125] 利用电极703和电极704将相邻的n型元件701和p型元件702在它们的末端彼此电连接。设备700包括位于元件701和元件702的相对末端的第一导热、电绝缘层705和第二导热、电绝缘层706。

[0126] 设备700包括与电极703和电极704电连通的端子707和端子708。跨端子707和端子708施加电势会在n型元件701和p型元件702中分别产生电子和空穴的流动,而这产生跨元件701和元件702的温度梯度。第一导热、电绝缘层705是设备700的冷端;第二导热、电绝缘层706是设备700的热端。冷端比热端更冷些(即,具有更低的操作温度)。

[0127] 图8示出了根据本公开内容实施方式,具有n型元件801和p型元件802的热电设备800。n型元件801和p型元件802分别形成于n型半导体衬底和p型半导体衬底中。每个衬底可以包括孔(诸如纳米孔)的阵列。孔阵列可以包括多个孔。各个孔可跨越n型元件或p型元件的长度。所述孔可以是单分散的,在该情况下孔的尺寸和中心至中心间距可以是基本上恒定的。在一些情况下,孔阵列包括具有可能不同的中心至中心间距和孔尺寸(例如,宽度或直径)的孔。在这样的情况下,孔可以不是单分散的。

[0128] 通过电极803和电极804将选定的n型元件801和p型元件802彼此电连接。设备800包括位于元件801和元件802的相对末端的第一导热、电绝缘层(“第一层”)805和第二导热、电绝缘层(“第二层”)806。

[0129] 设备800包括与电极803和电极804电连通的端子807和端子808。跨端子807和端子

808施加电势会在n型元件801和p型元件802中分别产生电子和空穴的流动,而这产生跨元件801和元件802的温度梯度。第一导热、电绝缘层805是设备800的冷端;第二导热、电绝缘层806是设备800的热端。冷端比热端更冷些(即,具有更低的操作温度)。

[0130] 热电设备800具有从第二导热、电绝缘层806到第一导热、电绝缘层805的温度梯度。在一些情况下,孔被安设成平行于从第一层805向第二层806定向的向量。在其他情况下,孔被安设为相对于该向量成大于 0° 的角度。举例而言,孔可以被安设为相对于所述向量成至少约 1° 、 10° 、 20° 、 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 或 90° 的角度。

[0131] 图9示出了具有n型元件901和p型元件902的热电设备900,其中所述元件具有形成于所述n型元件和p型元件的衬底中的孔。所述孔定向成垂直于与设备900的电极903和电极904正交的向量("V")。

[0132] 本文提供的热电元件的丝或孔可形成于衬底中,并且定向成基本上反向平行于诸如电极等支撑结构。在一些示例中,丝或孔定向成相对于支撑结构成大于 0° 或 10° 或 20° 或 30° 或 40° 或 50° 或 60° 或 70° 或 80° 或 85° 的角度。在一个示例中,丝或孔定向成相对于支撑结构成约 90° 的角度。所述电极可以是热电设备的电极。在一些情况下,丝或孔可以定向成基本上平行于该电极。

[0133] 作为图7-图9的设备的替代,热电设备可以具有带有孔阵列或丝阵列的热电元件,所述孔阵列或丝阵列具有可以具有不同大小和/或分布的单个孔或丝。可以不对孔阵列或丝阵列进行排序,并且其可以不具有均匀的分布。在一些示例中,关于所述孔或丝没有长程有序性。在一些情况下,孔或丝可以在随机的方向上彼此交叉。孔或丝可以包括交叉的孔或丝,诸如从其他孔或丝的各个方向凸出的次生孔或丝。孔或丝可以具有各种大小,并且可以对准不同的方向,所述方向可以是随机的,而非均匀的。作为另一替代,热电设备可以包括具有有序的孔阵列或丝阵列的至少一个热电元件(p或n型),以及具有无序的孔阵列或丝阵列的至少一个热电元件(p或n型)。无序的孔阵列或丝阵列可以包括未排序并且不具有均匀分布的孔或丝。

[0134] 本公开内容的孔或丝可以具有适合于优化的热电设备性能的表面粗糙度。在一些情况下,孔或丝的均方根粗糙度约为 0.1nm 至 50nm 或者 1nm 至 20nm 或者 1nm 至 10nm 。粗糙度可通过透射电子显微术(TEM)或者诸如原子力显微术(AFM)或扫描隧道显微术(STM)等其他表面分析技术来确定。表面粗糙度可以用表面波纹(surface corrugation)来表征。

[0135] 用于形成热电元件的方法

[0136] 本公开内容提供了用于形成热电元件的各种方法。热电元件可以采用电化学蚀刻来形成。在一些情况下,热电元件(在一些情况下不使用催化剂)通过阴极或阳极蚀刻来形成。热电元件可以在不采用金属催化的情况下形成。可以在未提供欲蚀刻的衬底表面上的金属涂层的情况下而形成热电元件。这也可以使用纯粹电化学阳极蚀刻和合适的蚀刻溶液及电解质来进行。作为替代,可以利用在合适的蚀刻溶液和电解质中的金属催化电化学蚀刻来形成热电元件,例如在提交于2012年7月17日的PCT/US2012/047021、提交于2013年1月17日的PCT/US2013/021900、提交于2013年8月16日的PCT/US2013/055462、提交于2013年10月29日的PCT/US2013/067346中所描述的,上述申请的全部内容通过引用并入于此。

[0137] 本文认识到不使用催化剂形成热电元件的各种益处。在一个示例中,非金属催化的蚀刻可排除对金属(或金属的)催化剂的需求,这可以提供更少的处理步骤,包括用于在

蚀刻之后从热电元件除去金属催化剂的净化步骤。这还可以提供降低的制造成本,这是因为金属催化剂可能会很昂贵。金属催化剂可以包括稀有金属材料 and/或贵金属材料(例如,金、银、铂或钯),因此,省去使用金属催化剂可有利地降低形成热电元件的成本。此外,非催化工艺可能是更加可重复及可控制的。在一些情况下,本文描述的非催化工艺可从热电元件的相对小的生产规模放大成热电元件的相对较大的生产规模。

[0138] 本公开内容提供了用于形成在诸如消费者应用和工业应用等各种应用中使用的热电材料的方法。在一些示例中,热电材料用于消费者电子设备(例如,智能手表、便携式电子设备和健康/健身追踪设备)。再例如,本公开内容的热电材料可以在诸如具有热损失的位置等工业环境中使用,热量可以被捕获并用来产生功率。

[0139] 本公开内容提供了用于形成柔性或基本上柔性的热电材料的方法。柔性材料可以是这样的材料,该材料相对于测量平面弯曲成至少约为 1° 、 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 、 90° 、 100° 、 120° 、 130° 、 140° 、 150° 、 160° 、 170° 或 180° 的角度,而不发生塑性变形或断裂。柔性材料可以在该柔性材料的给定区域上施加的力(即压力)的作用下弯曲。例如,可以通过三点测试(例如,英斯特朗(instron)扩展)或拉伸测试来测量塑性变形。作为替代或另外,柔性材料可以是这样的材料,该材料在通过三点测试(例如,英斯特朗扩展)或拉伸测试所测量的约小于或等于20%、15%、10%、5%、1%或0.1%的塑性变形的情况下相对于测量平面弯曲成至少约 1° 、 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 、 90° 、 100° 、 120° 、 130° 、 140° 、 150° 、 160° 、 170° 或 180° 的角度。柔性材料可以是基本上柔韧的材料。柔性材料可以是能够与表面共形的材料或模制至表面的材料。这样的材料可以用于各种环境,如消费者和工业环境。可以将根据本文的方法所形成的热电元件形成各种形状和配置。例如,根据用户需要,可以改变此类形状以与给定物体共形。热电元件可以具有第一形状,并且在形成为一种形状或配置之后,所述热电元件能够具有第二形状。热电元件可以从第二形状变形到初始形状。

[0140] 在本公开内容的一个方面,使用阳极蚀刻来形成热电设备(或材料)。可以在电化学蚀刻单元中进行阳极蚀刻,所述电化学蚀刻单元提供了与正在被蚀刻的衬底的电连接、用于保持与该衬底相接触的蚀刻溶液或电解质的一个或多个储器以及对蚀刻过程的分析测量或监视的途径。蚀刻溶液和/或电解质可以包括水溶液。蚀刻(或蚀刻的)溶液和/或电解质可以是碱性、中性或酸性溶液。蚀刻溶液的示例包括酸,诸如氢氟酸(HF)、盐酸(HCl)、氢溴酸(HBr)、氢碘酸(HI)或其组合。蚀刻溶液和/或电解质可以是一种导电溶液。在一个示例中,蚀刻单元包括含有包含电解质的溶液的顶部储器。顶部储器可以位于待蚀刻的衬底附近(例如,在其顶部上)。待蚀刻的衬底可以基本上不含一种或多种金属材料,所述金属材料可以是催化材料。待蚀刻的衬底可以不含金属涂层。在一些示例中,如通过X射线光电子能谱法(XPS)测得,待蚀刻的衬底具有约小于25%、20%、15%、10%、5%、1%、0.1%、0.01%、0.001%、0.0001%、0.00001%或0.000001%的金属含量(例如,在衬底的表面上)。

[0141] 蚀刻溶液可以包括酸(例如, HF)或一定浓度(以重量百分比)的酸,所述浓度为约小于或等于70%、60%、50%、40%、30%、20%或10%(按重量计),在一些情况下为约大于或等于1%、10%、20%或30%。在一些示例中,浓度(按重量计)约为1%至60%或10%至50%或20%至45%。蚀刻溶液的平衡可以包括溶剂(例如,水)和诸如醇、羧酸、酮和/或醛等添加剂。在一些示例中,添加剂是诸如甲醇、乙醇、异丙醇或其组合等醇。在形成具有适合用

于本公开内容的热电元件的性质的纳米结构(例如,孔)时,添加剂可以使得能够利用较低的电流密度,所述性质诸如为具有无序图案的孔的基本上均匀的分布。在形成具有适合用于本公开内容的热电元件的性质的纳米结构(例如,孔)时,添加剂可以使得能够利用较低的电流密度,所述性质诸如为对两个或多个孔之间的间距的更强的控制。在形成具有适合用于本公开内容的热电元件的性质的纳米结构(例如,孔)时,添加剂可以使得能够利用较低的电流密度,所述性质诸如为两个或多个孔之间的间距至多约5nm。在形成具有适合用于本公开内容的热电元件的性质的纳米结构(例如,孔)时,添加剂可以使得能够利用较低的电流密度,所述性质诸如为两个或多个孔之间的间距至多约20nm。在形成具有适合用于本公开内容的热电元件的性质的纳米结构(例如,孔)时,添加剂可以使得能够利用较低的电流密度,所述性质诸如为两个或多个孔之间的间距至多约100nm。

[0142] 可以利用边缘或背面接触器将电流提供到衬底,和/或经过所述衬底、经过溶液/电解质并进入对电极中。对电极(counter electrode)可以与顶部储器电连通,在一些情况下位于该顶部储器中。在一些情况下,对电极邻近衬底的顶面或与其相接触。蚀刻单元的本体可以由对蚀刻溶液或电解质呈惰性的材料(例如,PTFE、PFA、聚丙烯、HDPE)制造。边缘或背面接触器可以包括衬底上的金属接触器,或者其可以是利用适合的电解质的液体接触器。对电极可以包括由适合的电极材料构造的丝或网。蚀刻单元(etch cell)可以包含机械桨片或超声搅拌器,以维持溶液运动,或者整个单元可以自转、转动或振动。在一些示例中,在蚀刻之前和/或蚀刻期间搅拌溶液可以提供改善的蚀刻均匀性。这可以使得电解质在蚀刻期间能够环流。在另一示例中,该蚀刻单元可以包含具有一种或多种溶液/电解质的一个或多个再循环储器及蚀刻腔室。

[0143] 在一个示例中,将未图案化的衬底装载到反应空间中,该反应空间配备有多达五个或更多个电极连接。电极中的一个电极与衬底背面(工作电极)欧姆接触并且与蚀刻剂电解质相隔离。电极中的一个电极可以与衬底背面(工作电极)欧姆接触,并且可以不与蚀刻剂电解质相接触。另一电极(对电极)可以浸没在电解质中,但不与衬底直接接触,并且用于通过电解质将电流提供给衬底的工作电极。另一电极(参考电极)浸在电解质中并且(在一些情况下使用玻璃料)与工作电极和对电极都隔离,并且用于利用已知的或预定的参考标准来感测蚀刻单元的工作电势。另外两个或更多个电极可以放置在反应空间之外,以便建立外部电场。在一些情况下,至少两个电极——工作电极和对电极——是必需的。

[0144] 能够以许多方式使用反应空间。在一种方法中,可以以通过使阳极电流经由衬底背面穿过合适电解质的两电极配置来使用所述反应空间。例如,电解质可以是含有稀释剂(诸如水)或者含氟化物的试剂(诸如氢氟酸)或者氧化剂(诸如过氧化氢)的液体混合物。电解质可以包含表面活性剂和/或改性剂。可以在阳极化期间使用三电极配置中的对电极来感测工作电势。在存在DC或AC的外部场的情况下,可以利用放置在反应空间外部的电极进行阳极化。

[0145] 在阳极蚀刻过程中,对半导体的电压/电流辅助蚀刻可导致以取决于电势/电流的速率对半导体进行蚀刻。蚀刻速率、蚀刻深度、蚀刻形态、孔隙密度、孔隙结构、内表面积和表面粗糙度可以通过电压/电流、蚀刻溶液/电解质组成和其他添加剂、压力/温度、前/背侧照明以及搅动/搅拌来控制。它们也可以通过半导体的晶体取向、掺杂物类型、电阻率(掺杂浓度)和生长工艺(例如,浮区法或提拉法(czochralski))来控制。半导体的电阻率可以

至少约为0.001ohm-cm、0.01ohm-cm或0.1ohm-cm,并且在一些情况下,约小于或等于1ohm-cm、0.5ohm-cm或0.1ohm-cm。在一些示例中,半导体的电阻率约为0.001ohm-cm至1ohm-cm、0.001ohm-cm至0.5ohm-cm或0.001ohm-cm至0.1ohm-cm。

[0146] 在使用电压/电流控制对半导体衬底进行蚀刻期间,使用下层电极对衬底施加电势或偏压(例如,直流偏压)。这可以导致半导体衬底被蚀刻。作为阳极蚀刻的结果,半导体的热导率可显著下降。在一些示例中,通过采用所施加的偏压,能够控制和调整孔隙度(质量损失),并因此能够控制热性质和电性质。在其他示例中,可以通过采用特定的蚀刻溶液/电解液组成和/或添加剂来控制孔隙度。在又一些其他示例中,可以通过采用任何数目的已列明变量来控制孔隙度。

[0147] 在一些情况下,半导体衬底是非图案化的,并且在一些情况下,其是图案化的。在非图案化的蚀刻中,直接在单元中对衬底进行蚀刻。在图案化的蚀刻中,可以首先将防止蚀刻的阻挡层放置在半导体上,然后将其在特定位置去除。该层能够以任何适合的方式来形成(例如,化学气相沉积、旋涂或氧化),继而在后续步骤中利用适合的掩模(例如,光刻)将其在期望的位置去除(例如,等离子体蚀刻、反应离子蚀刻或溅射)。或者,可以直接沉积(例如,蘸笔光刻术、喷墨印刷、通过模绘版的喷涂)阻挡层。接着,在阳极蚀刻期间将阻挡层中的图案的复制阴模转移到衬底中。

[0148] 在存在合适的蚀刻溶液/电解质的情况下,可以通过向半导体衬底施加电势(“势”)来进行蚀刻。例如,相对于诸如地面等参考,电势可以至少约为+0.01V、+0.02V、+0.03V、+0.04V、+0.05V、+0.06V、+0.07V、+0.08V、+0.09V、+0.1V、+0.2V、+0.3V、+0.4V、+0.5V、+0.6V、+0.7V、+0.8V、+0.9V、+1.0V、+2.0V、+3.0V、+4.0V、+5.0V、+10V、+20V、+30V、+40V或+50V。在一些示例中,相对于参考,电势约为+0.01V至+20V、+0.1V至+10V或+0.5V至+5V。在一些示例中,电势的范围可以约为+0.01V至+0.05V、+0.06V至+0.1V、+0.2V至+0.5V、+0.6V至+1.0V、+2.0V至+5.0V、+10V至+20V、+20V至+30V、+30V至+40V或+40V至+50V。在一些示例中,电势约为+0.5V至+5V或+1V至+5V。

[0149] 在一些存在合适的蚀刻溶液/电解质的情况下,可以通过向半导体衬底施加电气流(“电流”)或者产生通过其的电流来进行蚀刻。电流可以在向衬底施加电势时被施加到该衬底。例如,电流的电流密度可以至少约为+0.01毫安每平方厘米(mA/cm^2)、+0.1 mA/cm^2 、+0.2 mA/cm^2 、+0.3 mA/cm^2 、+0.4 mA/cm^2 、+0.5 mA/cm^2 、+0.6 mA/cm^2 、+0.7 mA/cm^2 、+0.8 mA/cm^2 、+0.9 mA/cm^2 、+1.0 mA/cm^2 、+2.0 mA/cm^2 、+3.0 mA/cm^2 、+4.0 mA/cm^2 、+5.0 mA/cm^2 、+6.0 mA/cm^2 、+7.0 mA/cm^2 、+8.0 mA/cm^2 、+9.0 mA/cm^2 、+10 mA/cm^2 、+20 mA/cm^2 、+30 mA/cm^2 、+40 mA/cm^2 、+50 mA/cm^2 、+60 mA/cm^2 、+70 mA/cm^2 、+80 mA/cm^2 、+90 mA/cm^2 、+100 mA/cm^2 、+200 mA/cm^2 、+300 mA/cm^2 、+400 mA/cm^2 、+500 mA/cm^2 、+600 mA/cm^2 、+700 mA/cm^2 、+800 mA/cm^2 、+900 mA/cm^2 或+1000 mA/cm^2 。在一些示例中,电流密度的范围约为0.01 mA/cm^2 至20 mA/cm^2 、0.05 mA/cm^2 至10 mA/cm^2 或0.01 mA/cm^2 至5 mA/cm^2 。在一些示例中,电流密度的范围约为+0.1 mA/cm^2 至+0.5 mA/cm^2 、+0.6至+1.0 mA/cm^2 、+1.0 mA/cm^2 至+5.0 mA/cm^2 、+5.0 mA/cm^2 至+10 mA/cm^2 、+10 mA/cm^2 至+20 mA/cm^2 、+20 mA/cm^2 至+30 mA/cm^2 、+30 mA/cm^2 至+40 mA/cm^2 、+40 mA/cm^2 至+50 mA/cm^2 、+50 mA/cm^2 至+60 mA/cm^2 、+60 mA/cm^2 至+70 mA/cm^2 、+70 mA/cm^2 至+80 mA/cm^2 、+80 mA/cm^2 至+90 mA/cm^2 、+90 mA/cm^2 至+100 mA/cm^2 、+10 mA/cm^2 至+200 mA/cm^2 、+20 mA/cm^2 至+300 mA/cm^2 、+300 mA/cm^2 至+400 mA/cm^2 、+40 mA/cm^2 至+500 mA/cm^2 、+500 mA/cm^2 至+600 mA/cm^2 、+600 mA/cm^2 至+700 mA/cm^2 、+700 $\text{mA}/$

cm^2 至 $+800\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $+800\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $+900\text{mA}/\text{cm}^2$ 或 $+900\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $+1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在一些示例中,电流密度约为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 或 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 。可以利用本文提供的电势,诸如约为 $+0.5\text{V}$ 至 $+5\text{V}$ 或 $+1\text{V}$ 至 $+5\text{V}$ 的电势,来实现这样的电流密度。

[0150] 举例而言,可以使用电压表来测量电势(或电压)。电压表可以与衬底并联。例如,电压表可以测量衬底的两面之间的电势或溶液中的工作电极与对电极之间的电势。电流密度可以用电流表来测量。电流表可以与电源及衬底串联。例如,电流表可以耦合至衬底的背面。

[0151] 可以以经选定的蚀刻时间形成本公开内容的热电元件,选择所述蚀刻时间以提供纳米结构(例如,孔或丝)阵列。蚀刻时间的范围可以为1秒至2天、1分钟至1天、1分钟至12小时、10分钟至6小时或30分钟至3小时。在一些示例中,蚀刻时间为30分钟至6小时或1小时至6小时。在一些情况下,蚀刻时间可以至少约为1秒、10秒、30秒、1分钟、2分钟、3分钟、4分钟、5分钟、10分钟、30分钟、1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、12小时或1天。这样的蚀刻时间可以与本公开内容的所施加电压和/或电流组合使用。

[0152] 在一些情况下,可以在蚀刻期间改变施加至半导体衬底的偏压,从而调节半导体衬底的蚀刻速率、蚀刻深度、蚀刻形态、孔隙密度、孔隙结构、内表面面积和表面粗糙度,包括在半导体衬底中进行纳米结构化的密度及位置。在另一种情况下,可以在蚀刻期间改变蚀刻溶液/电解质组成和/或添加剂。在又一些情况下,可以改变压力/温度或者照明或者搅动/搅拌。或者,可以同时改变这些变量中的不止一个变量,以获得所需的蚀刻特性。

[0153] 在对衬底进行蚀刻的期间,电势可以是恒定的、变化的或脉冲的。在一个示例中,在蚀刻时段期间电势是恒定的。在另一示例中,在蚀刻时段期间电势为脉冲打开的和脉冲关闭的,或者从正到负。在另一示例中,电势在蚀刻时段期间是变化的,诸如从第一值逐渐变化到第二值,该第二值可以小于或大于该第一值。电势继而可以从第二值变化至第一值,依此类推。在又一示例中,偏压/电流可以按照正弦/三角/任意波形振荡。在一些情况下,偏压/电流可以是至少约为 1Hz 、 10Hz 、 1000Hz 、 5000Hz 、 10000Hz 、 50000Hz 或 100000Hz 的频率的脉冲。

[0154] 偏压和/或电流可以是DC或AC或者AC与DC的组合。对具有DC偏置的AC偏压和/或电流的使用可以提供利用DC偏压/电流控制蚀刻速率及利用AC偏置/电流控制离子。AC偏压/电流能够以周期性或非周期性的方式,交替地加强和延缓蚀刻速率,或者增大/减小孔隙度/表面粗糙度,或者改变形态和结构。AC偏压/电流的幅度和频率可以用于调节蚀刻速率、蚀刻深度、蚀刻形态、孔隙密度、孔隙结构、内表面面积和表面粗糙度。

[0155] 在一些情况下,在蚀刻期间向半导体衬底施加电势可以提供给定的蚀刻速率。在一些示例中,在 25°C 下,可以以至少约为 $0.1\text{nm}/\text{s}$ 、 $0.5\text{nm}/\text{s}$ 、 $1\text{nm}/\text{s}$ 、 $2\text{nm}/\text{s}$ 、 $3\text{nm}/\text{s}$ 、 $4\text{nm}/\text{s}$ 、 $5\text{nm}/\text{s}$ 、 $6\text{nm}/\text{s}$ 、 $7\text{nm}/\text{s}$ 、 $8\text{nm}/\text{s}$ 、 $9\text{nm}/\text{s}$ 、 $10\text{nm}/\text{s}$ 、 $20\text{nm}/\text{s}$ 、 $30\text{nm}/\text{s}$ 、 $40\text{nm}/\text{s}$ 、 $50\text{nm}/\text{s}$ 、 $60\text{nm}/\text{s}$ 、 $70\text{nm}/\text{s}$ 、 $80\text{nm}/\text{s}$ 、 $90\text{nm}/\text{s}$ 、 $100\text{nm}/\text{s}$ 、 $200\text{nm}/\text{s}$ 、 $300\text{nm}/\text{s}$ 、 $400\text{nm}/\text{s}$ 、 $500\text{nm}/\text{s}$ 、 $600\text{nm}/\text{s}$ 、 $700\text{nm}/\text{s}$ 、 $800\text{nm}/\text{s}$ 、 $900\text{nm}/\text{s}$ 、 $1000\text{nm}/\text{s}$ 或 $10,000\text{nm}/\text{s}$ 的速率对衬底进行蚀刻。在其他情况下,蚀刻速率可以随压力/温度的改变、溶液/电解质组成和/或添加剂的改变、照明的改变、搅动/搅拌的改变而增加/减小。

[0156] 在使用施加的电势或电流密度进行蚀刻期间的半导体衬底的孔隙度可以提供具有这样的孔隙度(质量损失)的衬底:所述衬底可以提供适合于各种应用的热电元件。在一

些示例中,孔隙度至少约为0.01%、0.1%、1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%或60%。孔隙度可以约为0.01%至99.99%、0.1%至60%或1%至50%。

[0157] 衬底可以具有经选定以产生适合于各种应用的热电元件的厚度。该厚度可以至少约为100纳米(nm)、500nm、1微米(百万分之一米)、5微米、10微米、100微米、500微米、1毫米(mm)、或10mm。在一些示例中,厚度约为500nm至1mm、1微米至0.5mm或10微米至0.5mm。

[0158] 蚀刻可以穿过衬底的整个厚度进行到完成,或者其可以在任何深度停止。完整的蚀刻产生无下层未蚀刻衬底的自支撑纳米结构化材料。不完整的蚀刻产生位于下层未蚀刻衬底上的纳米结构化材料层。纳米结构化层的厚度可以至少约为10纳米(nm)、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1微米(μm)、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、20 μm 、30 μm 、40 μm 、50 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 、100 μm 、200 μm 、300 μm 、400 μm 、500 μm 、600 μm 、700 μm 、800 μm 、900 μm 、1毫米(mm)、2毫米(mm)、3毫米(mm)、4毫米(mm)、5毫米(mm)、6毫米(mm)、7毫米(mm)、8毫米(mm)、9毫米(mm)、10毫米(mm)或更多。

[0159] 纳米结构化层可以留在衬底上,或者它能够以多种方式从衬底分离。该层可以从衬底机械分离(例如,使用金刚石锯、刻划和砍切、激光切割和剥离)。或者,该层可以在该层的底部通过在蚀刻前部造成电抛光状况而从衬底分离。这些状况可以通过压力的改变、温度的改变、溶液组成的改变、电解质组成的改变、使用添加剂、照明、搅拌和/或搅动来实现,或者通过等待足够的持续时间(例如,不止约1天)来实现。在一些情况下,可能需要部分或不完整的分离,使得该层仍稍微附接于衬底。这可以通过在正常的蚀刻状况与电抛光之间进行变化来实现。可以继而在后续步骤实现完全分离。

[0160] 在蚀刻之后,可以对材料进行化学改性以产生功能上的活性或惰性表面。例如,可以对材料进行改性以产生化学惰性的表面或电子惰性的表面或生物惰性的表面或热稳定的表面,或者上述的组合。这可以使用各种方法来完成,所述方法例如为热氧化、热硅烷化、热碳化、氢化硅烷化、格氏(Grignard)试剂或电接枝。在一些情况下,上文方法中的一种或多种可以用于获得具有所需性质或以其他方式预定的性质组合的表面。

[0161] 在改性之后,所述材料中的空隙也可以利用填充材料来完全或部分地充满。例如,填充材料可以是导电的或隔热的或机械加固的,或者上述的组合。合适的填充材料可以包括下列各项中的一个或多个:绝缘体、半导体、半金属、金属、聚合物、气体或真空。可以使用多种方法来完成填充,例如,原子层沉积、化学汽相沉积、根据化学浴或聚合浴的沉积、电化学沉积、滴铸涂布(drop casting)或旋涂或沉浸,随后进行溶剂化填充材料的蒸发。在一些情况下,上文方法中的一种或多种方法可以用于获得具有所需的性质组合的填充材料。

[0162] 在填充之后,所述材料还可以用盖封材料来密封。例如,盖封材料可以是不可透气的或不可透液体的或者是这两者。适宜填充材料可以包括下列各项中的一个或多个:绝缘体、半导体、半金属、金属或聚合物。可以使用多种方法来完成盖封,例如,原子层沉积、化学汽相沉积、根据化学浴或聚合浴的沉积、电化学沉积、滴铸涂布或旋涂或沉浸,随后进行溶剂化填充材料的蒸发。在一些情况下,上文方法中的一种或多种可以用于获得具有所需性质或预定的性质组合的盖封材料。

[0163] 在蚀刻之后,该材料可以用适宜的漂洗溶液(例如,水、甲醇、乙醇、异丙醇、甲苯、己烷等)洗涤并干燥(例如,吹风干燥、蒸发干燥、烘箱/炉干燥、真空干燥、临界点干燥或空

气干燥)。可以根据干燥的方式来选择漂洗溶液。

[0164] 在阳极蚀刻之后,可以经由热量和时间的应用,通过对半导体纳米结构(孔隙或孔的形态、密度、结构、内表面面积和表面粗糙度)进行粗糙化或退火,进一步控制或调节半导体的热性质和电性质。在约1秒至1周的时间段内,约50℃至1500℃或100℃至1300℃之间的温度可以用于控制半导体的热性质和电性质。在一些情况下,该时间段至少约为1秒、10秒、30秒、1分钟、2分钟、3分钟、4分钟、5分钟、10分钟、30分钟、1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、12小时或1天。退火可以在真空中进行(例如,在约为 1×10^{-10} 托(Torr)至<760托的压力下进行),或者在存在合适的气体(例如,氢、氦、氩、氙、氪、氮、合成气体、一氧化碳、二氧化碳、氧气、水蒸汽、空气、甲烷、乙烷、丙烷、六氟化硫及其混合物)的情况下进行。该气体可以是惰性气体。可以对部分或完全蚀刻的衬底、未蚀刻衬底上的完全分离的蚀刻层、未蚀刻衬底上的部分分离的蚀刻层或者未蚀刻衬底上的未分离的蚀刻层进行退火。在一些情况下,在对未蚀刻衬底上的层进行退火时,半导体粗糙化能够以使这些层与未蚀刻衬底分离的方式继续进行。这可以便于造成层分离。

[0165] 利用标准沉积技术(例如,丝网印刷、喷墨沉积、涂装、喷射、浸涂、钎焊、金属溅射或金属蒸发),可以将电接触器沉积在纳米结构化材料上或其附近。这些电接触器可以是有/无合适的粘附层(例如,钛、铬、镍或其组合)的金属接触器(例如,金、银、铜、铝、铟、镓、含铅焊料、无铅焊料或其组合)。或者,它们可以是硅化物接触器(例如,硅化钛、硅化钴、硅化镍、硅化钨、硅化铂、硅化钨、硅化钼等)。可以插入屏障层(例如,铂、钨、氮化钨、氮化钛、氮化钼等)以防止硅与接触器之间或者接触层之间或者每一层之间的相互扩散。在其他示例中,它们可以是金属接触器和硅化物接触器两者的组合。可以提供硅化物接触器以减少金属接触器与衬底之间的接触电阻。硅化物的示例包括硅化钨、二硅化钛和硅化镍。后续的退火步骤可以用于形成接触器并改善其性质。例如退火可以提供欧姆接触从而可以减小接触电阻。

[0166] 在已经形成电接触器之后,可以将材料组装成包括p型和n型热电元件(或腿)的热电设备。热电设备可以包括电串联的p型腿和n型腿并且它们是热学上彼此并联的(thermally in parallel)。它们可以在电绝缘且导热的刚性板(例如,氮化铝、氧化铝、碳化硅、氮化硅等)上形成,其中所述腿之间的电连接由金属互连体(interconnect)(例如,铜、铝、金、银等)提供。在另一示例中,可以将热电材料组装在柔性绝缘材料(例如,聚酰亚胺、聚乙烯、聚碳酸酯等)上。经由集成在柔性材料上的金属互连体来提供所述腿之间的电连接。由此得到的热电设备可以是以片、卷或带的形式。可以由片、卷或带切割出期望大小的热电材料,并且组装成设备。

[0167] 本发明所提供的处理条件(例如,施加的电压和电流密度)具有各种意想不到的好处,诸如形成了具有提供了本公开内容的热电元件和设备的取向和配置的纳米结构(例如,孔),本公开内容的热电元件和设备的性质得到提高或者以其他方式得到改善;诸如在25℃下具有ZT约为0.01至3、0.1至2.5、0.5至2.0或0.5至1.5的热电元件。可以提供这样的处理条件以便在衬底中形成阵列纳米结构。纳米结构阵列可以具有无序图案。可以提供这样的处理条件以便形成柔性热电元件或设备。

[0168] 图10示意性地图示了用于制造包括多个热电元件的柔性热电设备的方法。例如,用诸如钛、镍、铬、钨、铝、金、铂、钨或其任何组合等合适的接触材料,来涂覆例如已采用本

文别处所描述的非催化方法(例如,阳极蚀刻)处理的p型或n型硅衬底的两面。继而将衬底加热到至少约250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃或1000℃的温度并且例如使用金刚石刀具、钢丝锯或激光切割机将衬底切割成多个块。

[0169] 接下来,在金属化操作过程中,将被切割衬底的单个块放置在约30厘米(cm)宽的底部带和顶部带上。所述带可以由聚合材料形成,举例而言,所述聚合材料诸如为聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯或者它们与其他聚合物的共聚物、混合物和复合物。

[0170] 接下来,使单个块经受焊料涂覆以形成给定带上的单个块的串联连接。继而通过一个或多个辊子(示出了两个辊子)将带组合。可以在所述桌台周围提供导热性粘合剂以帮助将带之间的单个块密封。

[0171] 根据本文提供的方法所形成的热电元件、设备和系统可以具有各种物理特性。本公开内容的热电设备的性能可能与热电元件的孔和/或丝的性质和特性相关。在一些情况下,对于具有孔或丝的元件,如通过透射电子显微术(TEM)测得,单个孔或丝具有约为0.1nm至50nm或1nm至20nm或1nm至10nm之间的表面粗糙度,可以达到最佳设备性能。在一些情况下,通过X射线光电子能谱法(XPS)测得,热电元件的残余金属含量可以约小于或等于0.000001%、0.00001%、0.0001%、0.001%、0.01%、0.1%、1%、5%、10%、15%、20%或25%。

[0172] 本公开内容的热电元件可以具有适合于优化的热电设备性能的表面粗糙度。在一些情况下,孔或丝的均方根粗糙度约在0.1nm至50nm或1nm至20nm或1nm至10nm之间。粗糙度可通过透射电子显微术(TEM)或诸如原子力显微术(AFM)或扫描隧道显微术(STM)等其他表面分析技术来测量。表面粗糙度可以用表面波纹来表征。

[0173] 热电元件的使用

[0174] 本公开内容的热电元件、设备和系统可以用于各种环境中或者用于各种用途。环境可以包括但不限于健康保健、消费者和工业环境。此类用途包括但不限于具有柔性散热器的柔性热电带、体热供电的可穿戴式电子设备、用于产生功率的废热回收单元(例如,车辆或化工厂中的废热回收单元)。

[0175] 散热器可以帮助集热或散热。散热器可以包括一个或多个散热翅片,所述散热翅片可以被设定大小并且被布置用于提供增加的热传递面积。

[0176] 图11示出了柔性热电设备1101。柔性热电设备1101可以包括串行配置的热电元件1102(例如,参见图1)。在25℃下,柔性热电设备的杨氏模量可以约小于或等于 30×10^6 磅每平方英寸(psi)、 20×10^6 psi、 10×10^6 psi、 5×10^6 psi、 2×10^6 psi、 1×10^6 psi、900,000psi、800,000psi、700,000psi、600,000psi、500,000psi、400,000、300,000、或200,000psi。可以通过热电元件的静态挠度来测量杨氏模量。可以通过拉伸测试来测量杨氏模量。

[0177] 在一些情况下,柔性热电设备可以与散热器及电互连体一起使用。该设备的形状可以是带、膜或片形式。该设备可以是基本上平坦且柔性的,这可以使该设备与表面的接触表面积增加。

[0178] 散热器可以是任何柔性材料,其可以是充分导热的以便提供较低的内部热阻并且足够薄以便柔性地弯曲。在一些情况下,散热器的厚度可以约为0.1毫米(mm)到100mm或1mm至10mm。散热器可以包括本文所提供的、在基质或衬底内的或者与基质或衬底相接触的热

电元件。基质或衬底可以是聚合物箔、弹性体聚合物、陶瓷箔、半导体箔、绝缘体箔、绝缘金属箔或其组合。为了增加呈现给环境以便有效热传递的表面面积,可以将基质或衬底图案化有浅凹、波纹、针状物、翅片或肋。

[0179] 图12示出了散热器(heat sink)1201和相邻于散热器1201的具有热电材料的热电设备1202。该热电材料可以包括本文所公开的热电元件。热电设备1202与配合面1203相邻,所述配合面1203可以用于与物体相匹配,举例而言,所述物体诸如为管或电子设备(例如,计算机处理器)。热电材料可以是柔性的,并且能够与模塑表面的形状共形。散热器1201可以包括附接构件1204,附接构件1204可以使得散热器1201能够固定到物体。

[0180] 带有集成的或独立的热电设备的散热器可以与诸如具有可以提供温度梯度的表面的物体等其他物体一同使用。例如,散热器可以与可以在诸如工业环境等各种环境中采用的管子一起使用。图13示出了带有集成的热电设备和散热器的可焊接管子1301。冷端散热器1302位于管子1301的外部而热端散热器1303位于管子1301的内部。管子1301可以由金属或含金属的材料形成。包含热电材料的热电设备1304安设在管子1301的外部,在该管子与冷端散热器之间。

[0181] 图14A和图14B示出了包裹在物体1402周围的柔性散热器1401,所述物体1402例如可以是携载热或冷流体的管。图14B是图14A的截面侧视图。散热器可以包括在热电设备层1403中的热电元件,所述热电设备层1403可以包括本文所提供的热电元件。物体1402可以具有热表面或冷表面,该热表面或冷表面可以位于热电设备层1403的一侧附近。热电设备层的相对侧可以位于比该表面更热或更冷的环境附近,从而提供温度差。如本文所描述,热电元件可以是电连通的(例如,参见图1)并且与在热电设备层1403端部处的电线1404a和1404b是电连通的。

[0182] 作为替代,散热器可以与热电设备层分离。热电设备层可以以能够包裹在物体周围的带的形式。可以随后将散热器应用到热电设备层。

[0183] 热电设备可以使两端都附接至散热器,或者仅一端附接至散热器,或者两端都不附接至散热器。热电设备可以使两端都涂覆有粘合剂,或者仅一端涂覆有粘合剂,或者两端都未涂覆有粘合剂。粘合剂可以容许热电设备牢固地耦合到物体以及/或者一个或多个散热器。粘合剂可以是充分导热的。

[0184] 散热器衬底或基质可以是任何柔性电绝缘材料,该材料可以足够薄以提供低热阻。示例包括聚合物箔(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺等);弹性体聚合物箔(例如,聚二甲基硅氧烷、聚异戊二烯、天然橡胶等);织物(例如,常规布料、玻璃纤维垫等);陶瓷、半导体或绝缘体箔(例如,玻璃、硅、碳化硅、氮化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼等);绝缘金属箔(例如,阳极化铝或钛、包覆铜或钢等);或者其组合。当使用弹性体材料时,衬底可以既是柔性又是可拉伸的。

[0185] 图15示出了具有集成的散热器的柔性热电带。该带包括柔性散热器1501和相邻于该散热器的热电材料1502。散热器1501包括浅凹的图案,浅凹可以提供改善的表面面积以便热传递。该带可以包括耦合至热电材料1502的电极的电线。电线可以位于带的端部。

[0186] 该带可应用于诸如平面或非平面物体等各种物体。在一个示例中,该带包裹在管周围。该带可以由卷提供,并从该卷应用到物体上。

[0187] 本公开内容的热电元件、设备和系统可以与电互连体一起使用。电互连体可以是

任何柔性导电材料,其可以足够薄以呈现低电阻。示例包括金属及其合金和金属间化合物(例如,铝、钛、镍、铬、镍铬合金、钽、钪、铌、锆、钒、钨、钼、铜、银、铂、金等)、硅化物(例如,硅化钛、硅化镍、硅化铬、硅化钽、硅化钪、硅化锆、硅化钒、硅化钨或硅化铜)、导电陶瓷(例如,氮化钛、氮化钨、氮化钽等)或其组合。热电元件可以由柔性衬底形成,所述柔性衬底诸如为足够薄以呈柔性的材料。此类材料的示例包括碲化铋、碲化铅、半赫斯勒(half-heusler)、方钴矿、硅和锗。在一些示例中,热电元件由纳米结构化半导体(例如,硅)形成,它可以被制作得足够薄以呈柔性。纳米结构半导体的厚度可以约小于或等于100微米(百万分之一米)、10微米、1微米、0.5微米或0.1微米。图16示出了具有与顶部互连体1602和底部互连体1603一起使用的热电元件1601的电子设备。热电元件1601可以位于顶部互连体1602的至少一部分和底互连体1603的至少一部分之间。互连体1602和1603以及热电元件1601可以被安设在衬底1604上。互连体1602和1603可以具有线性图案1605或Z字形图案1606。

[0188] 在一些情况下,根据所使用的组件材料的组合,柔性热电设备可以最佳用在室温、接近室温、或大幅低于室温的温度、或大幅高于室温的温度的条件下。对于用于热电元件的纳米结构化半导体的选择,可以容许在跨越至少约-273℃至高于1000℃的广泛温度范围内有效操作该设备。

[0189] 此外,可以根据额定功率改变互连体图案。例如,假设设备大小固定,如果热电元件以并行线性链连接,则可以使输出电流最大化。再例如,如果热电元件被连接成Z字形图案(参见图16),则输出电流可以减半,并且输出电压加倍。许多互连体图案是可行的。此外,可以使用外部电路或开关来打开/关闭特定互连区段、将互连网络重新布线或者阶梯递增/递减输出电压或电流。

[0190] 在一些实施方式中,本文所提供的热电元件、设备和系统可以用于可穿戴式电子设备中或与其一起使用。此类可穿戴式电子设备可以至少部分地由体热供电。例如,热电设备可以设在衬衫或夹克衬里中,这可以利用用户的身体与外部环境之间的温度差来帮助产生功率。这可以用于直接向电子设备(例如,可穿戴式电子设备或移动设备)提供功率,或者对电子设备的可充电电池进行充电。

[0191] 出于为电子电路供电的目的,可以把热电材料集成在将体热转换成电力的装置中。该装置可与可穿戴式电子设备集成,所述可穿戴式电子设备包括但不限于智能手表、智能眼镜、穿戴式或入耳式媒体播放器、消费者健康监测器(诸如计步器或婴儿监视器)、助听器、医疗设备(诸如心率监测仪、血压计、大脑活动(EEG)监视器、心脏活动(EKG)监视器、脉搏血氧仪、胰岛素监测仪、胰岛素泵、起搏器、可穿戴式除颤器)。该装置可以是用于为电子设备供电的独立装置,所述电子设备诸如为移动电子设备,包括但不限于智能电话(例如,Apple® iPhone)或膝上型计算机。该装置可以集成到衣服或身体附件的电子增强件中,所述衣服或身体附件包括但不限于智能服装、智能珠宝(例如,手链、手镯、戒指、耳环、饰纽、项链、腕带或脚镯)。该装置可以用作电功率的唯一来源,产生至少约为1μW、10μW、100μW、1mW、10mW、20mW、30mW、40mW、50mW、100mW或1W的功率,在一些情况下为1μW至10mW。它也可以由另一来源(例如,电池、电容器、超级电容器、光伏板、动能,或者可从墙壁充电的另一来源)增强或支持。

[0192] 在一个示例中,该装置包括集热器、排热器和夹设在它们之间的热电设备,以便插设于热量流动的主路径中。在另一示例中,该装置可以与功率管理电路(例如,升压变压器、

直流 (DC) 到DC转换器、涓流充电电路等)或储能装置(电池、电容器、超级电容器等)集成。在又一示例中,该装置可以与传感器、数据储存器、通信和/或显示电路以及微处理器系统进一步集成。

[0193] 集热器可以从用户身体吸收热量并且将热量向热电设备输送。它可以采取适合于其目的的任何形式,并且可以充分地导热以从身体吸收热量并且向热电设备输送热量。在一些情况下,集热器是平板、盘、环或圆环。集热器可以由导热性的金属、陶瓷或塑料形成。在一个示例中,集热器是金属带。在另一示例中,集热器可以与热管集成。集热器可以通过物理插入、松紧夹持器、摩擦力或粘合剂而保持在身体上。

[0194] 在一些情况下,排热器可以从热电设备中除去热量并且向环境排热。排热器可以具有任何形状、形式或配置,举例而言,诸如平板、板、环或圆环。排热器可以是充分导热的,从而将热量从热电设备中去除并将其排至环境中。在一些情况下,排热器由导热性的金属、陶瓷或塑料形成。在一个示例中,排热器是金属散热器。在另一示例中,排热器可与热管集成。

[0195] 热电设备可以将热量转换成电力,并且可以是刚性的、半刚性的或柔性的。在一些情况下,柔性热电设备的使用可以简化该装置的制造和装配。在一个示例中,其可为一层或多层柔性的热电设备,并且利用导热粘合剂、机械预成型夹持器或机械夹持器而附接于集热器与排热器之间。

[0196] 在一些情况下,该装置可以采取手镯或戒指的形式。在另一实现方式中,该装置可以采取眼镜架的形式。在又一实现方式中,该装置可以采取使用粘合剂或附接带而施加至人的胸部、背部或躯干的贴片的形式。在又一实现方式中,该装置可以采取可植入的膜、盘或板的形式。该装置可以利用热电设备提供输出功率,在电压至少约为1mV、2mV、3mV、4mV、5mV、10mV、20mV、30mV、40mV、50mV、100mV、200mV、300mV、400mV、500mV、1V、2V、3V、4V、5V或10V,在一些情况下为10mV-10V的情况下,所述输出功率至少约为1微瓦(μ W)、10 μ W、100 μ W、1mW、10毫瓦(mW)、20mW、30mW、40mW、50mW、100mW或1瓦(W),在一些情况下为1 μ W至10mW。在一些情况下,可以使用DC-DC转换器和相关联的功率管理电路将较低的电压转换成至少约为1V、2V、2.1V、2.2V、2.3V、2.35V、2.4V、2.45V、2.5V、3V、3.1V、3.2V、3.3V、3.4V、3.5V、3.6V、3.7V、3.8V、3.9V、4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V或5.0V,并且使用该较低的电压直接对电路供电或者为诸如电池等储能单元涓流充电。诸如电池等辅助电源也可以包括在该装置中,从而在身体接触间断时、功率输出减少时或功率消耗增加时提供备用功率。该装置还可以包含一组传感器、显示器和通信电路以及微处理器,用于测量、储存和显示信息。

[0197] 图17A-图17D示出了婴儿监视器的各个视图。婴儿监视器可以至少部分地由诸如婴儿体热等体热供电。婴儿监测器包括与集热器和排热器集成的带或皮带1701以及带扣或系紧部件1702、具有热电材料的热电设备、功率管理电子器件和储能装置、传感器、通信接口(例如,用于与另一电子设备的无线通信)和计算机处理器。

[0198] 图18A-18D示出了体热供电的起搏器系统的各个视图。该系统包括起搏器1801、包括本公开内容的热电设备的可植入式热电模块1802以及电源线1803。例如,热电模块1802可以为膜、盘或板的形式。

[0199] 图19A和图19B示意性地图示了可以由用户穿戴和体热供电的电子设备(例如,为珠宝)。该设备包括具有可以彼此电连通的传感器显示器、通信接口和计算机处理器的控制

模块1902。设备1901还包括排热器1903、具有热电材料的热电设备1904、集热器1905和具有功率管理电子器件和储能系统的电源模块1906。储能系统可以是电池,诸如可再充电电池。热电设备1904可以与控制模块1902电连通。至控制模块1902的功率可以至少部分地由热电设备1904提供,热电设备1904直接向控制模块1902提供功率,或者在一些情况下,用于向电源模块1906中的储能系统充电。图19B示出了安设于用户的手1907周围的设备1901。

[0200] 图20示出了眼镜2001,眼镜2001可以被配置成靠至少部分地由体热所产生的功率进行操作。眼镜2001包括控制模块2002,控制模块2002包括可以彼此电连通的传感器、通信接口和计算机处理器。眼镜2001进一步包括排热器2003、热电设备2004、集热器2005和具有功率管理电子器件和储能系统的电源模块2006。热电设备2004可以与控制模块2002电连通。至控制模块2002的功率可以至少部分地由热电设备2004提供,热电设备2004直接向控制模块2002提供功率,或者在一些情况下,用于向电源模块2006中的储能系统充电,该储能系统可以继而为控制模块2002提供功率。

[0201] 控制模块2002可被配置用于向用户呈现内容,诸如呈现在眼镜2001的镜片2007中的至少一个镜片上。内容可以包括诸如文本消息与电子邮件、地理导航信息、网络内容(例如,来自万维网的内容)和文档(例如,文本文档)等电子通信。

[0202] 图21A和图21B示出了医疗设备2101,医疗设备2101可被配置成靠部分地由体热所产生的功率进行操作。如本文别处所描述,医疗设备2101包括控制模块和电源模块。医疗设备2101进一步包括在一个表面上的排热器2102和在相对表面上的集热器2103以及具有在排热器与集热器之间的热电材料的热电设备2104。热电设备2104可以与控制模块及电源模块电连通。图21B示出了邻近用户的身体2105而安设的医疗设备2101。

[0203] 在一些情况下,在使用具有热电设备的设备期间,来自物体(例如,用户的身体)的热量产生了从集热器至排热器的温度梯度(高温到低温)。集热器收集热量而排热器排出热量。利用集热器与排热器之间的热电设备,该温度梯度可以用于产生功率。

[0204] 本文所提供的热电元件、设备和系统可以用于车辆的废热回收,诸如用于利用热电材料将车辆的废热转换为电力(或电功率)的装置中。该装置可以与机动车常见的组件集成,所述组件包括但不限于发动机组、换热器、散热体、催化转换器、消声器、排气管和车辆的驾驶室中的诸如加热和/或空调单元等各种组件或者工业设施常见的组件,所述工业设施常见的组件包括但不限于涡轮机组、发动机组、换热器、散热体、反应腔室、烟道和排气组件。该装置可以用作车辆或车辆的电组件(例如,无线电、加热或空调单元或者控制系统)的电功率的唯一来源,产生至少约为1W、2W、3W、4W、5W、6W、7W、8W、9W、10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W、900W、1000W或5000W的功率,在一些情况下约为100W至1000W的功率。来自该装置的功率可以由另一电源增强或支持。例如,在机动车的情况下,功率可以由来自电池、交流发电机、再生制动或车辆充电站的功率所增强或支持。再例如,在工业或商业设施的情况下,功率可以由来自电池、发电机、电网、涡轮机组、发动机组、换热器、散热体、反应腔室、烟道与排气组件以及/或者诸如太阳能、风力、波浪动力和地热能中的一种或多种等可再生能源中的一种或多种所增强或支持。

[0205] 柔性热电设备可以包裹在热流体可以流过的管周围。被包裹管还可以进一步与散热器集成以提高热传递。热流体可以是热废气、热水、热油、热气等。冷流体可以在被包裹管之上流动。冷流体可以是冷废气、冷水、冷油、冷空气等。如果冷却剂流体要与周围环境隔

离,则可以将被包裹管封闭于冷却剂流过的外壳中。如果冷却剂流体是环境空气或水,则可以将被包裹管暴露于环境中。

[0206] 在一种实现方式中,由热量进行发电的装置是发电管包裹物。热流体(诸如热废气)穿过用热电设备包裹的管。热电设备的热端可以物理地或化学地接合该管子的外表面,以改善热传递。热电设备的冷端可以与散热器物理或化学接合,以改善热传递。可以迫使冷流体(例如,空气或水)在被包裹管上以便从热流体中提取热量。散置于热量流动路径中的热电设备可以将热量转化为电力,从而提供至少约为1W、2W、3W、4W、5W、6W、7W、8W、9W、10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W、900W、1000W或5000W的输出功率,在一些情况下约为100W至1000W的输出功率。如果需要,利用DC-DC转换器和相关联的功率管理电路可以将较低的电压转换为至少约1V、2V、2.1V、2.2V、2.3V、2.35V、2.4V、2.45V、2.5V、3V、3.1V、3.2V、3.3V、3.4V、3.5V、3.6V、3.7V、3.8V、3.9V、4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V或5.0V,并且使用该较低的电压直接对电路供电或者为诸如电池等储能单元涓流充电。

[0207] 在另一实现方式中,由热量进行发电的装置是发电排气管。热流体(诸如热废气)可以穿过用热电设备包裹的管。热电设备的热端可以物理地或化学地接合该管子的外表面,以改善热传递。热电设备的冷端可以与散热器物理或化学接合,以改善热传递。为了进一步增加该管的表面面积和改善热传递,管内表面可以模塑有浅凹、波纹、针状物、翅片或肋。管可以由可易于焊接、挤压、机加工或成形的材料制成,举例而言,所述材料诸如为钢、铝等。可以迫使冷流体(例如,空气或水)在被包裹管上以便从热流体中提取热量。散置于热量流动路径中的热电设备可以将热量转化为电力,从而提供至少约为1W、2W、3W、4W、5W、6W、7W、8W、9W、10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W、900W、1000W或5000W的输出功率,在一些情况下约为100W至1000W的输出功率。如果需要,利用DC-DC转换器和相关联的功率管理电路可以将较低的电压转换为至少约1V、2V、2.1V、2.2V、2.3V、2.35V、2.4V、2.45V、2.5V、3V、3.1V、3.2V、3.3V、3.4V、3.5V、3.6V、3.7V、3.8V、3.9V、4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V或5.0V,并且使用较低的电压直接对电路供电或者为诸如电池等储能单元涓流充电。

[0208] 在又一实现方式中,由热能进行发电的装置是安装在排气管或任何热表面上的非连续发电单元。可将热表面放置成与含有热电设备的装置相接触。可以提供配合面,可以使用任何适合的技术(例如,螺栓连接、捆扎、熔接、铜焊或钎焊)将该配合面附接至热表面并且与其紧密接触。热电设备的热端可以物理地或化学地接合配合面的相对侧,以改善热传递。热电设备的冷端可以与散热器物理或化学接合,以改善热传递。可以迫使冷流体(诸如空气)在该单元上以便从该热表面提取热量。散置于热量流动路径中的热电设备可以将热量转化为电力,从而提供至少约为1W、2W、3W、4W、5W、6W、7W、8W、9W、10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W、900W、1000W或5000W的输出功率,在一些情况下约为100W至1000W的输出功率。如果需要,利用DC-DC转换器和相关联的功率管理电路可以将较低的电压转换为至少约1V、2V、2.1V、2.2V、2.3V、2.35V、2.4V、2.45V、2.5V、3V、3.1V、3.2V、3.3V、3.4V、3.5V、3.6V、3.7V、3.8V、3.9V、4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V或5.0V,并且使用较低的电压直接对电路供电或者为诸如电池等储能单元涓流充电。

[0209] 图22示意性地图示了从车辆尾气进行热能回收。可以将用于热回收的装置安装在排气管2201的各个位置处,诸如围绕催化转换器夹紧2202、以直线方式焊接2203和/或围绕排气管2201的至少一部分包裹2204在排气管2201的各个位置处。

[0210] 在使用期间,将废气从歧管2205通过管2201引导至消音器2206。利用可由废热产生功率的、用于热回收的一个或多个装置,废气中的废热可以用于产生功率。

[0211] 在另一实现方式中,由热能进行发电的装置是发电散热体单元。热流体(诸如热水或蒸汽、热油)可以穿过用热电设备包裹的一系列管。热电设备的热端可以物理地或化学地接合该管子的外表面,以改善热传递。热电设备的冷端可以与散热器物理或化学接合,以改善热传递。可以迫使冷流体(诸如空气)在被包裹管上以便从热流体提取热量。散置于热量流动路径中的热电设备可以将热量转化为电力,从而提供至少约为1W、2W、3W、4W、5W、6W、7W、8W、9W、10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W、900W、1000W或5000W的输出功率,在一些情况下约为100W至1000W的输出功率。如果需要,利用DC-DC转换器和相关联的功率管理电路可以将较低的电压转换为至少约1V、2V、2.1V、2.2V、2.3V、2.35V、2.4V、2.45V、2.5V、3V、3.1V、3.2V、3.3V、3.4V、3.5V、3.6V、3.7V、3.8V、3.9V、4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V或5.0V,并且使用该较低的电压直接对电路供电或者为诸如电池等储能单元涓流充电。

[0212] 图23A和图23B示出了安装在散热体2301中的用于热回收与发电的装置,该装置除了冷却风扇2304外还包括与热流体出口2303流体连通的热流体入口2302。散热体2301可以是车辆的一部分。散热体的热管至少部分地由包括具有柔性散热器的柔性热电设备的热回收装置2305所包裹。柔性热电设备可以包括本文公开的热电元件。

[0213] 在使用过程中,将热流体从热流体入口2302引导至热流体出口2303。利用可由废热产生功率的、用于热回收的装置2305,该流体中的废热可以用于产生功率。

[0214] 在另一实现方式中,由热能进行发电的装置是发电交换器单元。热流体(例如,热水或蒸汽或热油)可以穿过用热电设备包裹的一系列管。热电设备的热端可以物理地或化学地接合该管子的外表面,以改善热传递。热电设备的冷端可以与散热器物理或化学接合,以改善热传递。冷流体(例如,冷水或冷油)可以泵送在被包裹管上以便从热流体中提取热量。散置于热量流动路径中的热电设备可以将热量转化为电力,从而提供至少约为1W、2W、3W、4W、5W、6W、7W、8W、9W、10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W、900W、1000W或5000W的输出功率,在一些情况下约为100W至1000W的输出功率。如果需要,利用DC-DC转换器和相关联的功率管理电路可以将较低的电压转换为至少约1V、2V、2.1V、2.2V、2.3V、2.35V、2.4V、2.45V、2.5V、3V、3.1V、3.2V、3.3V、3.4V、3.5V、3.6V、3.7V、3.8V、3.9V、4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V或5.0V,并且使用该较低的电压直接对电路供电或者为诸如电池等储能单元涓流充电。

[0215] 图24A和图24B示出了安装在换热器2401中的用于热回收与发电的装置,换热器2401包括与热流体出口2403流体连通的热流体入口2402以及与冷流体出口2405流体连通的冷流体入口2404。换热器2401进一步包括用于引导冷流体流动的导流板2406,以及用柔性热电设备包裹的热管2407。

[0216] 在使用过程中,将热流体(例如,蒸汽)从热流体入口2402引导至热流体出口2403并且将冷流体(例如,液体水)从冷流体入口2404引导至冷流体出口2405。热流体流动穿过

热管2407并向正被从冷流体入口2404引导到冷流体出口2405的冷流体散热。利用包裹在热管2407周围的柔性热电设备,流体中的废热可以用于产生功率。

[0217] 计算机控制系统

[0218] 本公开内容提供了计算机控制系统,所述计算机控制系统被编程或以其他方式被配置用于实现本公开内容的各种方法,诸如制造热电元件。图25示出了一种计算机系统(在本文中也称“系统”)2501。计算机系统2501被编程或以其他方式被配置用于促进本公开内容的热电设备的形成。系统2501可被编程或以其他方式被配置用于实现本文所描述的方法。系统2501包括中央处理单元(CPU,在本文中也称为“处理器”和“计算机处理器”)2505,所述中央处理单元2505可以是单核或多核处理器,或者是用于并行处理的多个处理器。系统2501还包括存储器2510(例如,随机存取存储器、只读存储器、闪存存储器)、电子存储单元2515(例如,硬盘)、用于与一个或多个其他系统进行通信的通信接口2520(例如,网络适配器)以及诸如高速缓存器、其他存储器、数据储存器和/或电子显示适配器等外围设备2525。存储器2510、存储单元2515、接口2520和外围设备2525与CPU 2505通过诸如主板等通信总线(实线)进行通信。存储单元2515可以是用于存储数据的数据存储单元(或数据存储库)。系统2501借助通信接口2520在工作中耦合至计算机网络(“网络”)2530。网络2530可以是因特网、互联网和/或外联网,或者是与因特网通信的内联网和/或外联网。在一些情况下,网络2530是电信和/或数据网络。网络2530可以包括一个或多个计算机服务器,这可以支持诸如云计算等分布式计算。在一些情况下,网络2530借助系统2501可以实现对等网络,这可以使得耦合到系统2501的设备能够充当客户端或服务器。

[0219] 系统2501与用于形成本公开内容的热电元件和设备的处理系统2535通信。处理系统2535可以被配置用于实现用以形成本文所提供的热电设备的各种操作,诸如形成热电元件的操作以及由热电元件形成热电设备(例如,热电带)的操作。处理系统2535可以通过网络2530或通过直接(例如,有线、无线)连接与系统2501通信。在一个示例中,处理系统2535是电化学蚀刻系统。在另一示例中,处理系统2535是干燥箱。

[0220] 处理系统2535可以包括用于由衬底2540来形成热电元件的反应空间。反应空间可以填充有电解质并且包括用于蚀刻(例如,阴极或阳极蚀刻)的电极。

[0221] 本文所描述的方法可以通过储存在系统2501的电子存储位置上的机器(或计算机处理器)可执行代码(或软件)的方式来实现,举例而言,诸如存储器2510或电子存储单元2515上的机器可执行代码。在使用过程中,所述代码可以由处理器2505执行。在一些示例中,代码可以从存储单元2515取得并且储存在存储器2510上以供由处理器2505快速存取。在一些情况下,可以排除电子存储单元2515,而将机器可执行指令储存在存储器2510上。

[0222] 代码可以预编译并被配置用于与具有适于执行该代码的处理器器的机器一起使用,或者可以在运行期间进行编译。代码可以采用可被选定以使得该代码能够以预编译或即时编译(as-compiled)的方式执行的编程语言来提供。

[0223] 本文所提供的诸如系统2501等系统和方法的各个方面可以通过编程来体现。该技术的各个方面可以被认作通常以承载于或体现于某种类型的机器可读介质中的机器(或处理器)可执行代码和/或相关联的数据的形式存在的“产品”或“制品”。机器可执行代码可以储存在电子存储单元上,诸如储存在存储器(例如,只读存储器、随机存取存储器、闪存存储器)或硬盘上。“存储”型介质可以包括计算机、处理器等或其相关联的模块的、可以在任何

时间为软件编程提供非暂时性存储的任何或所有的有形存储器,诸如各种半导体存储器、磁带驱动器、磁盘驱动器等。部分或所有的软件可以不时通过因特网或各种其他电信网络进行通信。这样的通信例如可以支持软件从一计算机或处理器向另一计算机或处理器的加载,例如,从管理服务器或主机向应用服务器的计算机平台中的加载。因此,可以承载软件元素的另一类型的介质包括光波、电波和电磁波,诸如跨本地设备之间的物理接口所使用的、通过有线或光陆线网络以及通过各种空中链路所使用的光波、电波和电磁波。可以携带此类波的物理元件,诸如有线或无线链路、光链路等,亦可认为是承载软件的介质。除非限制于非暂时性有形“存储”介质,否则本文所使用的诸如计算机或机器“可读介质”等术语是指参与向处理器提供用于执行的指令的任何介质。

[0224] 因此,机器可读介质,诸如计算机可执行代码等,可以采取许多形式,包括但不限于有形存储介质、载波介质或物理传输介质。非易失性存储介质例如包括光盘或磁盘,诸如任何(一个或多个)计算机(诸如附图中所示的可用于实现数据库的计算机)中的任何存储装置。易失性存储介质包括动态存储器,诸如这样的计算机平台的主存储器。有形传输介质包括同轴线缆;铜线和光纤,包括构成计算机系统内的总线的导线。载波传输介质可以采取电信号或电磁信号或者声波或光波的形式,诸如在射频(RF)和红外(IR)数据通信过程中生成的电信号或电磁信号或者声波或光波。因此,常见形式的计算机可读介质例如包括:软盘、柔性盘、硬盘、磁带、任何其他磁介质、CD-ROM、DVD或DVD-ROM、任何其他光学介质、打孔卡纸带、任何具有孔洞图案的其他物理存储介质、RAM、ROM、PROM和EPROM、FLASH-EPROM、任何其他存储器芯片或盒、传送数据或指令的载波、传送此类载波的线缆或链路,或者任何可让计算机从中读取编程代码和/或数据的其他介质。这些形式的计算机可读介质中的许多介质可以参与将一个或多个序列的一个或多个指令载送至处理器以供执行。

[0225] 本文所描述的方法可以借助计算机系统而自动化,所述计算机系统具有带有实现本文所提供的方法的机器可执行代码的存储位置和用于执行该机器可执行代码的处理器。

[0226] 实施例1

[0227] 通过在具有含有浓度约为10%至50%(按重量计)氢氟酸HF的蚀刻溶液的反应腔室中提供半导体衬底来形成热电元件。该半导体衬底具有的掺杂物浓度使得该半导体衬底具有约为0.001ohm-cm至0.1ohm-cm的电阻率。蚀刻溶液的温度约为25℃。使工作电极与衬底的背面相接触而朝向衬底的正面的对电极浸没在蚀刻溶液中。该对电极不与衬底接触。接下来,使用电源迫使电流密度从约10mA/cm²变化至20mA/cm²,这在工作电极与对电极之间产生约1V的电势。所施加的电势和电流的流动被保持约1小时的时间段。这在衬底中形成了无序的孔图案。

[0228] 实施例2

[0229] 根据实施例1中所描述的方法形成热电元件。图26A和图26B分别示出了所述热电元件的SEM显微照片和XRD光谱。SEM显微照片是在以下条件下获得的:5千伏(kV)和5毫米的工作距离。SEM显微照片示出了硅中孔的无序图案。XRD光谱示出了两个峰。较高的峰(左)是多孔硅而较矮的峰(右)是块状硅。

[0230] 本文所提供的设备、系统和方法可以与其他设备、系统和方法结合或由其修改,所述其他设备、系统和方法诸如为Zhang等人的美国专利第7,309,830号、Fukutani等人的美国专利公开第2006/0032526号、Boukai等人的美国专利公开第2009/0020148号、Boukai等

人的美国专利申请序列第13/550,424号、提交于2012年7月17日的PCT/US2012/047021、提交于2013年1月17日的PCT/US2013/021900、提交于2013年8月25日的PCT/US2013/055462以及提交于2013年10月29日的PCT/US2013/067346中所描述的设备、系统和/或方法,上述申请的全部内容通过引用并入于此。

[0231] 虽然本文示出和描述了本发明的优选实施方式,但对于本领域技术人员而言显而易见的是,这样的实施方式仅以示例方式提供。本发明并不意图受到说明书中所提供的具体示例的限制。虽然已经参考前述说明书描述了本发明,但并不意味着要以限制性意义来解释对本文实施方式的描述和说明。在不偏离本发明的情况下,本领域技术人员现将会想到众多变化、改变和替换。此外,应当理解,本发明的所有方面不局限于本文阐述的具体描绘、配置或相对比例,其取决于多种条件和变量。应当理解,在实践本发明的过程中可以采用对本文所描述发明的实施方式的各种替代方案。因此可以预料,本发明也应涵盖任何这样的替代方案、修改、变化或等同物。下列权利要求意在限定本发明的范围并且由此覆盖这些权利要求范围内的方法和结构以及其等同物。

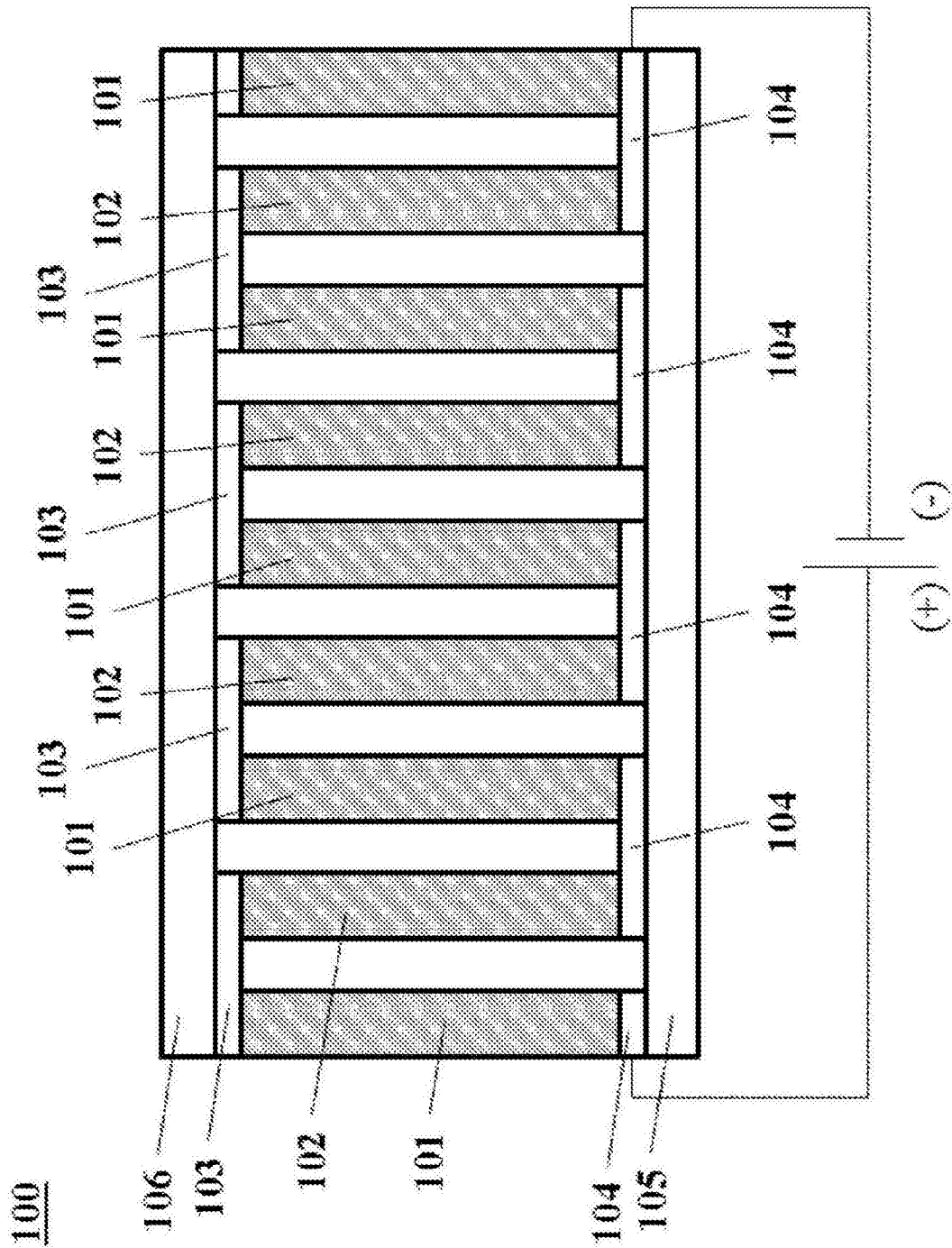


图1

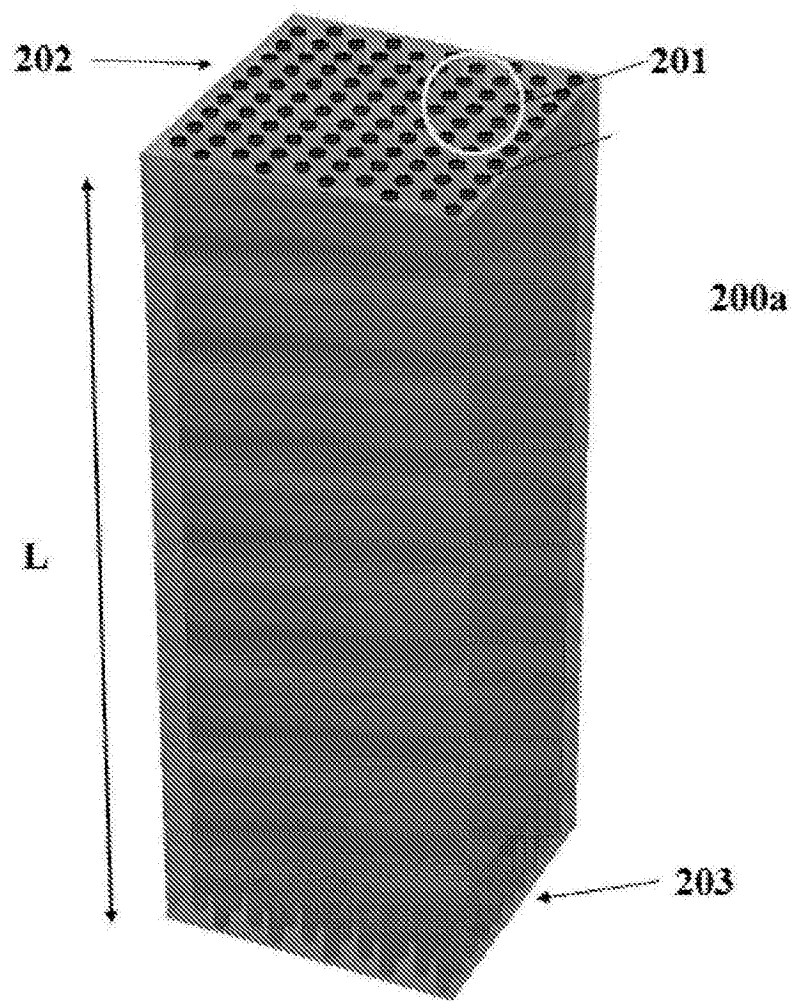
200

图2

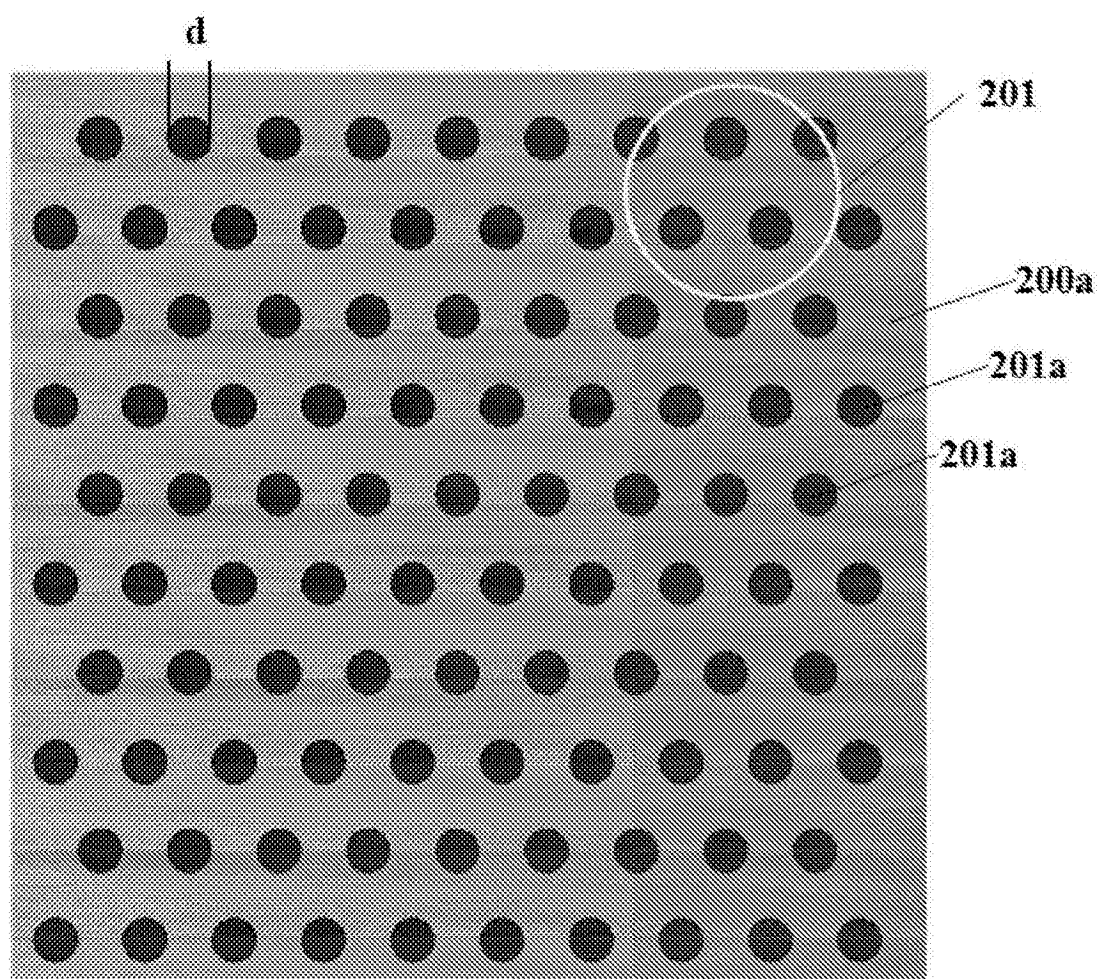
200

图3

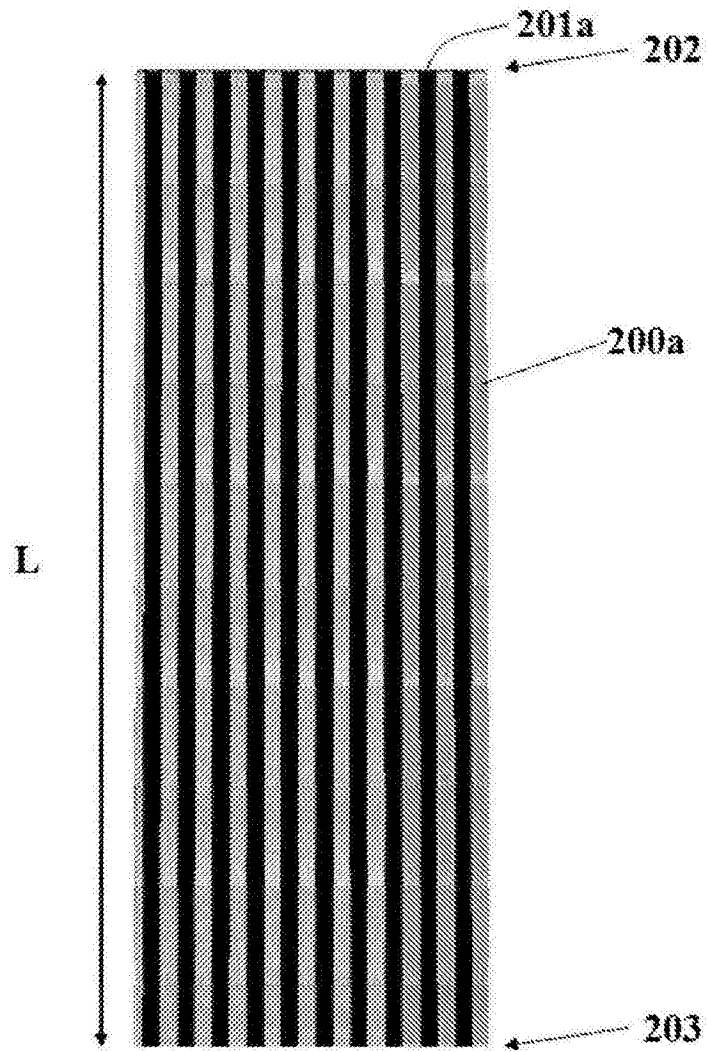
200

图4

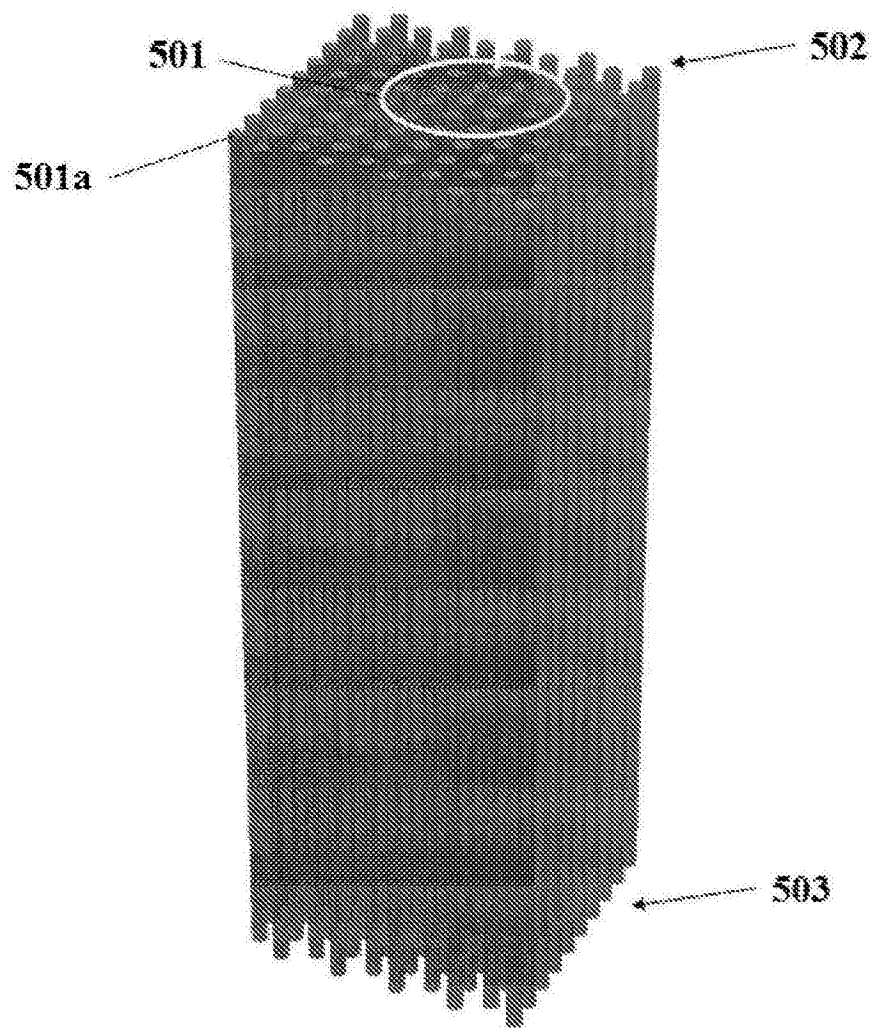
500

图5

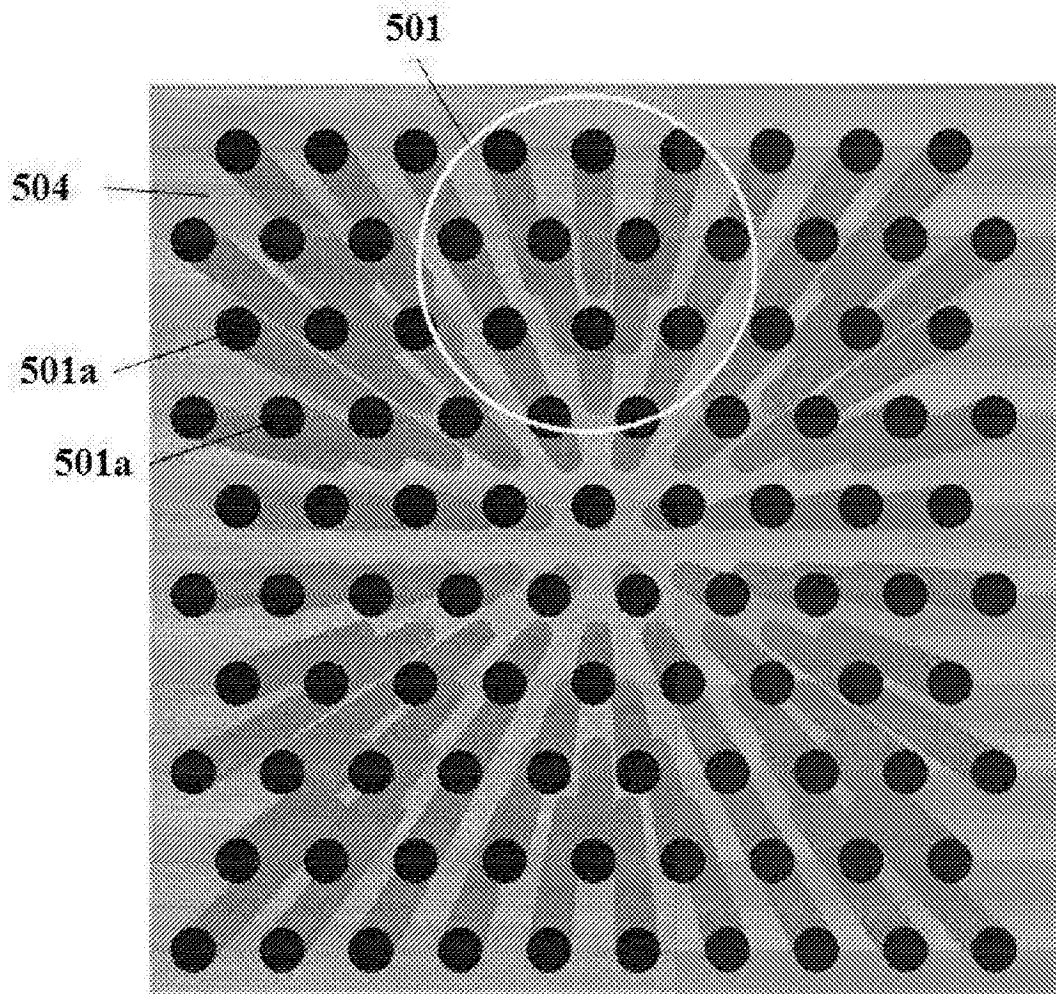
500

图6

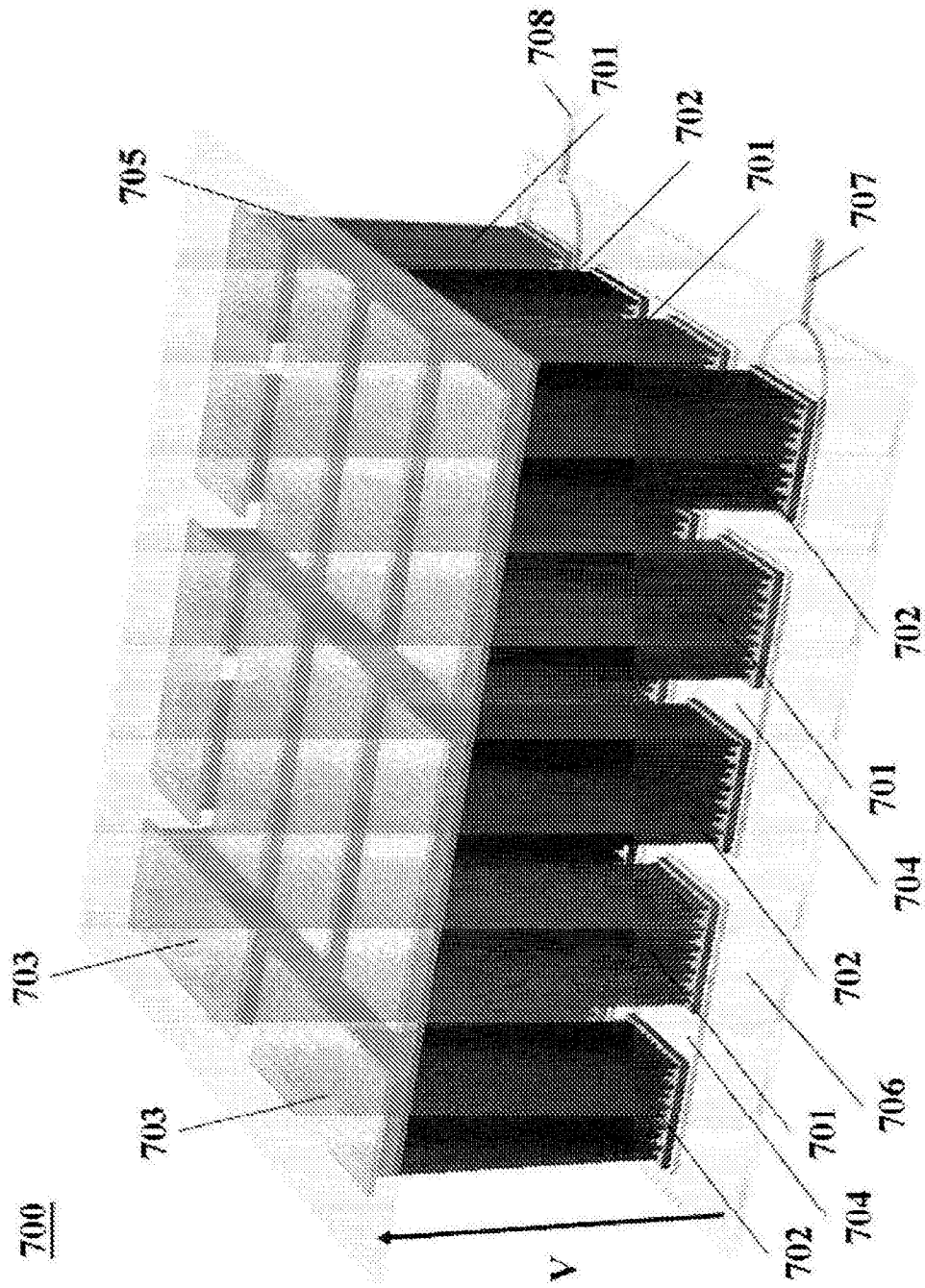


图7

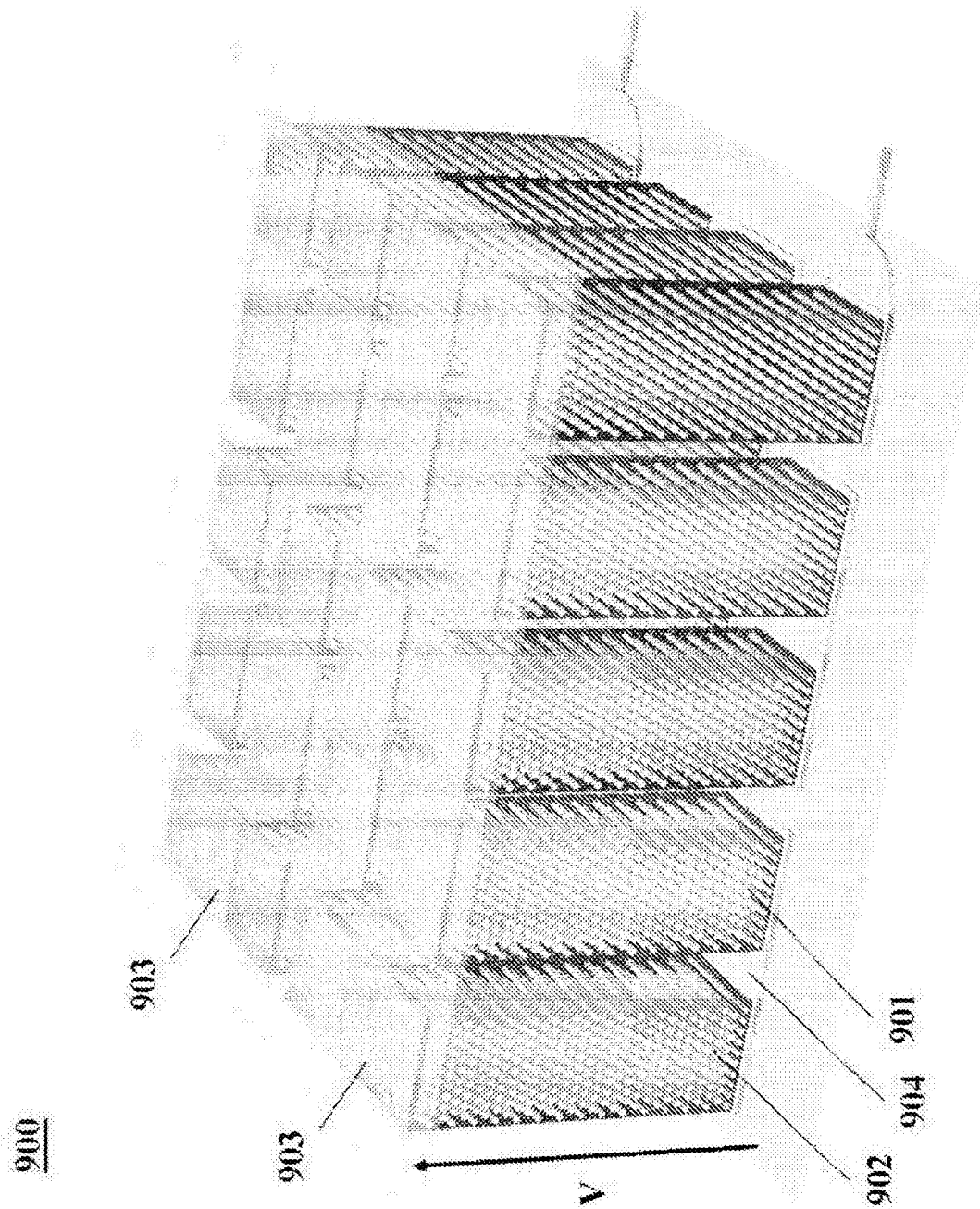


图9

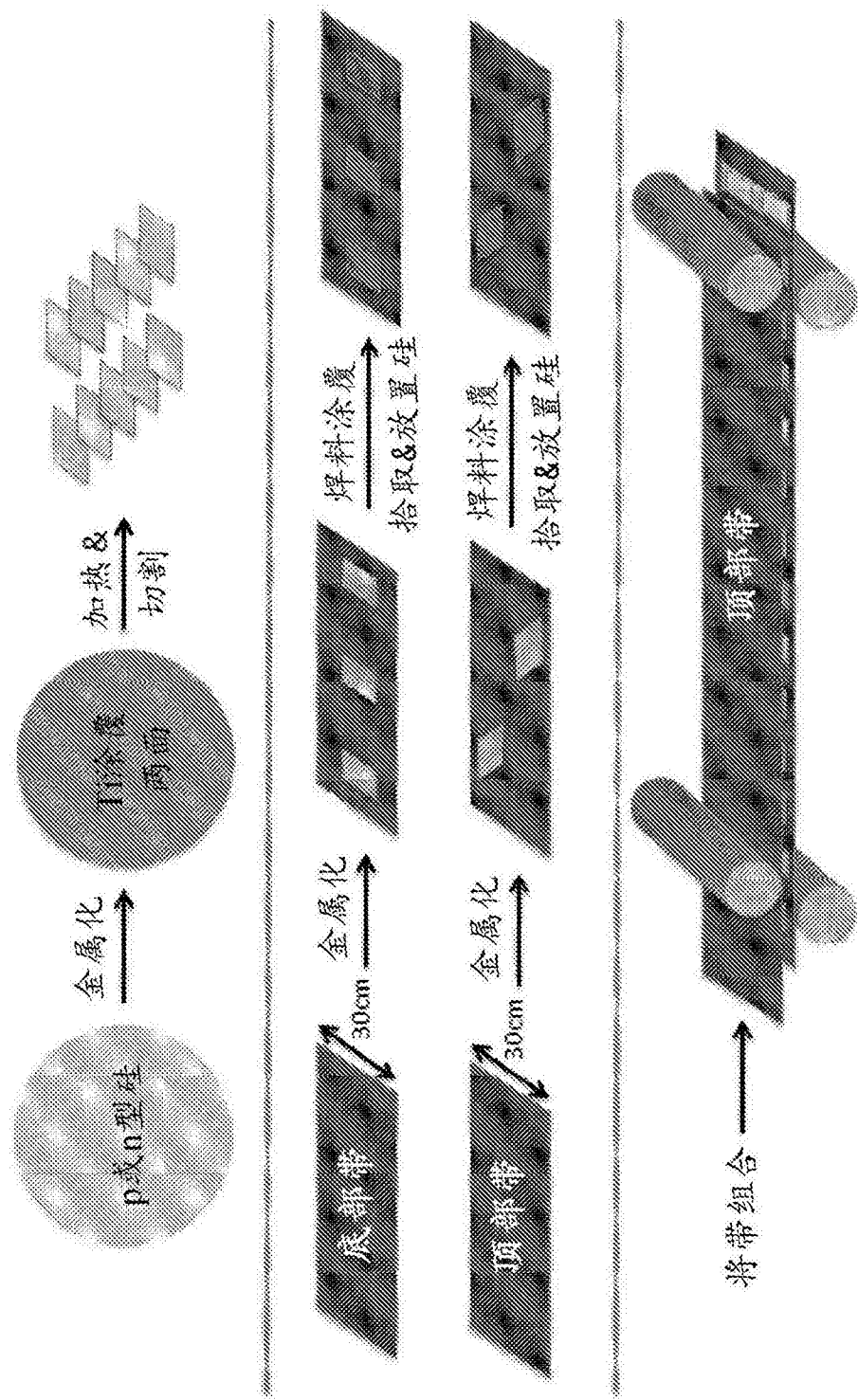


图10

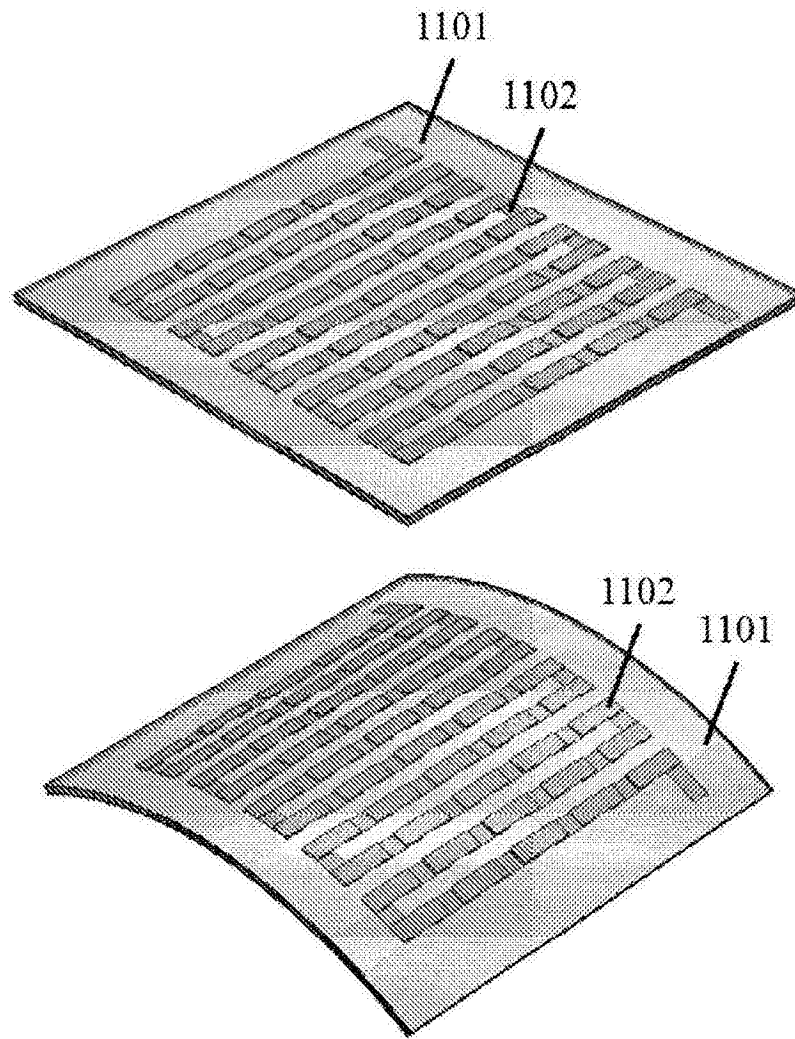


图11

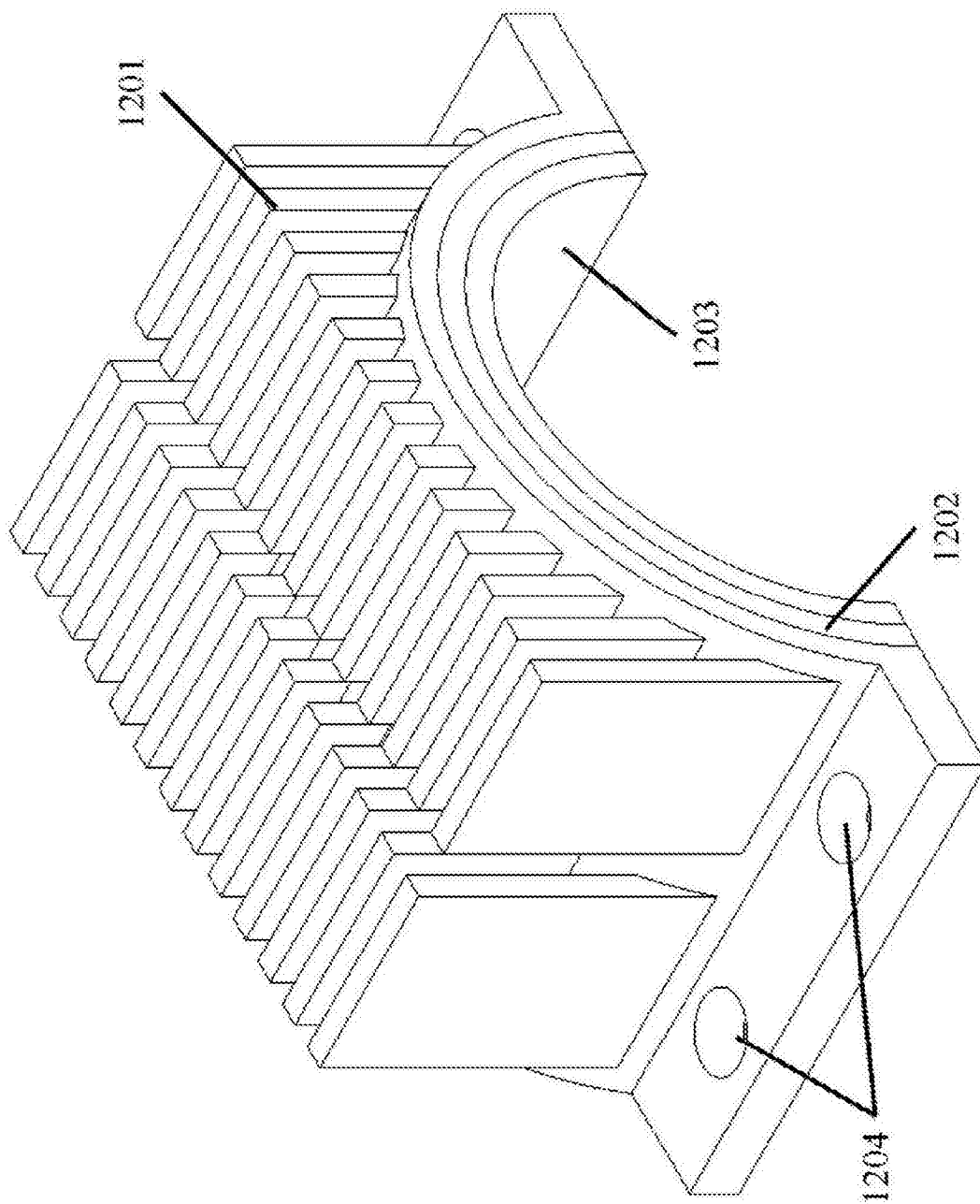


图12

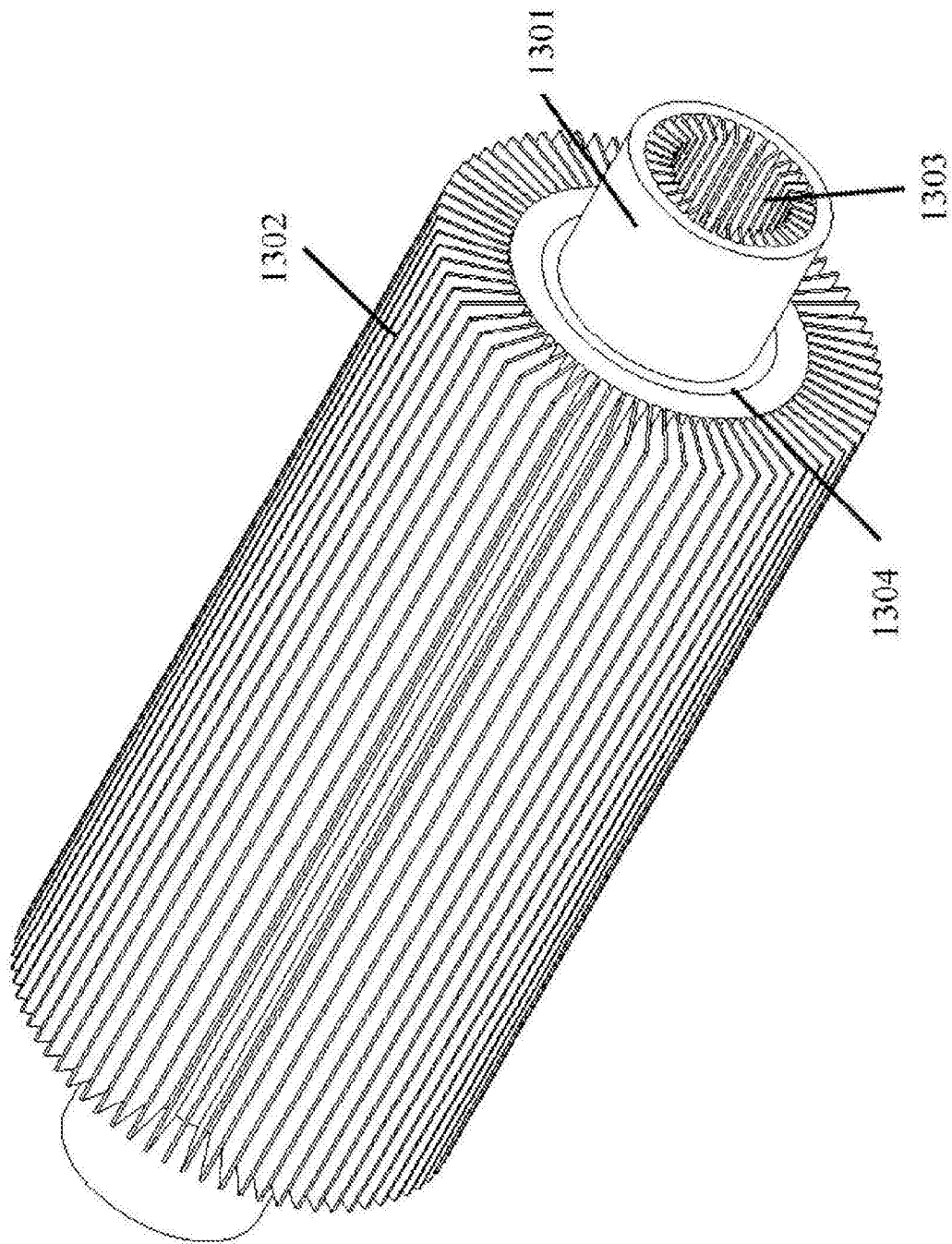


图13

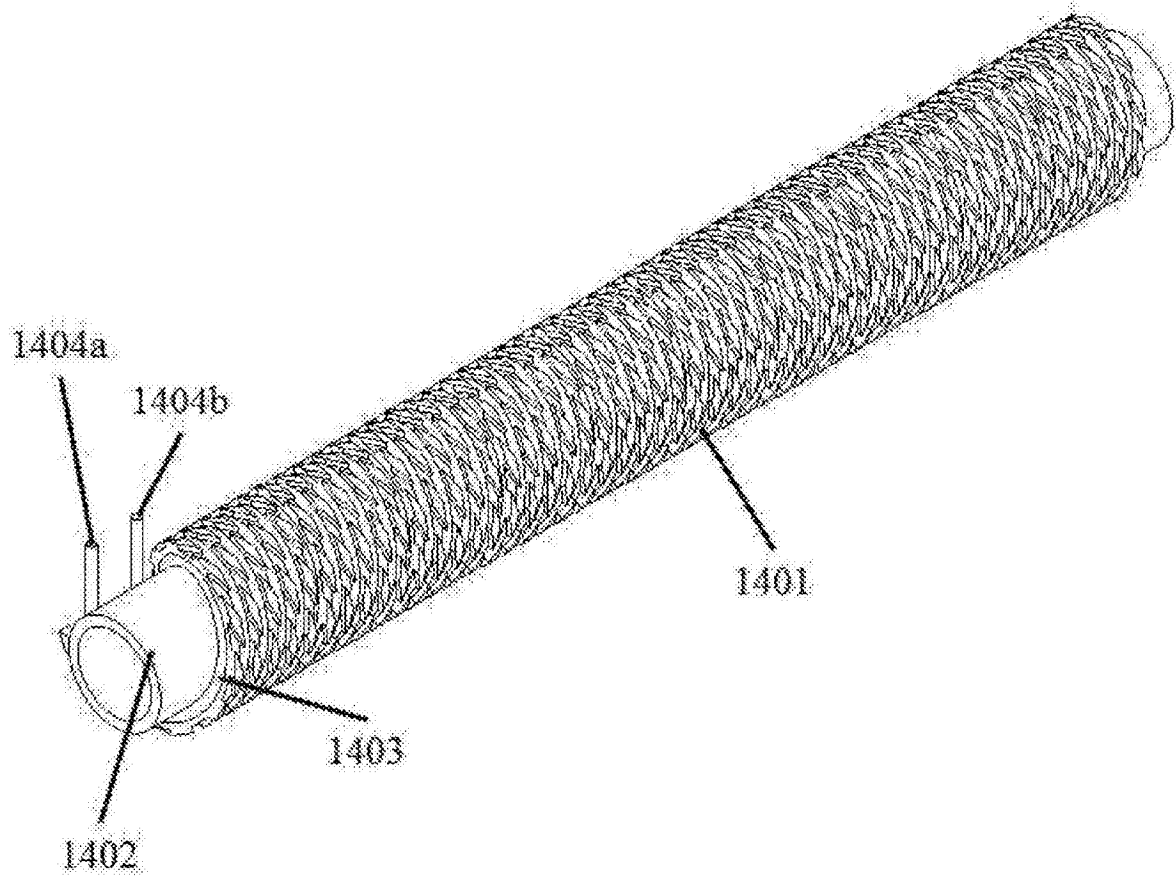


图14A

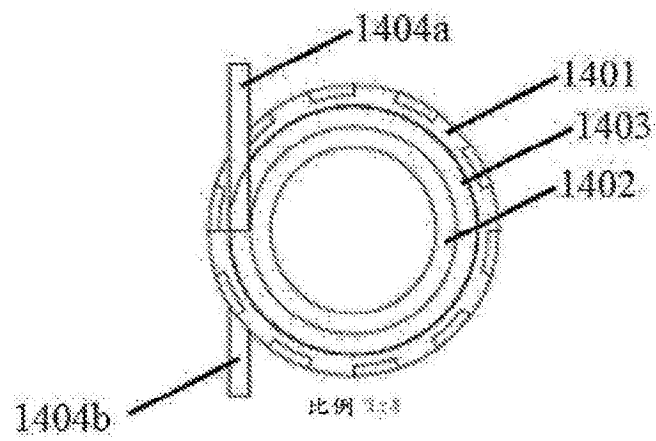


图14B

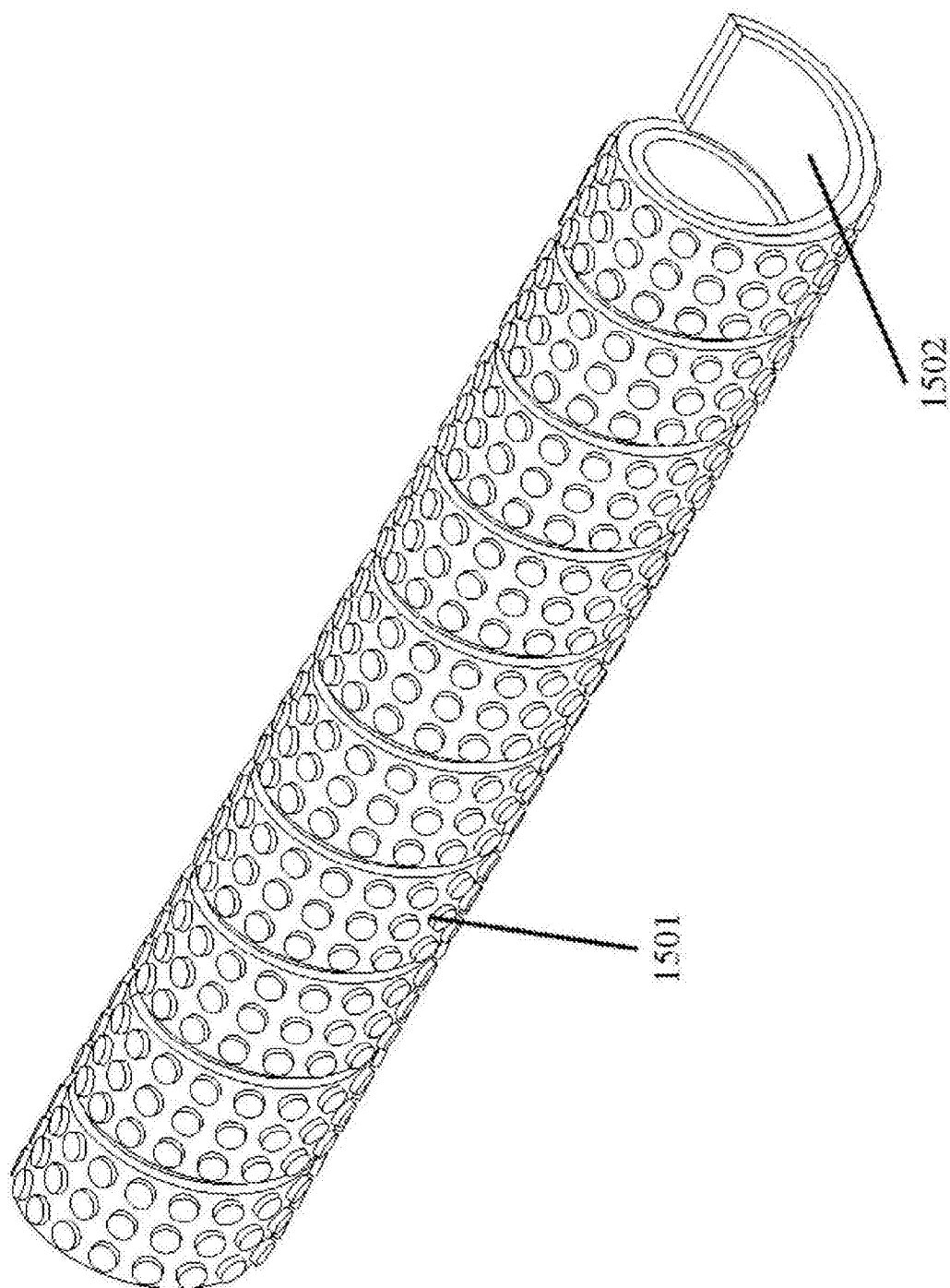


图15

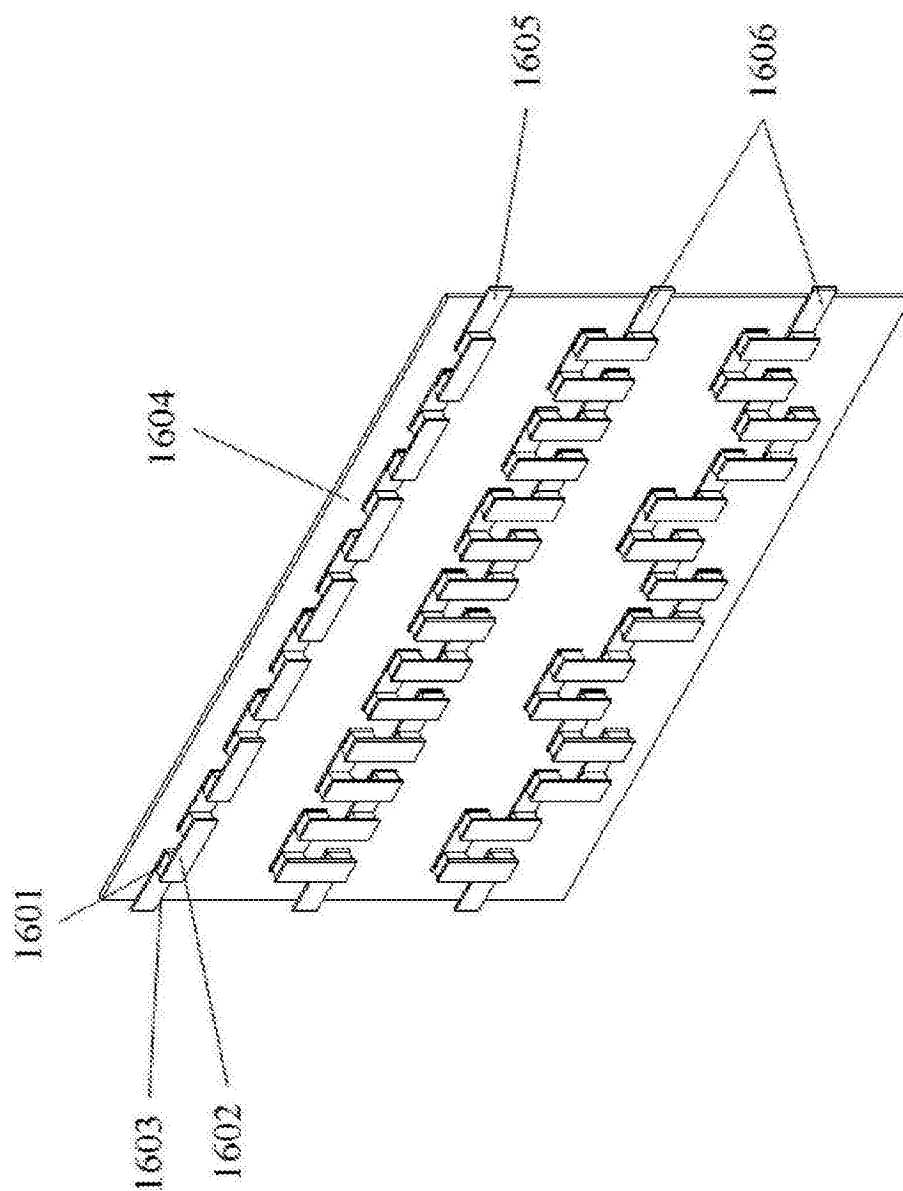


图16

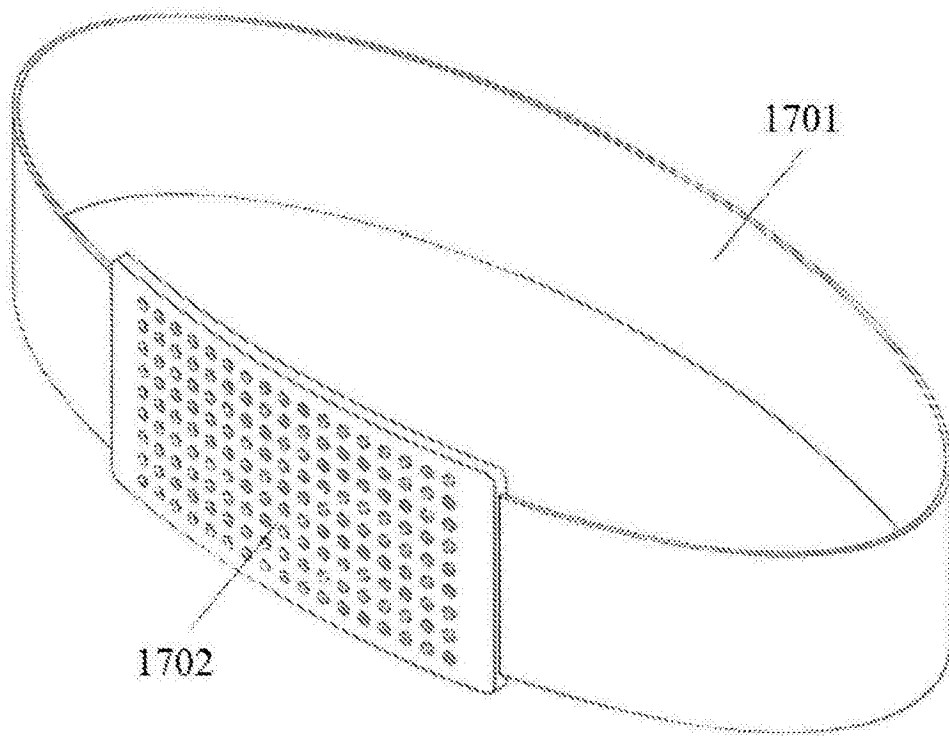


图17A

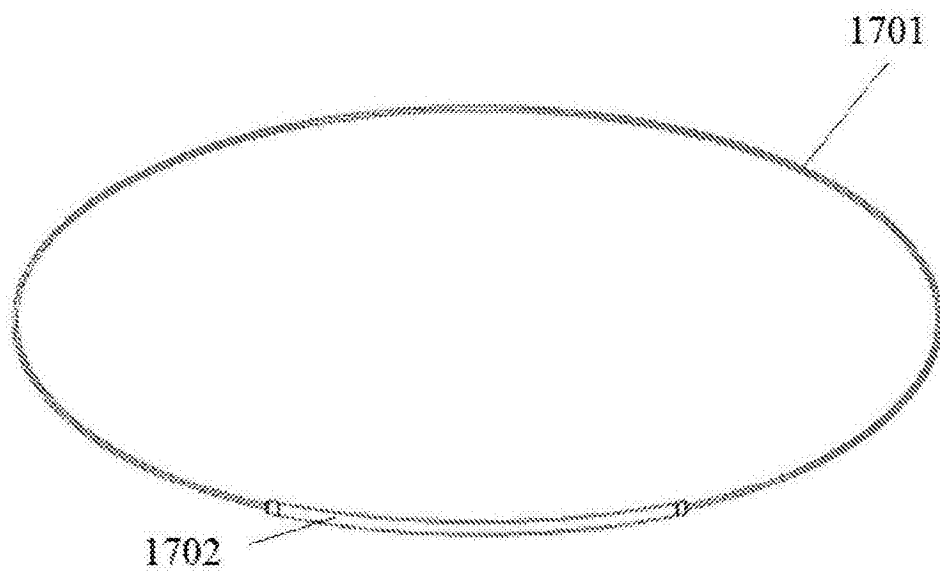


图17B

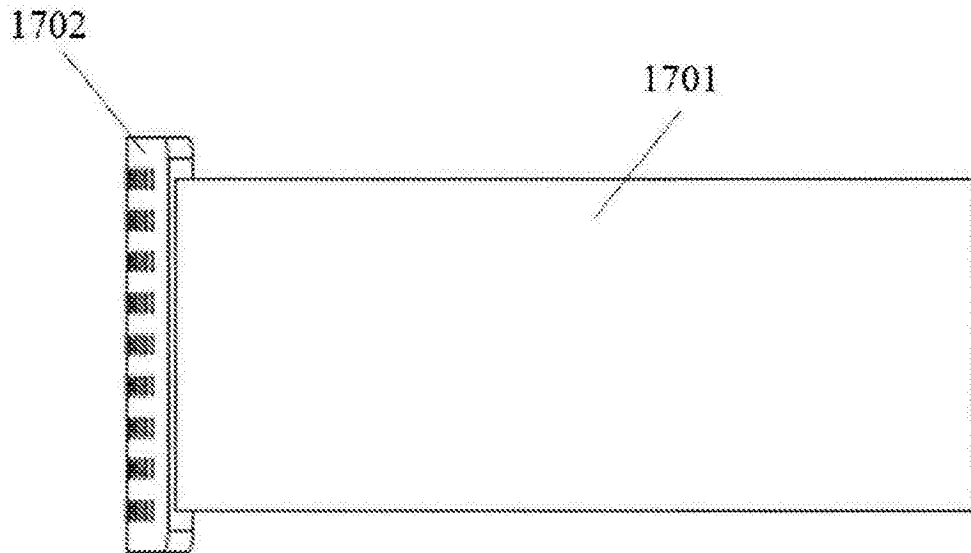


图17C

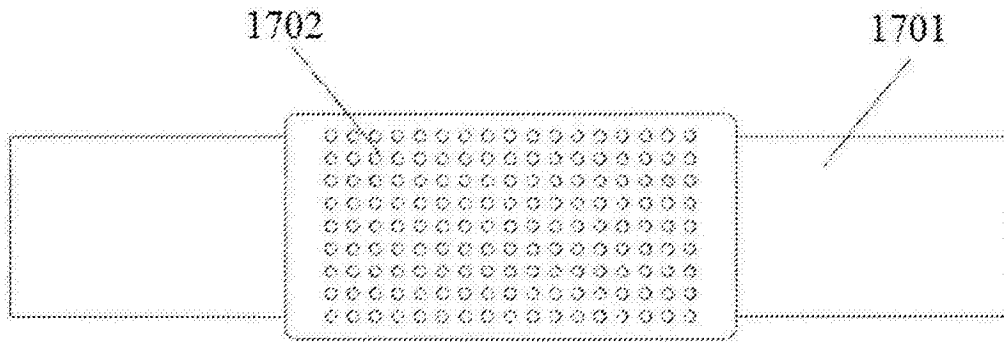


图17D

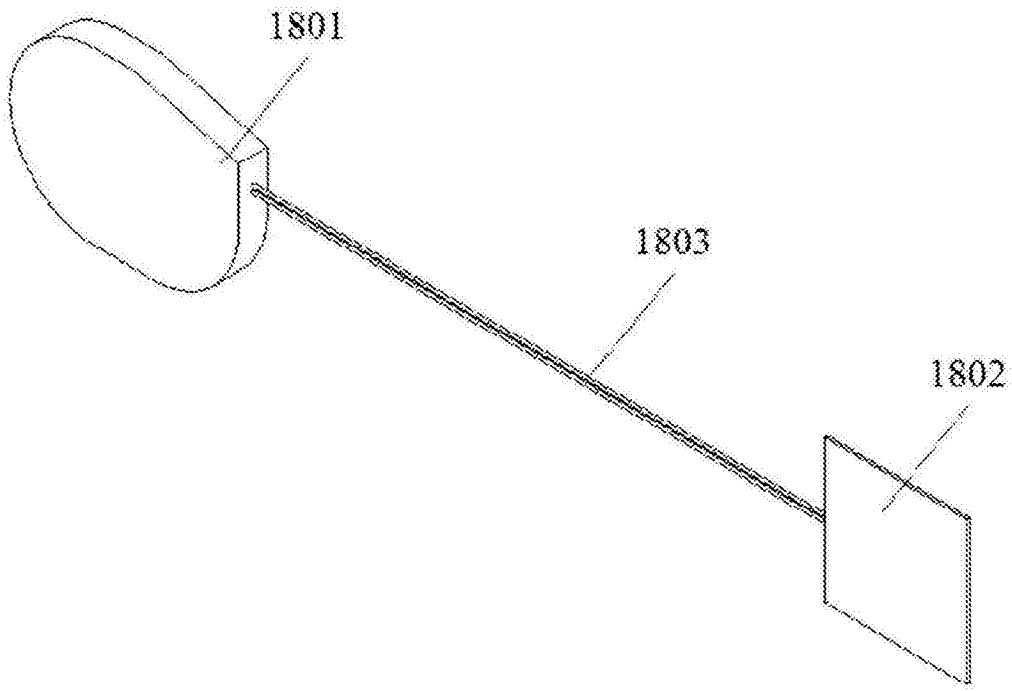


图18A

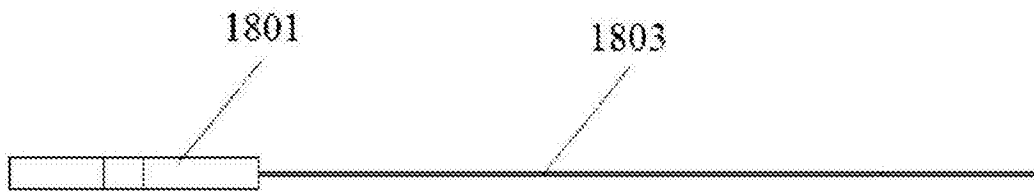


图18B

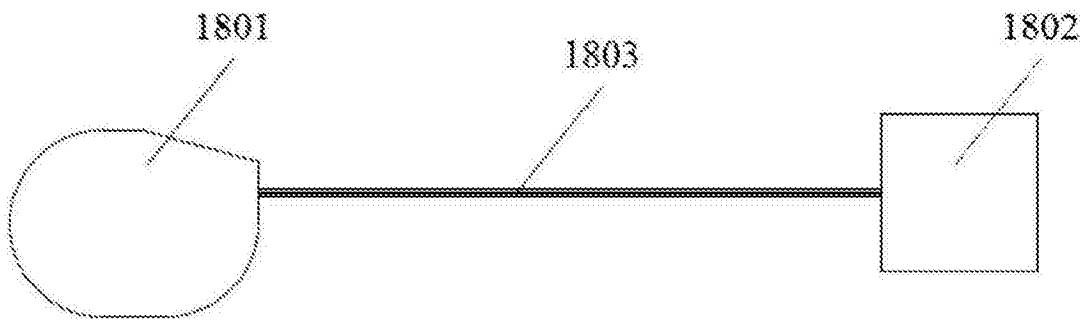


图18C

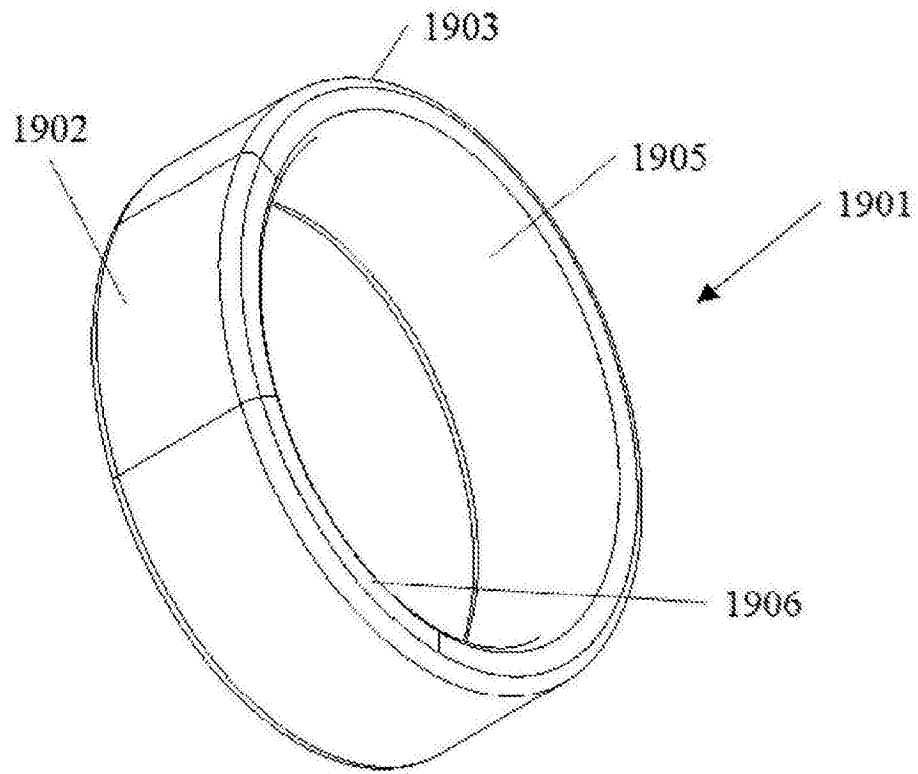


图19A

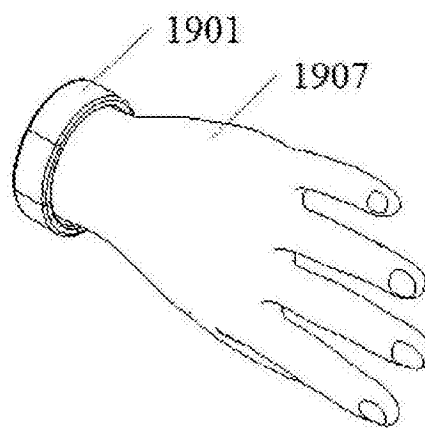


图19B

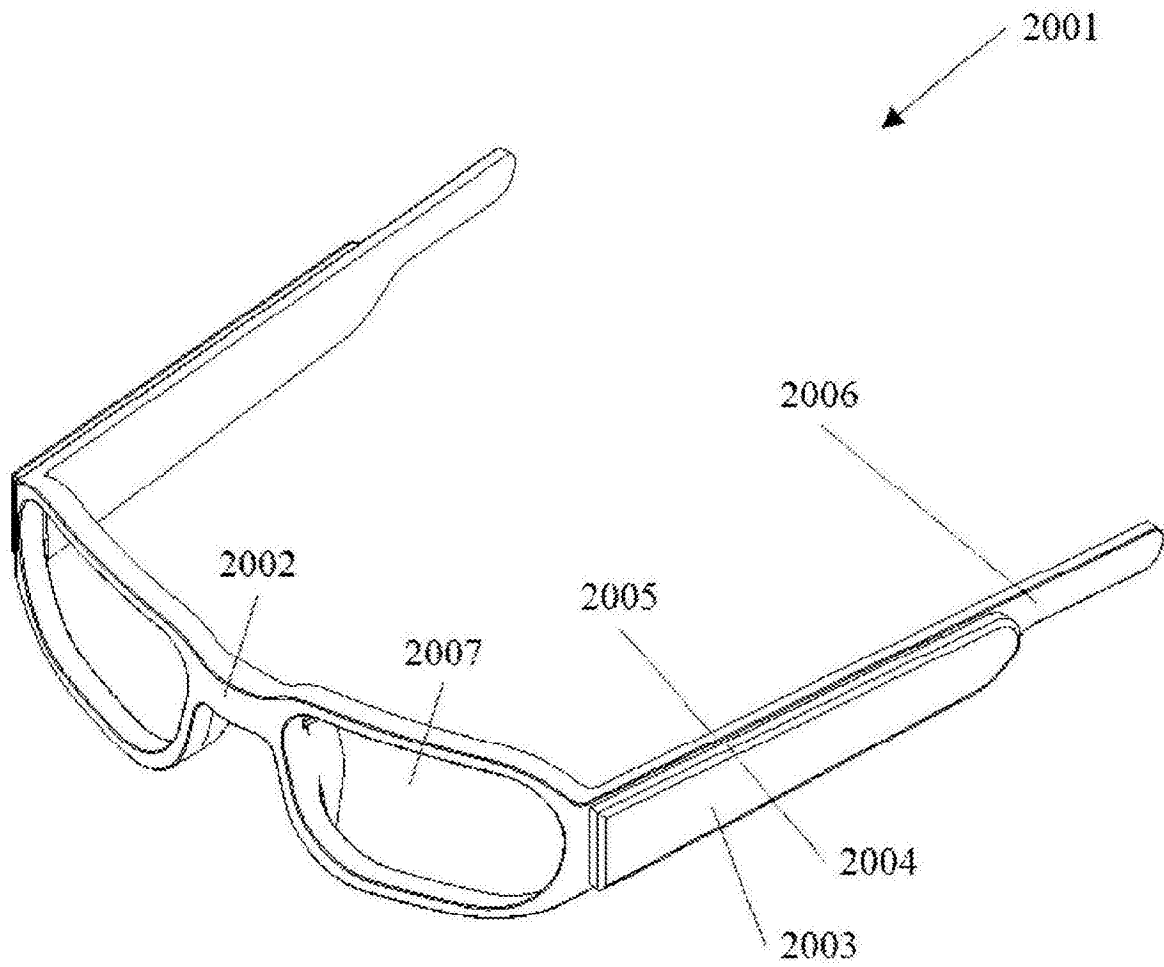


图20

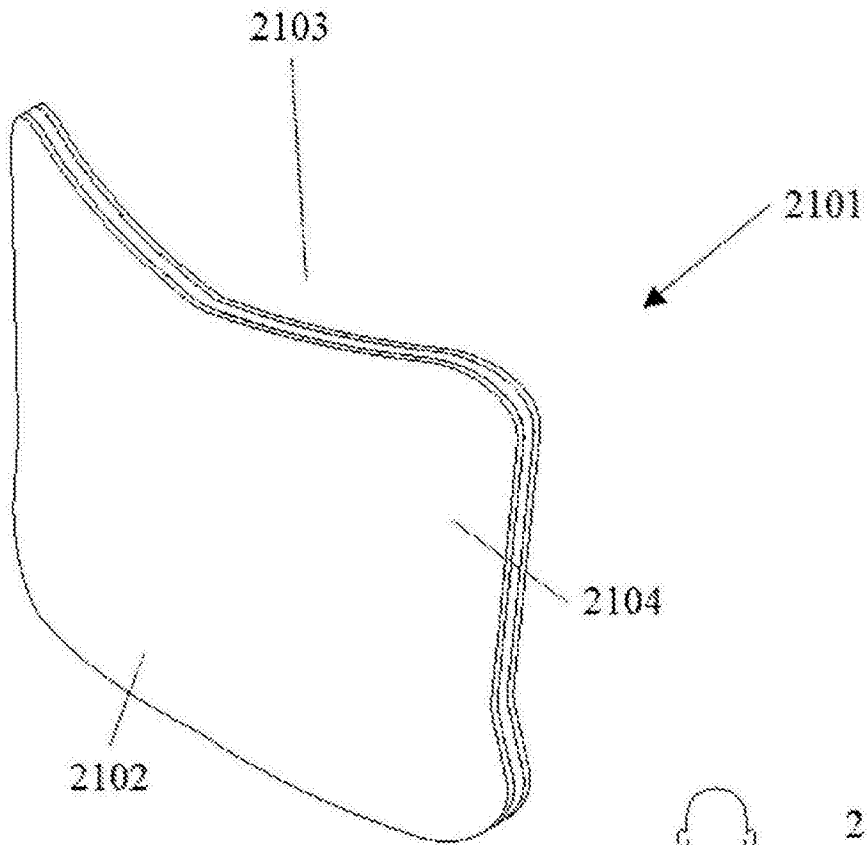


图 21A

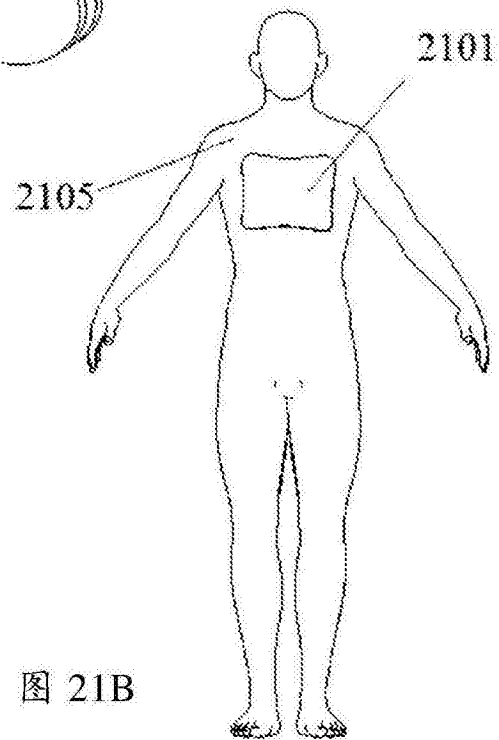


图 21B

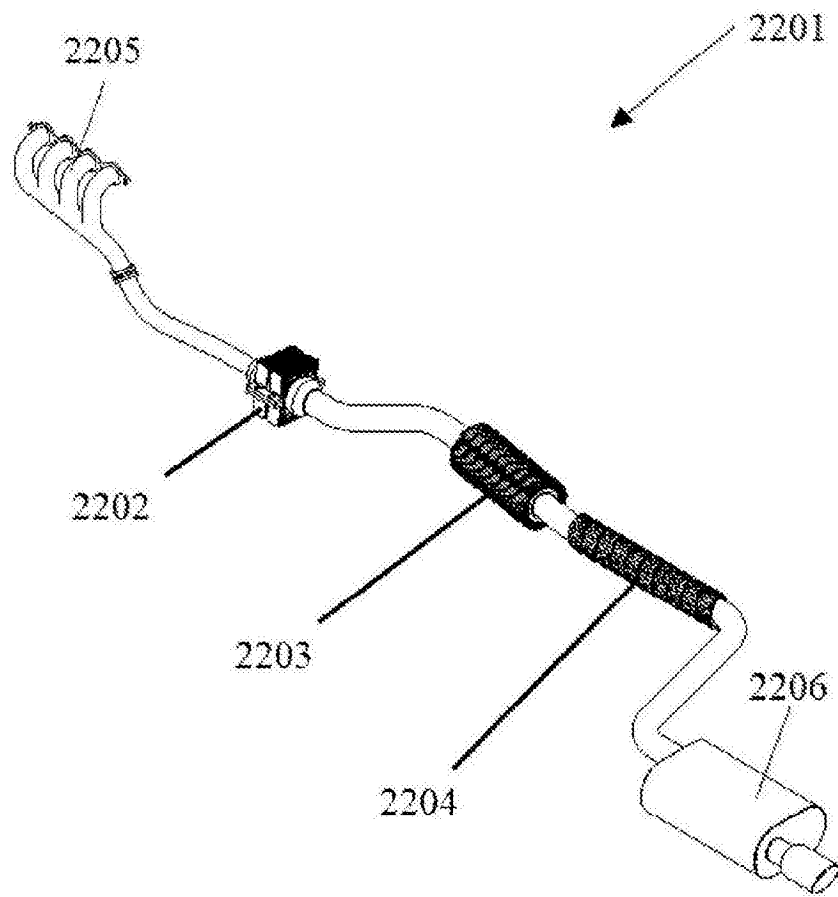


图22

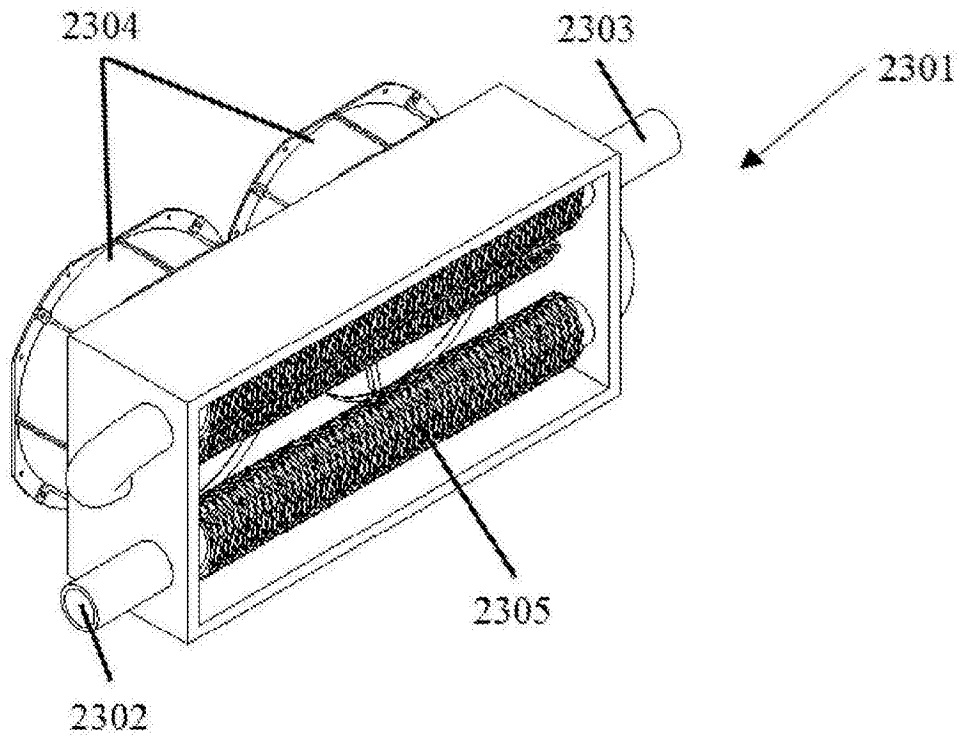


图23A

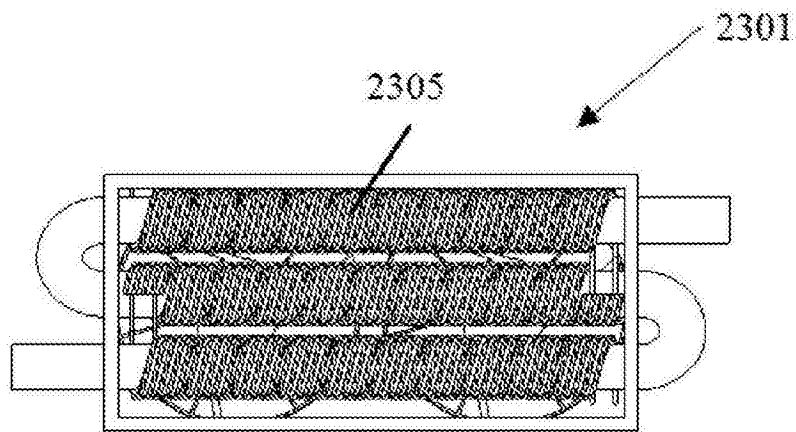


图23B

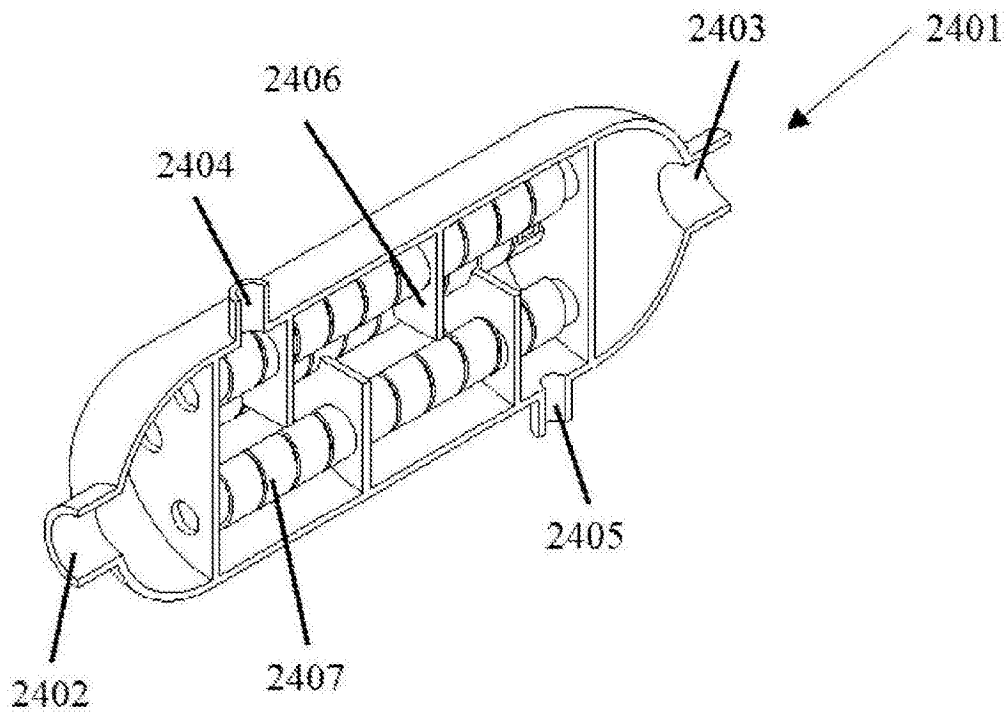


图24A

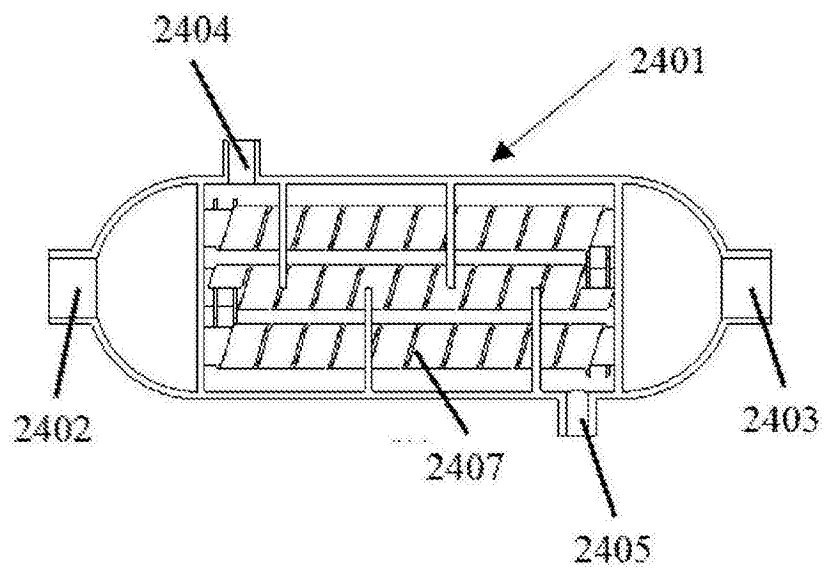


图24B

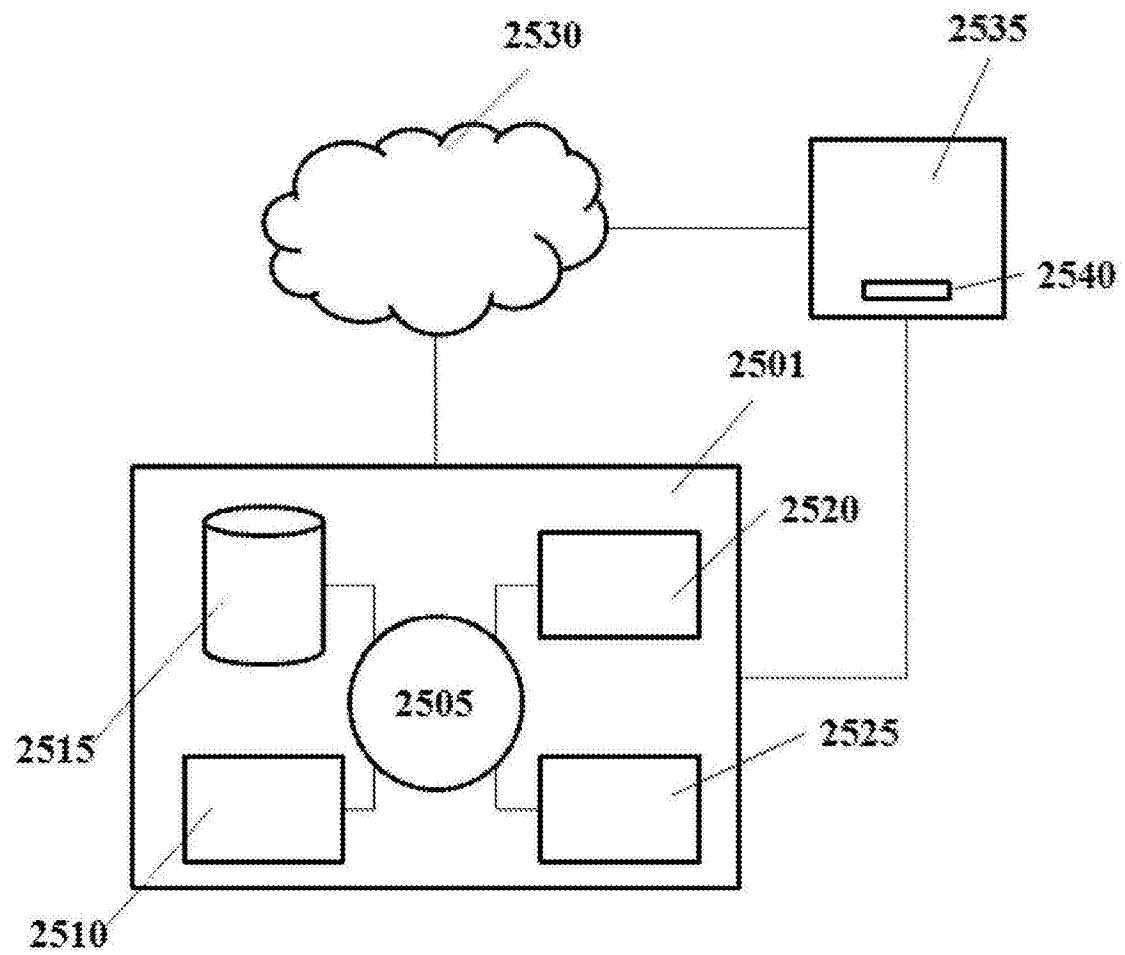


图25

