



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101969094 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200910055439. 3

审查员 窦明生

(22) 申请日 2009. 07. 27

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市定西路 1295 号

专利权人 康宁股份有限公司

(72) 发明人 陈立东 黄向阳 李小亚 夏绪贵
何琳

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 彭茜茜 白益华

(51) Int. Cl.

H01L 35/02 (2006. 01)

H01L 35/28 (2006. 01)

H01L 35/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000252526 A, 2000. 09. 14, 全文.

CN 1647288 A, 2005. 07. 27, 全文.

CN 1084527 A, 1994. 03. 30, 全文.

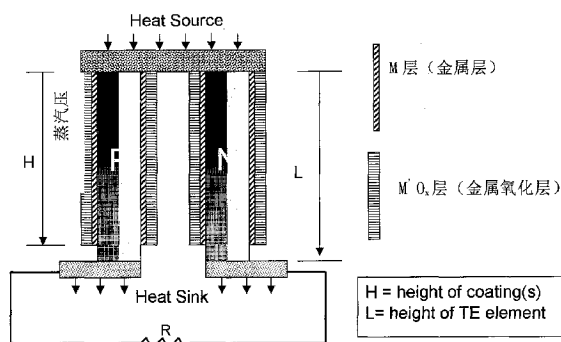
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种用于热电材料的涂层及其含有该涂层的
器件

(57) 摘要

本发明提供了一种用于热电材料的涂层, 其包括: 含有热电材料的热电层; 一层或多层金属涂层, 其中所述金属涂层形成与所述热电层接触的表面以及另一相向表面; 一层或多层金属氧化物涂层, 所述金属氧化物涂层含有金属氧化物, 其中所述金属氧化物涂层形成与所述相向表面接触的表面。本发明还提供了含有该材料的器件及其制备方法。



1. 一种涂层,其用于热电材料,其特征在于,包括:
含有热电材料的热电层;
一层或多层金属涂层,其中所述金属涂层形成与所述热电层接触的表面以及另一相向表面;
一层或多层金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层含有金属氧化物,其中所述金属氧化物涂层形成与所述相向表面接触的表面。
2. 一种涂层,其用于热电材料,其特征在于,包括:
含有热电材料的热电层;
一层或多层金属涂层,其中所述金属涂层形成与所述热电层接触的表面以及另一相向表面;
一层或多层 SiO_2 涂层,其中所述 SiO_2 涂层形成与所述相向表面接触的表面。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层,其特征在于,所述热电材料选自填充和 / 或掺杂方钴矿。
4. 如权利要求 3 所述的涂层,其特征在于,所述填充和 / 或掺杂方钴矿选自 CoSb_3 基方钴矿。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层,其特征在于,所述金属涂层含有 Ta、Nb、Ti、Mo、V、Al、Zr、Ni、NiAl、TiAl、NiCr 或其组合。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层,其特征在于,所述金属氧化物涂层含有 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、NiO 或其组合。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层,其特征在于,其厚度为 10–500 μm (微米)。
8. 如权利要求 7 所述的涂层,其特征在于,其厚度为 50–200 μm (微米)。
9. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层,其特征在于,所述金属涂层的厚度为 0.01–20 μm (微米)。
10. 如权利要求 9 所述的涂层,其特征在于,所述金属涂层的厚度为 0.2–2 μm (微米)。
11. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层,其特征在于,所述热电层具有高度为 L_T ,所述金属涂层和金属氧化物涂层各自具有高度为 $L_{\text{M\&M' OX}}$,其中 $L_{\text{M\&M' OX}} \leq L_T$,且 $(L_T - L_{\text{M\&M' OX}}) / L_T \leq 0.4$ 。
12. 一种含有如权利要求 1 或 2 所述的涂层的器件。
13. 一种如权利要求 1 或 2 所述的涂层的制备方法,其特征在于:
提供含有热电材料的热电层;
在所述热电层上形成一层或多层金属涂层,其中所述金属涂层形成与所述热电层接触的相向表面;
在所述金属涂层上形成一层或多层金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层含有金属氧化物,其中所述金属氧化物形成与所述金属涂层的相向表面接触的表面;或是在所述金属涂层上形成一层或多层 SiO_2 涂层,其中所述 SiO_2 涂层形成与所述相向表面接触的表面。
14. 一种如权利要求 13 所述的涂层的制备方法,其特征在于:
所述全部或部分金属涂层由以下方法形成:热蒸发法、电弧喷涂法、等离子喷涂法、火焰喷镀法、真空溅射法、电化学蒸汽沉积法、电镀法、或沉积法 (electroless deposition)。
15. 一种如权利要求 13 所述的涂层的制备方法,其特征在于:
所述全部或部分金属氧化物涂层由以下方法形成:

热蒸发沉积法、真空溅射法、等离子喷涂法、溶胶法(sol-gel)、化学溶液沉积法(chemical solution deposition)、或化学蒸汽沉积法(chemical vapor deposition)。

16. 一种如权利要求 13 所述的涂层的制备方法,其特征在于:

所述全部或部分金属氧化物涂层由以下方法形成:

将金属氧化物沉积在所述金属涂层的相向表面上。

17. 一种如权利要求 13 所述的涂层的制备方法,其特征在于:

通过对所述金属涂层的至少部分氧化,使得所述金属氧化物涂层与所述金属涂层的相向表面接触。

一种用于热电材料的涂层及其含有该涂层的器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热电材料的涂层及其含有该材料的元件（或称为器件）的结构和制备方法，属于热电材料及器件领域。

背景技术

[0002] 热电发电是利用半导体热电材料的赛贝克（Seebeck）效应将热能（温差）直接转化为电能的发电技术。热电发电系统结构紧凑、性能可靠和移动性好，由于没有运行部件运行时无噪声、无磨损和无泄漏，是环境友好型的绿色能源技术，适用于低能量密度的回收利用，在工业余热和汽车尾气废热的回收利用等领域均具有广泛的应用前景。热电转换效率主要取决于材料的无量纲性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ ，其中 S 是赛贝克系数， σ 是电导率， κ 是热导率和 T 是绝对温度。材料的 ZT 值愈高，热电转换的效率愈高。

[0003] 由于具有大的晶胞、重的原子质量和大的载流子迁移率特征，且 Sb 十二面体中存在填充原子的扰动作用， $CoSb_3$ 基方钴矿热电材料在 500–850K 之间呈现优异的高温热电性能， n -型 $Yb_yCo_4Sb_{12}$ (800K) 和 p -型 $Ca_xCe_yCo_{2.5}Fe_{1.5}Sb_{12}$ (750K) 的最高 ZT 值分别达 1.4 和 1.2。综合性能、价格、安全性和制备方法，在众多新型热电材料体系中， $CoSb_3$ 基方钴矿是最有前途的商用中高温热电材料，有望替代目前普遍采用的 $PbTe$ 热电材料。

[0004] 由于 $CoSb_3$ 基方钴矿热电材料的最佳热电性能位于 500–850K 之间，所以 $CoSb_3$ 基方钴矿热电器件中靠近高温端的热电元件工作温度可以高达 850K。由于 Sb 元素的高温蒸气压很高（参图 1），850K 下约为 10Pa，较其它元素 Fe 、 Co 和 Ce 等高 12 个数量级（David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2005），所以因 Sb 元素的高温损失而导致的热电器件性能恶化非常严重。

[0005] 为了避免因热电材料在高温使用过程中的挥发而导致的器件性能恶化，必须对材料的表面进行涂覆封装。这种对热电材料在高温使用环境下进行涂层保护的措施可以追溯到更早期的 $SiGe$ 热电材料。 $SiGe$ 热电元件的高温端使用温度可以高达 1273K，通过涂覆 Si_3N_4 涂层可以很好地保护 $SiGe$ 热电材料，涂层的厚度为毫米级（Kelly C.E. Proceedings of the 10th intersociety energy conversion engineering conference, American Institute of Chemical Engineers, New York 1975, P. 880–6）。针对 $CoSb_3$ 基方钴矿热电材料中的 Sb 高温挥发问题，El-Genk 等提出在方钴矿材料表面采用金属涂层的方法来解决（Mohamed S. El-Genk et. al. Energy Conversion and Management, 47 (2006) 174 ; Hamed H. Saber, Energy Conversion and Management, 48 (2007) 1383）。文章建议对分段器件（ p 型元件： $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}+Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ ， n 型元件： $CoSb_3+Bi_2Te_{2.95}Se_{0.05}$ ）可供涂层采用的金属元素有 Ta 、 Ti 、 Mo 和 V ，金属涂层的厚度假设为 $1 \sim 10 \mu m$ ，理论推导结果显示，金属涂层的电导率愈高或者涂层的厚度愈厚，则峰值输出功率愈高，但峰值转换效率愈低。论文并未提及涂层的制备方法和四种涂层的实验数据比较。

[0006] El-Genk 等提出在特定成分 $CoSb_3$ 基方钴矿材料的表面涂覆金属涂层的方法，虽然为 Sb 的高温挥发问题提供了一种思路，但是涵盖范围过于狭窄，并且未能解决 $CoSb_3$ 基方

钴矿材料及其元件在实际使用环境中需要面对的材料高温氧化问题。

[0007] 因此,本领域迫切需要一种可以解决高温氧化问题的用于热电材料的涂层及其含有该材料的器件。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于获得一种可以解决高温氧化问题的用于热电材料的涂层。

[0009] 本发明的第二目的在于获得可以解决高温氧化问题的含有该材料的器件。

[0010] 本发明的第三目的在于获得一种可以解决高温氧化问题的用于热电材料的涂层的制备方法。

[0011] 在本发明的第一方面,提供了一种涂层,其包括:

[0012] 含有热电材料的热电层;

[0013] 一层或多层金属涂层,其中所述金属涂层形成与所述热电层接触的表面以及另一相向表面;

[0014] 一层或多层金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层含有金属氧化物,其中所述金属氧化物涂层形成与所述相向表面接触的表面。

[0015] 在一个具体实施方式中,所述热电材料选自填充和/或掺杂方钴矿。

[0016] 在一个具体实施方式中,所述填充和/或掺杂方钴矿选自 CoSb_3 基方钴矿。

[0017] 在一个具体实施方式中,所述金属涂层含有 Ta、Nb、Ti、Mo、V、Al、Zr、Ni、NiAl、TiAl、NiCr 或其组合。

[0018] 在一个具体实施方式中,所述金属氧化物涂层含有 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 NiO 、 SiO_2 或其组合。

[0019] 在一个具体实施方式中,其厚度为 10-500 μm (微米)。

[0020] 在一个具体实施方式中,其厚度为 50-200 μm (微米)。

[0021] 在一个具体实施方式中,所述金属涂层的厚度为 0.01-20 μm (微米)。

[0022] 在一个具体实施方式中,所述金属涂层的厚度为 0.2-2 μm (微米)。

[0023] 在一个具体实施方式中,所述热电层具有厚度为 L_T ,所述金属涂层和金属氧化物涂层各自具有厚度为 $L_{\text{M\&M}'\text{Ox}}$,其中 $L_{\text{M\&M}'\text{Ox}} \leq L_T$,且 $(L_T - L_{\text{M\&M}'\text{Ox}})/L_T \leq 0.4$ 。

[0024] 本发明的第二方面在于获得一种含有本发明的涂层的器件。

[0025] 本发明的第三方面在于获得所述的涂层的制备方法,其包括:

[0026] 提供含有热电材料的热电层;

[0027] 在所述热电层上形成一层或多层金属涂层,其中所述金属涂层形成与所述热电层接触的表面以及另一相向表面;

[0028] 在所述金属涂层上形成一层或多层金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层含有金属氧化物,其中所述金属氧化物形成与所述金属涂层的相向表面接触的表面。

[0029] 在一个具体实施方式中,所述全部或部分金属涂层由以下方法形成:热蒸发法、电弧喷涂法、等离子喷涂法、火焰喷镀法、真空溅射法、电化学蒸汽沉积法、电镀法、或沉积法(electroless deposition)。

[0030] 在一个具体实施方式中,所述全部或部分金属氧化物涂层由以下方法形成:

[0031] 热蒸发沉积法、真空溅射法、等离子喷涂法、溶胶法(sol-gel)、化学溶液沉积法

(chemical solution deposition)、或化学蒸汽沉积法 (chemical vapor deposition)。

[0032] 在一个具体实施方式中,通过对所述金属涂层的至少部分氧化,使得所述金属氧化物涂层与所述金属涂层的相向表面接触。

附图说明

[0033] 图 1 示出了一些元素的高温蒸气压。

[0034] 图 2. 为具有多层涂层的 CoSb_3 基方钴矿 π 型器件。

[0035] 图 3 为对应于图 2 中多层包覆体热电元件 (左:圆形,右:方形) 的俯视剖面图。

[0036] 图 4 为 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 核心包覆体材料界面 SEM 照片。

具体实施方式

[0037] 本发明人经过广泛而深入的研究,通过改进制备工艺,采用物理及化学的方法,在热电材料 (以 CoSb_3 基方钴矿材料作为代表) 的表面形成金属和氧化物两类多层涂层,达到高温下既阻止 Sb 挥发又抑制材料氧化的双重目的,提高 CoSb_3 基方钴矿材料及其器件的耐久性和使用可靠性。在此基础上完成了本发明。

[0038] 本发明的构思如下:

[0039] 本发明针对热电材料 (典型地如 CoSb_3 基方钴矿材料) 及元件使用的需要及现有技术缺乏,利用物理或者化学的制备方法在 CoSb_3 基方钴矿材料或者元件的表面涂覆金属和氧化物两类物质的多层涂层,以阻止高温使用情形下 Sb 元素的挥发和材料的氧化。

[0040] 本发明的技术手段如下:

[0041] 本发明涉及一种具有多层涂层结构的热电材料及其元件的制备方法,属于热电材料及器件领域。材料的组成式为 $\text{SKT}/\text{M}/\text{M}'\text{O}_x$, SKT 包括但不限于 CoSb_3 基方钴矿化合物、掺杂 CoSb_3 基方钴矿化合物、 CoSb_3 基填充方钴矿化合物、掺杂的 CoSb_3 基填充方钴矿化合物, M 为金属层,包括但不限于 Ta、Nb、Ti、Mo、V、Al、Zr、Ni、NiAl、TiAl、NiCr 中的一种或其中多种成分构成的合金, $\text{M}'\text{O}_x$ 为金属氧化层,包括但不限于 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、NiO、 SiO_2 中的一种或其中多种的复合物或其中多种氧化物构成的多层结构。 $\text{SKT}/\text{M}/\text{M}'\text{O}_x$ 材料或元件具有同芯多层包覆结构,即在 SKT 材料表面包覆一层金属 M 层,在 M 层表面包覆一层或多层 $\text{M}'\text{O}_x$ 层。包覆层的作用在于抑制 SKT 中 Sb 的挥发和 SKT 材料的氧化。金属 M 层的主要作用在于改善 MO_x 包覆层的致密度、连续性和结合强度。制备包覆层的方法包括热蒸发法、物理溅射法、电弧喷涂法、等离子热喷涂法、电化学沉积法、化学气相沉积法、溶液化学沉积法和脉冲电沉积法等。涂层的总厚通常 $10 \sim 500 \mu\text{m}$, 其中 M 层的厚度为 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$, $\text{M}'\text{O}_x$ 层的厚度为 $9.99 \sim 499.9 \mu\text{m}$ 。本发明作为一种 CoSb_3 基方钴矿同芯多层材料的制备方法可以有效地阻止材料中 Sb 的高温挥发和 SKT 的氧化,高温老化结果显示具有包覆层 π 型元件的转换效率 1000 小时高温老化试验后仍然基本保持不变,而无包覆层的相同 π 形元件的转换效率 1000 小时老化后降低 70%。本发明显著地提高了 CoSb_3 基方钴矿材料及其器件的耐久性,使其作为实用的热电材料与器件在室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内可以长期工作。

[0042] 本文中,所述“相向”(opposing)是指二者的位置关系是相互面对的 (opposing)。

[0043] 以下对本发明的各个方面进行详述：

[0044] 如图 2 和图 3 所示，示出了经过涂覆的同芯多层结构的涂层或者元件，其通式为 SKT/M/M' O_x (参图 2 和图 3)，也即热电材料 (SKT)/涂层 (M/M' O_x) 的结构。

[0045] 其中 SKT 可以是 CoSb₃ 基方钴矿材料、掺杂 CoSb₃ 基方钴矿化合物、CoSb₃ 基填充方钴矿化合物、掺杂的 CoSb₃ 基填充方钴矿化合物、以及以上化合物为主相的复合材料；还可以是笼型化合物热电材料、半哈斯勒热电材料、碲化铋基材料、掺杂碲化铋基化合物、碲化铋基填充化合物、掺杂的碲化铋基填充化合物、以及以上化合物为主相的复合材料。优选地为 CoSb₃ 基方钴矿材料、掺杂 CoSb₃ 基方钴矿化合物、CoSb₃ 基填充方钴矿化合物、掺杂的 CoSb₃ 基填充方钴矿化合物、以及以上化合物为主相的复合材料。

[0046] 金属涂层 M 是金属或合金的薄膜状涂层，包括但不限于 Ta、Nb、Ti、Mo、V、Al、Zr、Ni、NiAl、TiAl、NiCr 中的一种或其中多种成分构成的合金。

[0047] M' O_x 是金属氧化物的涂层，可以是 TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Al₂O₃、ZrO₂、NiO、SiO₂ 中的一种或其中多种的复合物或其中多种氧化物构成的多层结构中的一种或其中多种的复合物或其中多种氧化物构成的多层结构。

[0048] 本发明提供了一种含多层涂覆层的 CoSb₃ 基方钴矿化合物材料及其器件的制备方法，核心是通过物理或者化学的方法在外层或外面几层形成附着力强、致密度高和连续性好的氧化物层，而内层是一层或者多层的金属层，该金属过渡层既可以阻止 Sb 元素的高温挥发，又可以提高氧化物层与方钴矿材料之间的结合强度。

[0049] 所述全部或部分金属涂层可以由以下方法形成：热蒸发法、电弧喷涂法、等离子喷涂法、火焰喷镀法、真空溅射法、电化学蒸汽沉积法、电镀法、或沉积法 (electroless deposition)。

[0050] 所述全部或部分金属氧化物涂层可以由以下方法形成：热蒸发沉积法、真空溅射法、等离子喷涂法、溶胶法 (sol-gel)、化学溶液沉积法 (chemical solution deposition)、或化学蒸汽沉积法 (chemical vapor deposition)。

[0051] 在本发明的一个优选实施方式中，本发明优选地采用填充（和 / 或者）掺杂的 CoSb₃ 基方钴矿化合物材料或者元件为核芯，利用热蒸发法、物理溅射法、电弧喷涂法、脉冲电沉积法、电化学沉积法和电镀法等方法在方钴矿材料的表面形成一层或多层的 M 过渡层材料。在 M 层的表面通过热蒸发法、物理溅射法、等离子热喷涂法、Sol-Gel 法、溶液化学沉积法 (Chemical Solution Deposition) 和化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition) 等方法生成一层或多层氧化物 M' O_x 层。对于那些容易氧化的金属元素，M' O_x 层还可以通过金属 M 层在合适的氧分压下直接氧化获得，此时氧分压及其温度是控制厚度的重要工艺参数。

[0052] 两类涂层中，内层 M 过渡层相对较薄，为 0.01 ~ 20 μm (微米)，主要是为了增加 M' O_x 层的结合强度。M 层的总厚度取决于方钴矿材料核芯及 M 层本身的成分、热导率及电导率、形成 M 层的方法、M' O_x 层的成分等因素，控制 M 层厚度的关键是要防止形成热流与电流的快速旁路通道。外层 M' O_x 保护层相对较厚，M' O_x 层的厚度取决于材料成分、形成 M' O_x 层的方法、M' O_x 层的致密度和热导率等。两类涂层的总厚度为 10 ~ 500 μm。

[0053] 如果 CoSb₃ 基方钴矿多层包覆材料作为热电元件构成器件时，元件外围涂层的长（高）度应小于或等于元件的长（高）度，若小于元件长（高）度时，元件靠近低温端可留

有不大于元件总长度 40% 的无涂层区域。涂层的长（高）度取决于元件的长（高）度、高温端的温度、涂层特别是 M 过渡层的厚度和方钴矿元件核芯的热性能。在 π 型器件中，如果元件表面涂层的长度小于元件的长度，p 型和 n 型元件上的涂层长度可以不一样长，关键是只要两元件上未涂覆部分的使用温度接近即可。

[0054] 本发明的优点在于：

[0055] ①采用本发明制备的 π 型热电器件，其高温环境下持续使用的耐久性及其可靠性有明显地改善。尽管与无涂层材料组成的器件相比，涂层包覆体材料构成的器件在热电转换效率和电功率方面略有下降，但是高温（850K）长时间（1000 小时）运行性能的恶化不明显，而无涂层保护的器件在高温长时间运行后，热电转换效率下降约 70%。

[0056] ②涂层材料可以有效地阻止 SKT 材料中 Sb 元素的高温挥发和 SKT 的氧化；其中，M 层的主要作用在于（1）阻止 Sb 元素的高温挥发、（2）提高 $M'O_x$ 层的附着力、致密度、连续性以及结合强度。

[0057] 如无具体说明，本发明的各种原料均可以通过市售得到；或根据本领域的常规方法制备得到。除非另有定义或说明，本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0058] 本发明的其他方面由于本文的公开内容，对本领域的技术人员而言是显而易见的。

[0059] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件进行。除非另外说明，否则所有的份数为重量份，所有的百分比为重量百分比，所述的聚合物分子量为数均分子量。

[0060] 除非另有定义或说明，本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0061] 实施例 1

[0062] CoSb_3 基填充 n 型方钴矿材料名义成分为 $\text{Ba}_{0.24}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ，将烧结好的块体材料加工成 $3 \times 3 \times 15\text{mm}^3$ 的长方体样品。先在材料的四周表面采用电弧喷涂法形成一层约 $5 \mu\text{m}$ NiCrMo ($\text{Ni} : \text{Cr} : \text{Mo} = 68 : 24 : 8$) 层，电弧喷涂的工艺参数为：电弧电压 $28 \sim 30\text{V}$ ，工作电流 $180 \sim 200\text{A}$ ，气体压力 $0.4 \sim 0.6\text{MPa}$ ，喷涂距离 $150 \sim 200\text{mm}$ 。再在 NiCrMo 层上用等离子体喷涂的方法形成一层约 $60 \mu\text{m}$ SiO_2 ，等离子体喷涂的工艺参数为：喷涂距离 $70 \sim 100\text{mm}$ ，送粉率 $0.5 \sim 1\text{g/min}$ ，喷涂电流 $70 \sim 100\text{A}$ ，离子气 Ar 流量 $1 \sim 1.5\text{L/min}$ ，送粉气 Ar 流量 $1 \sim 3\text{L/min}$ 。

[0063] 实施例 2：

[0064] CoSb_3 基填充 n 型方钴矿材料名义成分为 $\text{Ba}_{0.18}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ，将烧结好的块体材料加工成 $3 \times 3 \times 15\text{mm}^3$ 的长方体样品。先在材料的四周表面采用磁控溅射法形成一层约 $2 \mu\text{m}$ 的 Al 层。Al 靶直径为 75mm ，厚度为 5mm ，溅射气体为高纯氩气（Ar 纯度为 99.999），氩气流量为 15mL/min 。镀膜时系统的背底真空为 10Pa ，工作气压为 0.2Pa 。样品温度为常温（ 20°C ），溅射功率为 40W ，薄膜沉积速率约为 12nm/min 。最后含铝层的样品被置于 150°C 的

空气中氧化 1 小时使其表面生成 Al_2O_3 涂层。

[0065] 实施例 3：

[0066] 此实施例为采用 CoSb_3 基填充型方钴矿同芯多层包覆体元件构成的 π 型器件。p 型元件核芯名义成分为 $\text{Ce}_{0.9}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_{12}$, n 型元件核芯名义成分为 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 。将烧结好的块体材料加工成 $3 \times 3 \times 20\text{mm}^3$ 的长方体样品。先在 p 型和 n 型元件的一端（含端面）用碳纸遮盖约 3.5 和 5.5mm, 同时在另一端用相同材料涂覆遮盖住端面区域。采用电弧喷涂法在两元件的裸露表面喷涂一层约 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的 Mo 层, 再用等离子喷涂法在 Mo 层的基础上喷涂一层约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的 ZrO_2 。最后去除遮盖用碳纸, 获得涂层长度分别为 16.5 和 14.5mm 的 p 型和 n 型元件（参图 4）。

[0067] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考, 就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解, 在阅读了本发明的上述内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

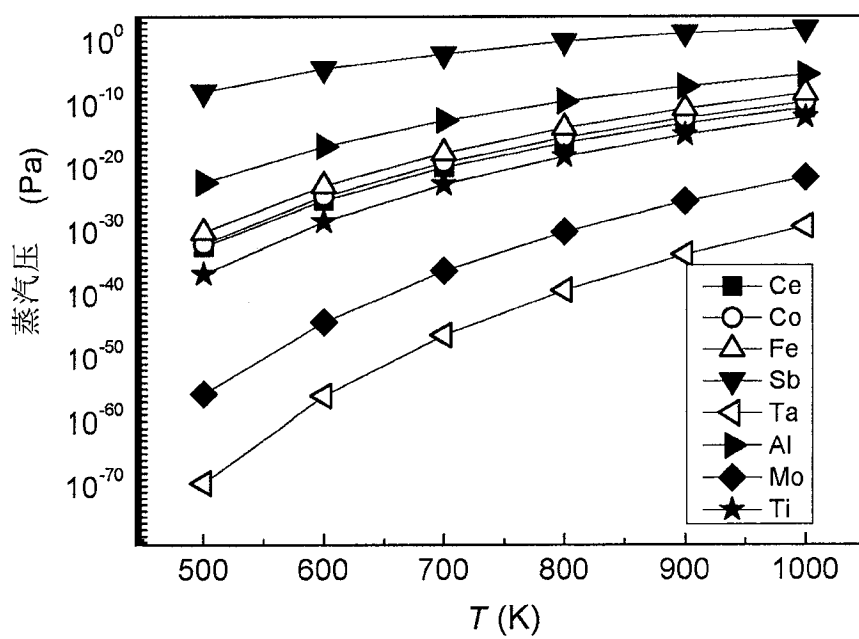


图 1

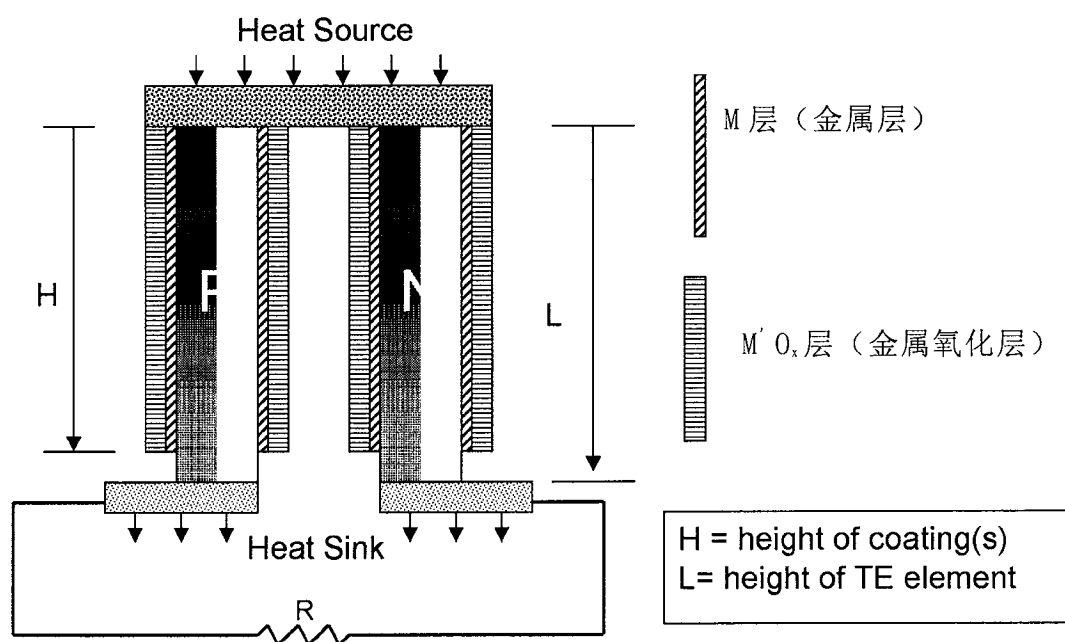


图 2

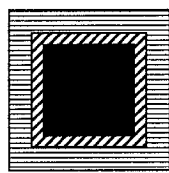
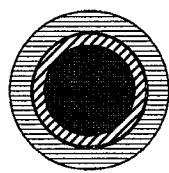


图 3

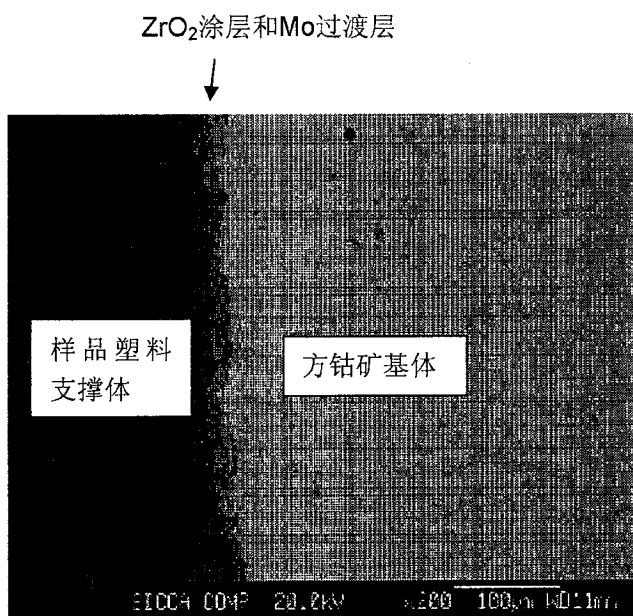


图 4