

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4468044号
(P4468044)

(45) 発行日 平成22年5月26日 (2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日 (2010.3.5)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 L 35/14 (2006.01) HO 1 L 35/14
C 2 2 C 13/00 (2006.01) C 2 2 C 13/00
HO 1 L 35/34 (2006.01) HO 1 L 35/34

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-100813 (P2004-100813)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝
(22) 出願日	平成16年3月30日 (2004.3.30)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2005-286229 (P2005-286229A)	(73) 特許権者	303058328 東芝マテリアル株式会社
(43) 公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)		神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
審査請求日	平成19年1月18日 (2007.1.18)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊

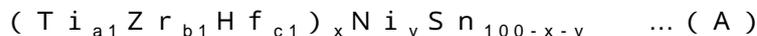
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料および熱電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記組成式(A)



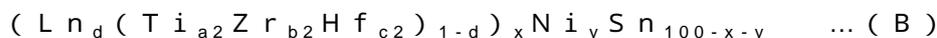
(ここで、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $0 \leq y \leq 35$ である)

で表わされ、格子定数が異なる2相のMgAgAs型結晶相を有し、X線回折における格子定数の小さなMgAgAs型結晶相の(422)回折面からの回折ピーク強度を I_1 、格子定数の大きなMgAgAs型結晶相の(422)回折面からの回折ピーク強度を I_2 とすると、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値が0.2~0.8の範囲にあることを特徴とする熱電材料。

10

【請求項2】

下記組成式(B)



(ここで、LnはYおよび希土類元素からなる群より選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $0 \leq y \leq 35$ である)

で表わされ、格子定数が異なる2相のMgAgAs型結晶相を有し、X線回折における格子定数の小さなMgAgAs型結晶相の(422)回折面からの回折ピーク強度を I_1 、格子定数の大きなMgAgAs型結晶相の(422)回折面からの回折ピーク強度を I_2

20

とするとき、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値が 0.2 ~ 0.8 の範囲にあることを特徴とする熱電材料。

【請求項 3】

前記組成式 (A) または (B) における Ti, Zr および Hf の一部が、V, Nb, Ta, Cr, Mo および W からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱電材料。

【請求項 4】

前記組成式 (A) または (B) における Ni の一部が、Mn, Fe, Co および Cu からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の熱電材料。

10

【請求項 5】

前記組成式 (A) または (B) における Sn の一部が、Si, Mg, As, Sb, Bi, Ge, Pb, Ga および In からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の熱電材料。

【請求項 6】

交互に直列に接続された p 型熱電材料および n 型熱電材料を含み、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料の少なくとも一方は請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は熱電材料および熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境問題に対する意識の高揚から、フロンレス冷却機器であるペルチェ効果を利用した熱電冷却素子に関する関心が高まっている。また、二酸化炭素排出量を削減するために、未利用廃熱エネルギーを使った発電システムを提供する、ゼーベック効果を利用した熱電発電素子に関する関心が高まっている。

【0003】

従来、室温付近で使用される代表的な熱電材料としては、効率の高さから、Bi-Te 系の単結晶または多結晶が挙げられる。p 型および n 型の両方の Bi-Te 系熱電材料を用いて熱電変換素子を作製する際には、n 型 Bi-Te として Se を添加したものをしているのが一般的である。また、室温より高温で使用される代表的な熱電材料としては、やはり効率の高さから、Pb-Te 系材料が挙げられる。これらの Bi-Te 系や Pb-Te 系の熱電変換素子に用いられている、Se (セレン)、Pb (鉛)、Te (テルル) のような元素は人体にとって有毒有害であり、地球環境問題の観点からも好ましくない。このため、Bi-Te 系、Pb-Te 系の熱電材料に代わる無害な熱電材料の検討がなされている。

30

【0004】

熱電材料の性能指数 Z は、下記式 (1) で表される。

40

$$Z = \frac{S^2}{\rho R} \dots (1)$$

ここで、 S は熱電材料のゼーベック係数、 ρ は熱電材料の電気抵抗率、 R は熱電材料の熱伝導率である。Z は温度の逆数の次元を有し、この性能指数 Z に絶対温度を乗ずると無次元の値となる。この Z T 値は無次元性能指数と呼ばれ、高い Z T 値を持つ熱電材料ほど熱電変換効率が大きくなる。上記式 (1) からわかるように、熱電材料には、より高いゼーベック係数、より低い電気抵抗率、より低い熱伝導率が求められる。

【0005】

前述したような有害物質を全く含まないか極力低減した熱電材料の一つとして、MgAgAs 型結晶相を有するハーフホイスラー化合物が知られている (例えば、非特許文献 1 参照)。しかし、従来知られているハーフホイスラー化合物の Z T 値は十分とはいえず、

50

Z T 値の向上が要望されていた。

【非特許文献 1】J. Phys.: Condens. Matter, 11, 1697-1709(1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

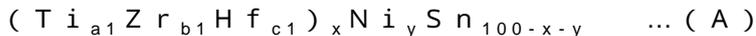
【0006】

本発明の目的は、毒性が低く高性能なハーフホイスラー化合物系の熱電材料を提供するとともに、この熱電材料を用いてより優れた性能を有する熱電変換素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様に係る熱電材料は、下記組成式 (A)

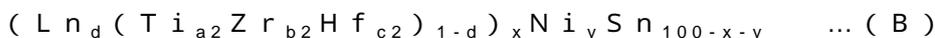


(ここで、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

で表わされ、格子定数が異なる 2 相の MgAgAs 型結晶相を有し、X 線回折における格子定数の小さな MgAgAs 型結晶相の (422) 回折面からの回折ピーク強度を I_1 、格子定数の大きな MgAgAs 型結晶相の (422) 回折面からの回折ピーク強度を I_2 とするとき、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値が $0.2 \sim 0.8$ の範囲にあることを特徴とする。

【0008】

本発明の他の態様に係る熱電材料は、下記組成式 (B)



(ここで、Ln は Y および希土類元素からなる群より選択される少なくとも一種であり、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < b2 < 1$ 、 $0 < c2 < 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d < 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

で表わされ、格子定数が異なる 2 相の MgAgAs 型結晶相を有し、X 線回折における格子定数の小さな MgAgAs 型結晶相の (422) 回折面からの回折ピーク強度を I_1 、格子定数の大きな MgAgAs 型結晶相の (422) 回折面からの回折ピーク強度を I_2 とするとき、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値が $0.2 \sim 0.8$ の範囲にあることを特徴とする。

【0009】

本発明のさらに他の態様に係る熱電変換素子は、交互に直列に接続された p 型熱電材料および n 型熱電材料を含み、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料の少なくとも一方は上記の熱電材料を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、より高性能なハーフホイスラー化合物系の熱電材料を提供することができ、これによって優れた性能の熱電変換素子を提供することができる。本発明に係る熱電材料および熱電変換素子は公知の Bi-Te 系材料や Pb-Te 系材料と比較して毒性が小さいためリサイクル性が高く、地球環境問題の観点からも好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明者らは有害物質を全く含まないまたは極力低減した熱電材料の一つとして、MgAgAs 型結晶相を有するハーフホイスラー化合物に注目し、その高性能化を研究してきた。その結果、格子定数が異なる 2 相の MgAgAs 型結晶相を有する熱電材料は高い Z T 値を示すことを見出した。より具体的には、X 線回折における格子定数の小さな MgAgAs 型結晶相の (422) 回折面からの回折強度を I_1 、格子定数の大きな MgAgAs 型結晶相の (422) 回折面からの回折強度を I_2 とするとき、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値と熱電材料の Z T 値との間に相関があり $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値が $0.2 \sim 0.8$ の範囲である場合に特に優れた性能を発揮することを見出した。より好ましい $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値の範囲は $0.3 \sim 0.6$ である。

【0012】

10

20

30

40

50

$I_1 / (I_1 + I_2)$ の値を制御する方法としては、例えば熱電材料の製造工程中に熱処理を施すことが挙げられる。熱処理を施さないハーフホイスラー化合物の $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は通常 0.2 未満であるが、熱処理によってこの値を 0.2 以上とすることができる。 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は熱処理温度と相関があり、1000 未満の温度での熱処理では 0.2 以上にすることができない場合が多く、1000 以上 1190 以下の温度での熱処理によって 0.2 ~ 0.8 の範囲に調整することができる。1190 を超える温度で熱処理すると $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値が 0.8 を上回る場合が多く、この場合には高い熱電性能を得ることが困難である。より好ましい熱処理温度の範囲は 1100 以上 1180 未満である。このような温度範囲で熱処理することによって前記 $I_1 / (I_1 + I_2)$ 値を 0.3 ~ 0.6 の範囲に調整でき、熱電性能をさらに高めることができる。

10

【0013】

熱電材料をホットプレスによって成形する場合にはホットプレス時の加熱が前記熱処理としての役割を兼ねるため、独立した熱処理を省略することができる。この場合にはホットプレス時の温度条件が重要であり、温度を 1000 以上 1190 以下に設定することにより $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値を 0.2 ~ 0.8 の範囲とすることができる。より好ましいホットプレス温度の範囲は 1100 以上 1180 未満である。このような温度範囲でホットプレスすることによって前記 $I_1 / (I_1 + I_2)$ 値を 0.3 ~ 0.6 の範囲に調整でき、熱電性能をさらに高めることができる。

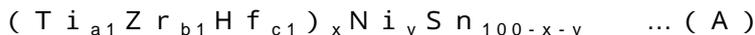
【0014】

20

MgAgAs 型結晶相を含むハーフホイスラー化合物に熱処理を施すことは、例えば J. Phys.: Condens. Matter, 11, 1697-1709(1999) (前記非特許文献 1) や、Phys. Rev. B 59, 8615-8621(1999) に記載されている。しかし、いずれの文献も MgAgAs 型結晶相以外の異相を低減することを目的として熱処理温度を 900 以下に設定しているため、結晶相に関しては本発明と全く異なる。

【0015】

本発明の一実施形態に係る熱電材料は、下記組成式 (A) で表わされる。



(ここで、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)。

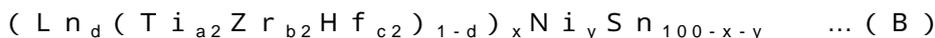
30

【0016】

組成式 (A) で表される熱電材料は、これを MNiSn と表したときの元素 M として同族元素ではあるけれども原子量および原子半径が異なる Ti, Zr および Hf の全てを含むことにより熱伝導率が低減される。x および y の範囲は、それぞれ $30 \leq x \leq 35$ および $30 \leq y \leq 35$ であることが好ましい。x および y のより好ましい範囲は、それぞれ $33 \leq x \leq 34$ および $33 \leq y \leq 34$ である。上記の範囲を逸脱すると、MgAgAs 結晶相以外の結晶相が析出してゼーベック係数を損なうおそれがある。

【0017】

本発明の他の実施態様に係る熱電材料は、下記組成式 (B) で表わされる。



(ここで、Ln は Y および希土類元素からなる群より選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)。

40

【0018】

本発明者は、組成式 (A) で表されるハーフホイスラー化合物 MNiSn (M = Ti, Zr, Hf) における元素 M の一部を、Ti, Zr, Hf のいずれよりも原子半径が大きい、Y および希土類元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換することによって、熱伝導率を改善できることを見出した。このように、Ln (Y, 希土類元素) は、熱電材料の熱伝導率を低減するのに有効な元素である。Ln のうち希土類元素には周期律表における原子番号 57 の La から原子番号 71 の Lu までの全ての元素が含まれ

50

る。融点および原子半径を考慮すると、LnとしてはEr, GdおよびNdが特に好ましい。

【0019】

Lnは少量でもその効果を発揮するが、熱伝導率をより低減するためには、Lnの配合量をLnとM(Ti, Zr, Hf)との総量の0.1原子%以上とすることが好ましい。Lnの配合量が、LnとM(Ti, Zr, Hf)との総量の30原子%を超えた場合には、MgAgAs型結晶相以外の結晶相、例えばLnSn₃相の析出が顕著になって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。このため、dの範囲は0 < d ≤ 0.3とすることが好ましく、0.001 ≤ d ≤ 0.3とすることがより好ましい。

【0020】

前記組成式(B)で表される熱電材料においては、元素MであるTi, ZrおよびHfの全てが必ずしも同時に含まれている必要はない。このため、a₂, b₂, c₂の範囲は、0 ≤ a₂ ≤ 1, 0 ≤ b₂ ≤ 1, 0 ≤ c₂ ≤ 1, a₂ + b₂ + c₂ = 1と規定されている。xおよびyの範囲はそれぞれ30 ≤ x ≤ 35および30 ≤ y ≤ 35であることが好ましい。組成式(A)で表される熱電材料と同様に、上記の範囲を逸脱すると、MgAgAs結晶相以外の結晶相が析出してゼーベック係数を損なうおそれがある。

【0021】

ハーフホイスラー化合物においては、総価電子数が18近傍である場合に大きなゼーベック係数が観測される。例えば、ZrNiSnにおける外殻電子配置は、Zr(5d²6s²)、Ni(3d⁸4s²)、Sn(5s²5p²)であり、価電子の総数は18となる。TiNiSnおよびHfNiSnも同様に、価電子の総数は18となる。これに対して、組成式(B)で表わされるように元素M(Ti, Zr, Hf)の一部を希土類元素で置換した場合、外殻電子配置が(5d¹6s²)である希土類元素(Ce, Eu, Ybを除く)を含むハーフホイスラー化合物では総価電子数が18からずれてしまうおそれがある。そこで、xおよびyを適宜調整してこれを補うことが好ましい。

【0022】

本発明の実施形態においては、前記組成式(A)または(B)における元素M(Ti, Zr, Hf)の一部を、V, Nb, Ta, Cr, MoおよびWからなる群より選択される少なくとも一種の元素M'で置換してもよい。元素M'は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。元素Mの一部を元素M'で置換することによって、MgAgAs型結晶相の総価電子数を調整して、ゼーベック係数を増大させたり電気抵抗率を低下させたりすることができる。また、元素M'と希土類元素とを併用することによって、総価電子数が18近傍になるように総価電子数を調整することによっても、ゼーベック係数を増大させることができる。ただし、元素M'の置換量は元素M(Ti, Zr, Hf)の30原子%以下とすることが好ましい。元素M'の置換量が30原子%を超えると、MgAgAs型結晶相以外の結晶相が析出して、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0023】

本発明の実施形態においては、前記組成式(A)または(B)におけるNiの一部を、Mn, Fe, CoおよびCuからなる群より選択される少なくとも一種の元素B'で置換してもよい。元素B'は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。Niの一部を元素B'で置換することによって、MgAgAs型結晶相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数を増大させたり、電気抵抗率を低下させたりすることができる。元素B'の置換量は、一般的には、Niの50原子%以下にすることが好ましい。特に、Niの一部をCuで置換する場合にCuが多すぎるとMgAgAs型結晶相の生成を阻害するおそれがあるため、Cuの置換量はNiの30原子%以下にすることがより好ましい。

【0024】

本発明の実施形態においては、前記組成式(A)または(B)におけるSnの一部を、Si, Mg, As, Sb, Bi, Ge, Pb, GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素X'で置換してもよい。元素X'は、単独でまたは2種以上を組み

10

20

30

40

50

合わせて用いることができる。Snの一部を元素X'で置換することによって、MgAgAs型結晶相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数を増大させたり、電気抵抗率を低下させたりすることができる。元素X'は、有害性、有毒性、材料コストを考慮すると、Si、SbおよびBiから選択することが特に好ましい。元素X'の置換量は、Snの30原子%以下とすることが好ましい。元素X'の置換量が30原子%を超えた場合には、MgAgAs型結晶相以外の結晶相が析出して、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0025】

本発明の実施形態に係る熱電材料は、例えば以下のような方法により製造することができる。

10

【0026】

まず、所定量の各元素を含有する合金を、アーク溶解や高周波溶解などによって作製する。合金の作製に当たっては、単ロール法、双ロール法、回転ディスク法、ガスアトマイズ法などの液体急冷法、またはメカニカルアロイング法などの固相反応を利用した方法などを採用することもできる。液体急冷法やメカニカルアロイング法は、合金を構成する結晶相を微細化する、結晶相内への元素の固溶域を拡大するなどの点で有利であり、熱伝導率を低減するのに寄与する。

【0027】

また、溶解プロセスを経ずに、原料金属粉末をホットプレスして合金を作製することもできる。

20

【0028】

次に、作製された合金に対して熱処理を施す（なお、ホットプレスにより合金を作製する場合には、ホットプレス時の加熱が熱処理としての役割を兼ねている）。この熱処理によってMgAgAs型結晶相以外の結晶相の低減や結晶粒子径の制御が可能である。また、この熱処理によって前述したように $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値を制御することができ、これによって高いZT値を持つ熱電材料を得ることができる。なお、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は、熱処理以外にも前述した溶解方法や原料の配合量によっても制御することができる。

【0029】

溶解、液体急冷、メカニカルアロイングおよび熱処理などの工程は、合金の酸化を防止するという観点から、例えばArなどの不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

30

【0030】

次に、合金をボールミル、ブラウンミル、スタンプミルなどにより粉砕して合金粉末を得た後、合金粉末を焼結法、ホットプレス法、SPS法などによって一体成形する。合金の酸化を防止するという観点から、一体成形は例えばArなどの不活性雰囲気中で行うことが好ましい。このような一体成形は通常、合金粉末を加熱して実施するため、加熱温度や加熱時間を制御することによって、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値を制御することが可能である。

【0031】

次いで、得られた成形体を所望の寸法に加工する。成形体の形状や寸法は適宜選択することができる。例えば、外径0.5~10mmで厚み1~30mmの円柱状や、0.5~10mm角で厚み1~30mmの直方体状などとすることができる。

40

【0032】

以上のような方法を用いて得られた熱電材料を用いて、本発明の実施形態に係る熱電変換素子を製造することができる。この際、本発明の実施形態に係る熱電材料のうちn型もしくはp型のいずれか一方または両方を用いて熱電変換素子を製造することができる。n型またはp型のいずれか一方のみに本発明の実施形態に係る熱電材料を用いる場合、他方にはBi-Te系、Pb-Te系などの材料を用いる。

【0033】

図1に本発明の実施形態に係る熱電変換素子の一例の断面図を示す。図1において、1

50

は p 型熱電材料、2 は n 型熱電材料 2 である。p 型熱電材料 1 および n 型熱電材料 2 の下面は、下側の絶縁基板 4 a に支持された電極 3 a によって接続されている。p 型熱電材料 1 および n 型熱電材料 2 のそれぞれの上面上には、電極 3 b、3 b が配置され、その外側に上側の絶縁基板 4 b が設けられている。

【0034】

この熱電変換素子の原理を説明する。下側の絶縁基板 4 a を高温に、上側の絶縁基板 4 b を低温にするように温度差を与える。この場合、p 型熱電材料 1 の内部では正の電荷を持ったホール 5 が低温側（上側）に移動する。一方、n 型熱電材料 2 の内部では負の電荷を持った電子 6 が低温側（上側）に移動する。その結果、p 型熱電材料 1 上部の電極 3 b と n 型熱電材料 2 上部の電極 3 b との間に電位差が生じる。

10

【0035】

図 2 に本発明の実施形態に係る他の熱電変換素子の断面図を示す。この熱電変換素子は、複数の p 型熱電材料 1 と n 型熱電材料 2 とを交互に配置し、下側の絶縁基板 4 a 上の電極 3 a および上側の絶縁基板 4 b 上の電極 3 b によって直列に接続することによって、図 1 に示した構造よりも高い電位差を得て、より大きな電力を確保するようにしたものである。

【実施例】

【0036】

（実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 2）

原料として Ti, Zr, Hf, Ni, Sn, Sb を用意し、 $(Ti_{0.30}Zr_{0.35}Hf_{0.35})_{34}Ni_{33}(Sn_{0.994}Sb_{0.006})_{33}$ で表される合金を得るように各原料を秤量し、アーク溶解にて合金を製造した。その後、得られた合金を、真空中において、表 1 に示す 950 ~ 1250 の範囲の温度でそれぞれ 2 時間熱処理した。

20

【0037】

これらの合金を乳鉢で 45 μm 以下に粉砕し、900 で 1 時間ホットプレスすることにより外径 15 mm、厚み 3 mm の成形体を得た。成形体から所望の形状の試料を切り出して熱電特性の評価に供した。また、残部について粉末 X 線回折で生成相を調査した。

【0038】

図 3 に、典型例として実施例 4 の試料（熱処理温度 1150）について CuK 線を用いた X 線回折パターンを示す。図 3 に示されるように、MgAgAs 型結晶相に由来する回折ピークは全て分離しており、2 相の MgAgAs 型結晶相が存在することが観測された。低角度側のピークから計算される格子定数は 6.075、高角度側のピークから計算される格子定数は 6.028 であった。回折角 2θ が 77 ~ 78° 付近で観測される回折ピークは MgAgAs 型結晶相の (422) 面からの回折に由来するものである。高角度側 ($2\theta = 77.5^\circ$) の回折ピーク強度を I_1 、低角度側 ($2\theta = 76.9^\circ$) の回折ピーク強度を I_2 とするとき、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は 0.44 であった。

30

【0039】

次に、各試料の特性を以下のようにして測定した。各成形体について、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を、アルキメデス法により密度を、DSC（示差走査熱量計）法により比熱をそれぞれ測定した。これらの結果から熱伝導度を求めた。また、各成形体から針状の試料を切り出してゼーベック係数を測定した。さらに、前記針状の試料について 4 端子法にて電気抵抗率を測定した。

40

【0040】

表 1 に、700 K における測定結果とそれらの測定結果から算出された性能指数 ZT ($Z = S^2 T / \rho$) を示す。表 1 には、熱処理温度と $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値も併記している。

【表 1】

	熱処理温度 (°C)	$I_1 / (I_1 + I_2)$	α ($\mu V / K$)	ρ ($m\Omega \cdot cm$)	κ (W / mK)	性能指数 Z T (700 K)
実施例 1	1000	0.21	-262	1.25	2.7	1.42
実施例 2	1050	0.24	-260	1.22	2.8	1.38
実施例 3	1100	0.30	-274	1.25	2.8	1.50
実施例 4	1150	0.44	-275	1.25	2.8	1.51
実施例 5	1175	0.59	-275	1.23	2.9	1.51
実施例 6	1190	0.72	-271	1.21	3.1	1.37
比較例 1	950	0.18	-210	1.21	2.7	0.94
比較例 2	1250	0.81	-235	1.20	3.2	1.07

【0041】

表 1 からわかるように、この試料では熱処理温度によって $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値を制御でき、1000 以上 1190 以下で熱処理を行った場合（実施例 1～6）には $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は 0.2～0.8 の範囲となり、それに応じて高い Z T 値が得られている。また、1100 以上 1180 未満で熱処理を行った場合（実施例 3～5）には $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は 0.3～0.6 の範囲となり、それに応じて 1.5 程度とさらに高い Z T 値が得られている。

【0042】

これに対して、950 で熱処理を行った場合（比較例 1）には $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は 0.2 を下回り、また 1250 で熱処理を行った場合（比較例 2）には $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は 0.8 を上回っている。その結果として、これらの比較例では Z T 値は 0.9～1.1 にとどまり、1.3 を超えるような高い Z T 値は得られないことが明らかに

10

20

30

40

50

なった。

【 0 0 4 3 】

(実施例 7 ~ 1 2、比較例 3 ~ 6)

表 2 に示す各種組成の合金を実施例 1 ~ 6 と同様の方法で製造した。実施例 2 と同様に 1 0 5 0 で熱処理、粉碎、ホットプレスすることにより成形体を得た。

【 0 0 4 4 】

成形体の生成相を X 線回折で調査したところ、いずれも格子定数の異なる 2 相以上の Mg Ag As 型結晶相の存在が示された。

【 0 0 4 5 】

実施例 1 ~ 6 と同様の方法でゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率を測定し、性能指数 $Z T$ を算出した。7 0 0 K における性能指数 $Z T$ の値を表 2 に示す。また、前記 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値を表 2 に併記した。

【表 2】

	組 成	$I_1 / (I_1 + I_2)$	性能指数 Z T (700K)
実施例 7	(Er _{0.05} (Ti _{0.38} Zr _{0.32} Hf _{0.30}) _{0.95}) ₃₃ Ni ₃₄ (Sn _{0.997} Sb _{0.003}) ₃₃	0.35	1.47
実施例 8	(Ti _{0.32} Zr _{0.30} Hf _{0.30} Ta _{0.08}) ₃₄ Ni ₃₄ Sn ₃₂	0.32	1.45
実施例 9	(Ti _{0.36} Zr _{0.30} Hf _{0.30} Nb _{0.04}) ₃₂ Ni ₃₃ Sn ₃₅	0.35	1.43
実施例 10	(Ti _{0.45} Zr _{0.25} Hf _{0.30}) ₃₅ (Ni _{0.996} Co _{0.004}) ₃₄ (Sn _{0.988} Sb _{0.012}) ₃₁	0.35	1.43
実施例 11	(Ti _{0.35} Zr _{0.35} Hf _{0.30}) ₃₃ (Ni _{0.998} Cu _{0.002}) ₃₅ (Sn _{0.988} Sb _{0.012}) ₃₂	0.48	1.44
実施例 12	(Ti _{0.35} Zr _{0.35} Hf _{0.30}) ₃₅ Ni ₃₅ (Sn _{0.990} Sb _{0.008} Si _{0.002}) ₃₀	0.28	1.46
比較例 3	(Ti _{0.30} Zr _{0.35} Hf _{0.35}) ₂₉ Ni ₃₃ (Sn _{0.994} Sb _{0.006}) ₃₈	0.28	1.12
比較例 4	(Ti _{0.30} Zr _{0.35} Hf _{0.35}) ₃₅ Ni ₃₆ (Sn _{0.994} Sb _{0.006}) ₂₉	0.25	1.13
比較例 5	(Gd _{0.32} (Ti _{0.38} Zr _{0.32} Hf _{0.30}) _{0.68}) ₃₃ Ni ₃₄ (Sn _{0.997} Sb _{0.003}) ₃₃	0.27	0.85
比較例 6	(Zr _{0.50} Hf _{0.50}) ₃₃ Ni ₃₄ (Sn _{0.997} Sb _{0.003}) ₃₃	—	0.81

10

20

30

【0046】

表 2 からわかるように、実施例 7 ~ 12 の試料は実施例 2 の試料と比較して若干高い Z T 値を示している。これは、各種の元素による置換効果が現れているものと考えられる。

【0047】

これに対して、比較例 3 ~ 5 はいずれも本発明で規定した組成範囲を逸脱したものであり、 $I_1 / (I_1 + I_2)$ の値は本発明で規定した範囲内であるが、高い Z T 値を得ることはできない。また、比較例 6 は本発明で規定した組成範囲を逸脱し、しかも単一の Mg Ag As 型結晶相で構成され、本発明で規定したように格子定数が異なる 2 相以上の Mg Ag As 型結晶相を含まないので、高い Z T 値を得ることはできない。

【図面の簡単な説明】

【0048】

40

50

【図1】本発明の一実施形態に係る熱電変換素子の断面図。

【図2】本発明の他の実施形態に係る熱電変換素子の断面図。

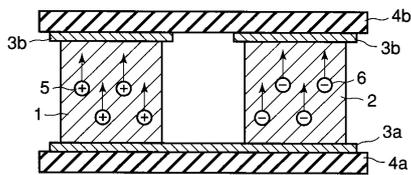
【図3】実施例4の熱電材料の粉末X線回折パターンを示す図。

【符号の説明】

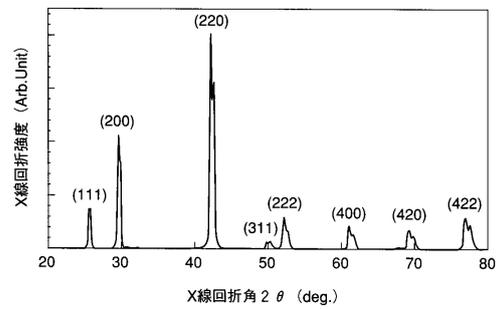
【0049】

1 ... p型熱電材料、2 ... n型熱電材料、3 a、3 b ... 電極、4 a、4 b ... 絶縁基板、5 ... ホール、6 ... 電子。

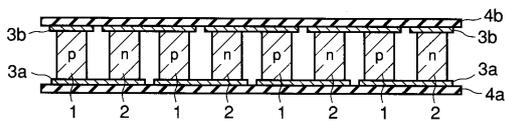
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 桜田 新哉
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 首藤 直樹
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 広納 慎介
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内

審査官 高 橋 英樹

(56)参考文献 特開2004-356607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/14
C22C 13/00
H01L 35/34