

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/108176

発行日 平成21年8月6日(2009.8.6)

(43) 国際公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H01L 35/20 (2006.01)	H01L 35/20	4K018
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/00 3O3Z	
B22F 3/15 (2006.01)	B22F 3/15 M	
B22F 3/14 (2006.01)	B22F 3/14 1O1B	
	B22F 3/14 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全47頁)

出願番号 特願2008-506162(P2008-506162)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2006/323903  
 (22) 国際出願日 平成18年11月30日(2006.11.30)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-74297(P2006-74297)  
 (32) 優先日 平成18年3月17日(2006.3.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

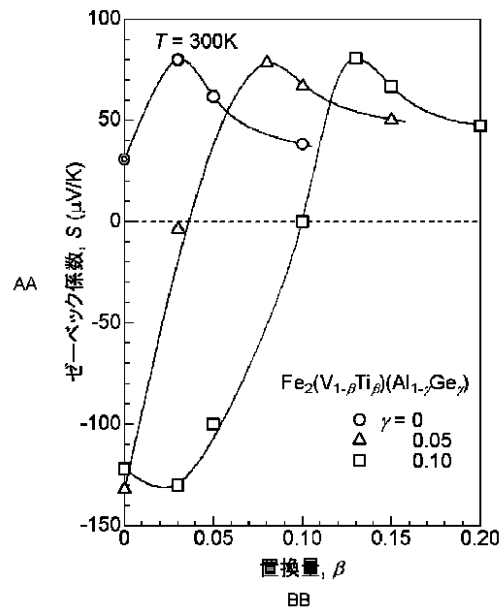
(71) 出願人 304021277  
 国立大学法人 名古屋工業大学  
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番  
 (74) 代理人 110000497  
 特許業務法人グランダム特許事務所  
 (72) 発明者 西野 洋一  
 愛知県名古屋市昭和区御器所町(番地なし)  
 国立大学法人名古屋工業大学内  
 (72) 発明者 井手 直樹  
 愛知県名古屋市昭和区御器所町(番地なし)  
 国立大学法人名古屋工業大学内  
 (72) 発明者 宮下 亜紀  
 愛知県名古屋市昭和区御器所町(番地なし)  
 国立大学法人名古屋工業大学内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料

(57) 【要約】

熱電変換効率が高く、製造コストの低廉化が可能であり、環境汚染のおそれも少ない熱電変換材料を提供する。

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VA1$ の基本構造に対して、Fe、V及びAlの少なくとも2元素の少なくとも一部が他の元素で置換されている。置換する元素及び置換量を選択して化学式当たりの総価電子数が調整されることによって、p型又はn型になるように制御されている。



AA... SEEBECK COEFFICIENT, S(μV/K)  
 BB... SUBSTITUTION AMOUNT, β

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が 24 である  $Fe_2VAl$  の基本構造に対し、

$Fe$  に替えて置換する元素  $Re$  の置換量が一般式  $(Fe_{1-x}Re_x)_2VAl$  を満たす  $0 < x < 1$  の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型に制御されていることを特徴とする熱電変換材料。

## 【請求項 2】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が 24 である  $Fe_2VAl$  の基本構造に対し、

$V$  に替えて置換する元素  $Ti$  及び  $Ta$  の置換量が一般式  $Fe_2(V_{1-(a+b)}Ti_aTa_b)Al$  を満たす  $0 < a < 0.05$ 、 $b < 0.05$  の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型に制御されていることを特徴とする熱電変換材料。

10

## 【請求項 3】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が 24 である  $Fe_2VAl$  の基本構造に対し、

$Fe$  及び  $V$  のそれぞれ少なくとも一部が他の元素で置換され、

$Fe$  に替えて置換する他の元素が  $M$  である場合には、元素  $M$  が周期表における第 4 ~ 6 周期の 7 ~ 10 族からなる群から選ばれ、

20

$V$  に替えて置換する他の元素が  $N$  である場合には、元素  $N$  が周期表における第 4 ~ 6 周期の 4 ~ 6 族からなる群から選ばれており、

元素  $M$  及び元素  $N$  の置換量が一般式  $(Fe_{1-x}M_x)_2(V_{1-y}N_y)Al$  を満たす  $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$  の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型又は 24 を超え、24.5 以下になるようにして n 型に制御されていることを特徴とする熱電変換材料。

## 【請求項 4】

元素  $M$  は  $Rh$ 、 $Ir$  及び  $Pt$  の少なくとも 1 種であり、かつ元素  $N$  は  $Ti$ 、 $Zr$  及び  $Hf$  の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 記載の熱電変換材料。

## 【請求項 5】

30

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が 24 である  $Fe_2VAl$  の基本構造に対し、

$Fe$  及び  $Al$  のそれぞれ少なくとも一部が他の元素で置換され、

$Fe$  に替えて置換する他の元素が  $M$  である場合には、元素  $M$  が周期表における第 4 ~ 6 周期の 7 ~ 10 族からなる群から選ばれ、

$Al$  に替えて置換する他の元素が  $D$  である場合には、元素  $D$  が周期表における第 3 ~ 6 周期の 2 族及び 13 ~ 16 族からなる群から選ばれており、

元素  $M$  及び元素  $D$  の置換量が一般式  $(Fe_{1-x}M_x)_2V(Al_{1-y}D_y)$  を満たす  $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$  の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型又は 24 を超え、24.5 以下になるようにして n

40

## 【請求項 6】

元素  $M$  は  $Mn$ 、 $Re$ 、 $Ru$  及び  $Os$  の少なくとも 1 種であり、かつ元素  $D$  は  $Si$ 、 $Ge$  及び  $Sn$  の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5 記載の熱電変換材料。

## 【請求項 7】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が 24 である  $Fe_2VAl$  の基本構造に対し、

$V$  及び  $Al$  のそれぞれ少なくとも一部が他の元素で置換され、

$V$  に替えて置換する他の元素が  $N$  である場合には、元素  $N$  が周期表における第 4 ~ 6 周期の 4 ~ 6 族からなる群から選ばれ、

50

A 1 に替えて置換する他の元素が D である場合には、元素 D が周期表における第 3 ~ 6 周期の 2 族及び 13 ~ 16 族からなる群から選ばれており、

元素 N 及び元素 D の置換量が一般式  $Fe_2(V_1, N)$  ( $Al_1, D$ ) を満たす  $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$  の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 2.4 未満、2.3 ~ 5 以上になるようにして p 型又は 2.4 を超え、2.4 ~ 5 以下になるようにして n 型に制御されていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 8】

元素 N は Ti、Zr、Hf、Nb 及び Ta の少なくとも 1 種であり、かつ元素 D は Si、Ge 及び Sn の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 項記載の熱電変換材料。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱電変換材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、熱エネルギーと電気エネルギーとの相互変換が可能な熱電変換素子が知られている。この熱電変換素子は、p 型及び n 型の二種類の熱電変換材料から構成されており、この二種類の熱電変換材料を電氣的に直列に接続し、熱的に並列に配置した構成とされている。この熱電変換素子は、両端子間に電圧を印加すれば、正孔の移動及び電子の移動が起こり、両面間に温度差が発生する（ペルチェ効果）。また、この熱電変換素子は、両面間に温度差を与えれば、やはり正孔の移動及び電子の移動が起こり、両端子間に起電力が発生する（ゼーベック効果）。このため、熱電変換素子を冷蔵庫やカーエアコン等の冷却用の素子として用いたり、ごみ焼却炉等から生ずる廃熱を利用した発電装置用の素子として用いたりすることが検討されている。

20

【0003】

従来、この熱電変換素子を構成する熱電変換材料として、金属間化合物からなるものが知られている。その中でも  $Bi_2Te_3$  を主成分とした熱電変換材料は、大きなゼーベック係数と大きな性能指数とを有しており、比較的効率よく熱電変換を行うことができることから、特によく用いられている。また、金属間化合物以外の熱電変換材料として、複合酸化物系の熱電変換材料も開発されている（特許文献 1）。この熱電変換材料は、比較的高温となる温度範囲で熱電変換を行うことができるという利点を有している。

30

【0004】

しかし、上記従来の熱電変換材料のうち、 $Bi_2Te_3$  を主成分とした熱電変換材料は、脆くて加工し難い性質を有しており、熱間圧延等の加工法を採用することができない。このため、この熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造する場合には、 $Bi_2Te_3$  の多結晶のインゴットを製造した後、これを切断するという方法が行われている。このため、切断のための削り代が必要になるとともに、切断時においてインゴットが割れやすいことから、熱電変換素子を製造する場合の歩留まりが非常に悪い。また、Te は高価な金属であるため、Te を原料とする上記熱電変換材料も高価になってしまう。こうして、この熱電変換材料では、熱電変換素子の製造コストの高騰化を招来する。また、Bi や Te は毒性が強く、性能向上のためには毒性元素である Se を添加する必要がある。このため、 $Bi_2Te_3$  を主成分とした熱電変換材料は、環境汚染のおそれがある。さらに、Te は希少金属であるため、 $Bi_2Te_3$  を熱電変換材料として大量かつ安定に市場へ供給することは困難と考えられる。

40

【0005】

この点、上記公報に記載された複合酸化物系の熱電変換材料は、Te 等の希少金属を使用しておらず、市場へ大量かつ安定に供給することが可能である。また、この熱電変換材料は、原料として安価な汎用性金属を原料とするため、製造コストの低廉化が可能である。さらに、この熱電変換材料には毒性の強い成分は含まれておらず、環境汚染のおそれも

50

少ない。

【0006】

しかしながら、複合酸化物系の熱電変換材料は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を主成分とした熱電変換材料と同様、脆くて加工が困難であるという性質を有する。このため、複合酸化物系の熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、やはり切断のための削り代が必要になるとともに、切断時においてインゴットが割れやすく、歩留まりが非常に悪く、熱電変換素子の製造コストの高騰化を招来する。また、複合酸化物系の熱電変換材料は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ よりもゼーベック係数の絶対値が小さく、性能指数も小さく、室温近傍での熱電変換効率が低い。

【0007】

発明者らは、鋭意研究を行い、以下の考察を経て本発明を完成するに至った。すなわち、発明者らの試験結果によれば、ホイスラー合金型の結晶構造を有する化合物の中には、金属であるにもかかわらず半導体的性質を示すものがある。例えば、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ は、2 Kでの電気抵抗率が約 $30 \mu\text{m}$ にも達しており、通常の金属と異なり、半導体的な負の温度依存性を示す。一方、高分解能光電子分光測定によれば、この化合物にはフェルミ準位に半導体型のエネルギーギャップが認められず、明瞭なフェルミ端が観測される。これらのことから、この化合物は金属的あるいは半金属的なバンド構造を有していることが判る。発明者らは、このホイスラー合金型の結晶構造を有する化合物のバンド計算を行った。この結果、この化合物の化学式当たりの総価電子数が24である場合、この化合物がフェルミ準位に鋭い擬ギャップをもつ半金属になることを明らかにした。

【0008】

そして、発明者らは、ホイスラー合金型の結晶構造を有する化合物であって、化学式当たりの総価電子数が24の化合物である $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 等について、ホール効果の測定も行った。この結果、この化合物はキャリア数がSbのような半金属と同程度に低いことを確認し、その擬ギャップの存在を予測した。このような擬ギャップを有する化合物は、フェルミ準位近傍の状態密度の傾きが急峻である。このため、化学式当たりの総価電子数が24であるホイスラー合金型の化合物の化学組成比を調整し、フェルミ準位を擬ギャップの中心からシフトさせれば、その化合物のゼーベック係数の絶対値及び符号を変化させることができることを推測した。また、化学式当たりの総価電子数が24であるホイスラー合金型の化合物の構成元素の少なくとも一部を他の元素つまり第4元素、第5元素等で置換し、フェルミ準位を擬ギャップの中心からシフトさせれば、その化合物のゼーベック係数の絶対値及び符号を変化させることができることも推測した。さらに、化学式当たりの総価電子数が24であるホイスラー合金型の化合物の化学組成比を調整するとともに、構成元素の少なくとも一部を他の元素で置換し、フェルミ準位を擬ギャップの中心からシフトさせれば、その化合物のゼーベック係数の絶対値及び符号を変化させることができることも推測した。そして、そのような化合物は、その機構から、熱エネルギーの寄与が少ない低温で熱電変換効率が低いことを確認した。特に、これらの化合物は、常温付近及び常温以下で熱電変換材料としての特性に優れていることを確認した。以上の確認の下、発明者らは特許文献2のPCT出願を行った。

【0009】

発明者らはさらに研究を進め、置換する元素によって、熱電変換材料が電子を多数キャリアとするn型や正孔を多数キャリアとするp型になることを実証するとともに、置換する元素の原子量の大きさによって熱伝導率を低下させることが可能であり、また粉体又は結晶粒の集合体が熱電変換材料である場合の粉体又は結晶粒の粒径によって熱伝導率を低下させることが可能であり、これらによって熱電変換材料の熱電変換効率を向上できることを実証した。以上の確認の下、発明者らは特許文献3の出願を行った。

【0010】

【特許文献1】特開平9-321346号公報

【特許文献2】W003/019681公報

【特許文献3】特開2004-253618号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、より熱電変換効率が高く、製造コストの低廉化が可能であり、環境汚染のおそれも少ない熱電変換材料を提供することを解決すべき課題としている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

今回、発明者らはさらに研究を進め、 $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、 $Fe$ に替えて元素 $Re$ （レニウム）で置換し、化学式あたりの総価電子数を制御することによって、熱電変換材料が正孔を多数キャリアとする $p$ 型に規則的になることを実証した。こうして、より実用性を向上させて本発明を完成させるに至った。

10

## 【0013】

すなわち、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、

## 【0014】

$Fe$ に替えて置換する元素 $Re$ の置換量が一般式 $(Fe_{1-x}Re_x)_2VAl$ を満たす $0 < x < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにして $p$ 型に制御されていることを特徴とする。

20

## 【0015】

また、発明者らは、 $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、 $V$ に替えて $Ti$ （チタン）及び $Ta$ （タンタル）で置換し、化学式あたりの総価電子数を制御することによって、熱電変換材料が正孔を多数キャリアとする $p$ 型に規則的になることを実証した。こうして、この点においても、より実用性を向上させて本発明を完成させるに至った。

## 【0016】

すなわち、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、

## 【0017】

$V$ に替えて置換する元素 $Ti$ 及び $Ta$ の置換量が一般式 $Fe_2(V_{1-(a+b)}Ti_aTa_b)Al$ を満たす $0 < a < 0.05$ 、 $b < 0.05$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにして $p$ 型に制御されていることを特徴とする。

30

## 【0018】

さらに、発明者らは、 $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも2元素の少なくとも一部が他の元素で同時に置換され、化学式あたりの総価電子数を制御することによって、熱電変換材料が電子を多数キャリアとする $n$ 型や正孔を多数キャリアとする $p$ 型に規則的になることを実証した。また、置換する元素のうち少なくとも1種類が原子量の大きい元素であれば熱伝導率を大幅に低下させることが可能であり、これらによって熱電変換材料の熱電変換効率を向上できることを実証した。こうして、この点においても、より実用性を向上させて本発明を完成させるに至った。

40

## 【0019】

すなわち、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、

## 【0020】

$Fe$ 及び $V$ のそれぞれ少なくとも一部が他の元素で置換され、

## 【0021】

$Fe$ に替えて置換する他の元素が $M$ である場合には、元素 $M$ が周期表における第4～6周期の7～10族からなる群から選ばれ、

## 【0022】

$V$ に替えて置換する他の元素が $N$ である場合には、元素 $N$ が周期表における第4～6周

50

期の4～6族からなる群から選ばれており、

【0023】

元素M及び元素Nの置換量が一般式 $(Fe_1, M)_2(V_1, N)Al$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御されていることを特徴とする。

【0024】

発明者らは、元素MがRh（ロジウム）、Ir（イリジウム）及びPt（白金）の少なくとも1種であり、かつ元素NがTi、Zr（ジルコニウム）及びHf（ハフニウム）の少なくとも1種である場合に本発明の効果を確認している。

10

【0025】

また、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VA1$ の基本構造に対し、

【0026】

Fe及びAlのそれぞれ少なくとも一部が他の元素で置換され、

【0027】

Feに替えて置換する他の元素がMである場合には、元素Mが周期表における第4～6周期の7～10族からなる群から選ばれ、

【0028】

Alに替えて置換する他の元素がDである場合には、元素Dが周期表における第3～6周期の2族及び13～16族からなる群から選ばれており、

20

【0029】

元素M及び元素Dの置換量が一般式 $(Fe_1, M)_2V(Al_1, D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御されていることを特徴とする。

【0030】

発明者らは、元素MがMn（マンガン）、Re、Ru（ルテニウム）及びOs（オスニウム）の少なくとも1種であり、かつ元素DがSi（ケイ素）、Ge（ゲルマニウム）及びSn（錫）の少なくとも1種である場合に本発明の効果を確認している。

30

【0031】

さらに、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VA1$ の基本構造に対し、

【0032】

V及びAlのそれぞれ少なくとも一部が他の元素で置換され、

【0033】

Vに替えて置換する他の元素がNである場合には、元素Nが周期表における第4～6周期の4～6族からなる群から選ばれ、

【0034】

Alに替えて置換する他の元素がDである場合には、元素Dが周期表における第3～6周期の2族及び13～16族からなる群から選ばれており、

40

【0035】

元素N及び元素Dの置換量が一般式 $Fe_2(V_1, N)(Al_1, D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御されていることを特徴とする。

【0036】

発明者らは、元素NがTi、Zr、Hf、Nb（ニオブ）及びTaの少なくとも1種であり、かつ元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも1種である場合に本発明の効果を確認している。

50

## 【0037】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも1元素の少なくとも一部が他の元素で置換されることにより、化学式当たりの総価電子数が24を超えると、ゼーベック係数の符号が負であり、その絶対値が大きくなり、 $n$ 型としての挙動を示すとともに、性能指数も大きくなる。

## 【0038】

つまり、基本構造に対して $Fe$ （鉄）の少なくとも一部を元素 $M$ で置換する場合、元素 $M$ が周期表における第4～6周期の9族及び10族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料は電子を多数キャリアとする $n$ 型になる。

10

## 【0039】

また、その基本構造に対して $V$ （バナジウム）の少なくとも一部を元素 $N$ で置換する場合、元素 $N$ が周期表における第4～6周期の6族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料は $n$ 型になる。

## 【0040】

さらに、その基本構造に対して $Al$ （アルミニウム）の少なくとも一部を元素 $D$ で置換する場合、元素 $D$ が周期表における第3～6周期の14～16族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料は $n$ 型になる。

## 【0041】

元素 $M$ 、元素 $N$ 又は元素 $D$ は1種の元素でもよく、複数の元素でもよい。

20

## 【0042】

これらを表で示すと表1のようになる。

## 【0043】

## 【表1】

$Fe$	$Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt$
$V$	$Cr, Mo, W$
$Al$	$Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, Po$

30

## 【0044】

基本構造に対して $Fe$ の少なくとも一部だけを元素 $M$ で置換する場合、元素 $M$ の置換量が一般式 $(Fe_{1-x}M_x)_2VAl$ を満たす $0 < x < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料は $n$ 型になる。

## 【0045】

また、基本構造に対して $V$ の少なくとも一部だけを元素 $N$ で置換する場合、元素 $N$ の置換量が一般式 $Fe_2(V_{1-x}N_x)Al$ を満たす $0 < x < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料は $n$ 型になる。

40

## 【0046】

さらに、基本構造に対して $Al$ の少なくとも一部だけを元素 $D$ で置換する場合、元素 $D$ の置換量が一般式 $Fe_2V(Al_{1-x}D_x)$ を満たす $0 < x < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料は $n$ 型になる。

## 【0047】

総価電子数が24を超え、24.5以下の範囲内の $n$ 型の熱電変換材料が高い熱電変換効率を示す。元素 $M$ 、元素 $N$ 又は元素 $D$ は1種の元素でもよく、複数の元素でもよい。

## 【0048】

50

さらに、発明者らの試験結果によれば、置換する元素が原子量の大きいもの、つまり原子半径及び質量が大きいものとされれば、熱伝導率を下げる効果が大きく、熱電変換効率のより高いn型の熱電変換材料になる。

【0049】

発明者らは、元素MをIrやPtとしたn型の熱電変換材料が元素MをRhとしたn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

【0050】

また、元素DをGeやSnとしたn型の熱電変換材料は元素DをSiとしたn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れる。

【0051】

また、発明者らの試験結果によれば、熱電変換材料が可及的に小さな粒径の粉体又は結晶粒の集合体にされれば、格子振動の散乱が大きくなるため、熱伝導率が低下し、熱電変換効率のより高いn型の熱電変換材料になる。

【0052】

本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、Fe、V及びAlの少なくとも1元素の少なくとも一部が他の元素で置換されることにより、化学式当たりの総価電子数が24未満になるとき、ゼーベック係数の符号が正であり、その絶対値が大きくなり、p型としての挙動を示すとともに、性能指数も大きくなる。

【0053】

つまり、基本構造に対してFeに替えて置換する他の元素がMである場合、元素Mが周期表における第4～6周期の7族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料は正孔を多数キャリアとするp型になる。

【0054】

また、その基本構造に対してVに替えて置換する他の元素がNである場合、元素Nが周期表における第4～6周期の4族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0055】

さらに、その基本構造に対してAlに替えて置換する他の元素がDである場合、元素Dが周期表における第3～6周期の2族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0056】

元素M、元素N又は元素Dは1種の元素でもよく、複数の元素でもよい。

【0057】

これらを表で示すと表2のようになる。

【0058】

【表2】

Fe	Mn、Re
V	Ti、Zr、Hf
Al	Mg、Ca、Sr、Ba

【0059】

基本構造に対してFeの少なくとも一部だけを元素Mで置換する場合、元素Mの置換量が一般式 $(Fe_{1-x}M_x)_2VAl$ を満たす $0 < x < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0060】

また、基本構造に対してVの少なくとも一部だけを元素Nで置換する場合、元素Nの置換量が一般式 $Fe_2(V_{1-x}N_x)Al$ を満たす $0 < x < 1$ の範囲内で選択されること

10

20

30

40

50



によって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0061】

さらに、基本構造に対してAlの少なくとも一部だけを元素Dで置換する場合、元素Dの置換量が一般式 $Fe_2V(Al_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0062】

総価電子数が24未満、23.5以上の範囲内のp型の熱電変換材料が高い熱電変換効率を示す。元素M、元素N又は元素Dは1種の元素でもよく、複数の元素でもよい。

10

【0063】

さらに、発明者らの試験結果によれば、置換する元素が原子量の大きいもの、つまり原子半径及び質量が大きいものとされれば、熱伝導率を下げる効果が大きく、熱電変換効率のより高いp型の熱電変換材料になる。

【0064】

発明者らは、元素MをReとしたp型の熱電変換材料が元素MをMnとしたp型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

【0065】

また、元素NをHfとしたp型の熱電変換材料が元素NをTi又はZrとしたp型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れる。

20

【0066】

また、発明者らの試験結果によれば、熱電変換材料が可及的に小さな粒径の粉体又は結晶粒の集合体にされれば、格子振動の散乱が大きくなるため、熱伝導率が低下し、熱電変換効率のより高いp型の熱電変換材料になる。

【0067】

本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式あたりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、Fe、V及びAlの少なくとも2元素の少なくとも一部が他の元素で置換され、Feに替えて置換する他の元素がMである場合には、元素Mが周期表における第4～6周期の7～10族からなる群から選ばれ、Vに替えて置換する他の元素がNである場合には、元素Nが周期表における第4～6周期の4～6族からなる群から選ばれ、Alに替えて置換する他の元素がDである場合には、元素Dが周期表における第3～6周期の2族及び13～16族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料はn型又はp型になる。

30

【0068】

これらを表で表わすと表3のようになる。

【0069】

【表3】

Fe	Co、Ni、Rh、Pd、Ir、Pt、Mn、Re、 Ru、Os
V	Cr、Mo、W、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta
Al	Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、 Pb、Bi、Po、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、 In、Tl

40

【0070】

基本構造に対してFeの少なくとも一部を元素Mで置換し、Vの少なくとも一部を元素

50

Nで置換する場合、元素M及び元素Nの置換量が一般式 $(Fe_1 - M)_2(V_1 - N)Al$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

【0071】

また、基本構造に対してFeの少なくとも一部を元素Mで置換し、Alの少なくとも一部を元素Dで置換する場合、元素M及び元素Dの置換量が一般式 $(Fe_1 - M)_2V(A1_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

【0072】

さらに、基本構造に対してVの少なくとも一部を元素Nで置換し、Alの少なくとも一部を元素Dで置換する場合、元素N及び元素Dの置換量が一般式 $Fe_2(V_1 - N)(A1_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

10

【0073】

基本構造に対してFeの少なくとも一部を元素Mで置換し、Vの少なくとも一部を元素Nで置換し、かつAlの少なくとも一部を元素Dで置換する場合、元素M、元素N及び元素Dの置換量が一般式 $(Fe_1 - M)_2(V_1 - N)(A1_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ 、 $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

【0074】

総価電子数が24を超え、24.5以下の範囲内のn型の熱電変換材料が高い熱電変換効率を示す。

20

【0075】

発明者らの試験結果によれば、元素MがRh、Ir及びPtの少なくとも一方であり、かつ元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方で同時置換したn型の熱電変換材料は、元素MがRh、Ir及びPtの少なくとも一方のみで置換したn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

【0076】

また、元素MがMn、Re、Ru及びOsの少なくとも一方であり、かつ元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも一方で同時置換したn型の熱電変換材料は、元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも一方のみで置換したn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

30

【0077】

さらに、元素NがTi、Zr、Hf、Nb及びTaの少なくとも一方であり、かつ元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも一方で同時置換したn型の熱電変換材料は、元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも一方のみで置換したn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

【0078】

基本構造に対してFeの少なくとも一部を元素Mで置換し、Vの少なくとも一部を元素Nで置換する場合、元素M及び元素Nの置換量が一般式 $(Fe_1 - M)_2(V_1 - N)Al$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

40

【0079】

基本構造に対してFeの少なくとも一部を元素Mで置換し、Alの少なくとも一部を元素Dで置換する場合、元素M及び元素Dの置換量が一般式 $(Fe_1 - M)_2V(A1_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0080】

基本構造に対してVの少なくとも一部を元素Nで置換し、Alの少なくとも一部を元素Dで置換する場合、元素N及び元素Dの置換量が一般式 $Fe_2(V_1 - N)(A1_1$

50

D)を満たす $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0081】

基本構造に対してFeの少なくとも一部を元素Mで置換し、Vの少なくとも一部を元素Nで置換し、かつAlの少なくとも一部を元素Dで置換する場合、元素M、元素N及び元素Dの置換量が一般式 $(Fe_{1-x}M_x)_2(V_{1-y}N_y)(Al_{1-z}D_z)$ を満たす $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 及び $0 < z < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が24未満になれば、その熱電変換材料はp型になる。

【0082】

総価電子数が24未満、23.5以上の範囲内のp型の熱電変換材料が高い熱電変換効率を示す。

10

【0083】

発明者らの試験結果によれば、元素MがRh、Ir及びPtの少なくとも一方であり、かつ元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方で同時置換したp型の熱電変換材料は、元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方のみで置換したp型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

【0084】

また、元素MがMn及びReの少なくとも一方であり、かつ元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも一方で同時置換したn型の熱電変換材料は、元素MがMn及びReの少なくとも一方のみで置換したp型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

20

【0085】

さらに、元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方であり、かつ元素DがSi、Ge及びSnの少なくとも一方で同時置換したp型の熱電変換材料は、元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方のみで置換したp型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

【0086】

さらに、元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方であり、かつ元素NがNb及びTaの少なくとも一方で同時置換したp型の熱電変換材料は、元素NがTi、Zr及びHfの少なくとも一方のみで置換したp型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

30

【0087】

発明者らが先の出願(特許文献2)で確認したように、ホイスラー合金型の結晶構造をもつ $Fe_2VAl$ の基本構造は化学式当たりの総価電子数が24である。すなわち原子当たりの平均電子濃度が $24/4=6$ である場合、この熱電変換材料は、フェルミ準位に鋭い擬ギャップをもつ。本発明の熱電変換材料は、この基本構造に対し、化学組成比を調整することによって化学式当たりの総価電子数を制御することも可能である。これによってフェルミ準位を擬ギャップの中心からシフトさせることができ、ゼーベック係数の符号や大きさを変化させ得る。

【0088】

すなわち、基本構造のFeに替えて置換する他の元素がMである場合、化学組成比の調整量x、y及びz並びに元素Mの置換量が一般式 $(Fe_{1-x}M_x)_2 + xV_{1+y}Al_{1+z}$ を満たす $-1 < x < 1$ 、 $-1 < y < 1$ 又は $-1 < z < 1$ 及び $0 < x+y+z < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が制御され得る。

40

【0089】

また、基本構造のVに替えて置換する他の元素がNである場合、化学組成比の調整量x、y及びz並びに元素Nの置換量が一般式 $Fe_{2+x}(V_{1-y}N_y)_{1+y}Al_{1+z}$ を満たす $-1 < x < 1$ 、 $-1 < y < 1$ 又は $-1 < z < 1$ 及び $0 < x+y+z < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が制御され得る。

【0090】

50

さらに、基本構造の Al に替えて置換する他の元素が D である場合、化学組成比の調整量  $x$ 、 $y$  及び  $z$  並びに元素 D の置換量が一般式  $Fe_{2+x}V_{1+y}(Al_{1-z}D)_{1+z}$  を満たす  $-1 < x < 1$ 、 $-1 < y < 1$  又は  $-1 < z < 1$  及び  $0 < 1$  の範囲内で選択されることによって、化学式当たりの総価電子数が制御され得る。

## 【0091】

化学組成比を調整量  $x$ 、 $y$  及び  $z$  で調整しつつ、基本構造の Fe に替えて元素 M で置換するとともに、基本構造の V に替えて元素 N で置換すれば、一般式は  $(Fe_{1-M})_{2+x}(V_{1-N})_{1+y}Al_{1+z}$  となる。

## 【0092】

また、化学組成比を調整量  $x$ 、 $y$  及び  $z$  で調整しつつ、基本構造の Fe に替えて元素 M で置換するとともに、基本構造の Al に替えて元素 D で置換すれば、一般式は  $(Fe_{1-M})_{2+x}V_{1+y}(Al_{1-D})_{1+z}$  となる。

10

## 【0093】

さらに、化学組成比を調整量  $x$ 、 $y$  及び  $z$  で調整しつつ、基本構造の V に替えて元素 N で置換するとともに、基本構造の Al に替えて元素 D で置換すれば、一般式は  $Fe_{2+x}(V_{1-N})_{1+y}(Al_{1-D})_{1+z}$  となる。

## 【0094】

化学組成比を調整量  $x$ 、 $y$  及び  $z$  で調整しつつ、基本構造の Fe に替えて元素 M で置換し、基本構造の V に替えて元素 N で置換し、かつ基本構造の Al に替えて元素 D で置換すれば、一般式は  $(Fe_{1-M})_{2+x}(V_{1-N})_{1+y}(Al_{1-D})_{1+z}$  となる。

20

## 【0095】

本発明の熱電変換材料は、金属的性質として、電気抵抗率が小さいという特徴がある。また、この熱電変換材料では、Fe、V 及び Al の少なくとも 1 元素の少なくとも一部を他の元素で置換すれば、格子振動の散乱が大きくなるため、熱伝導率が低下する。このため、この熱電変換材料を用いて、熱電変換効率の高い熱電変換素子を製造することができる。

## 【0096】

本発明の熱電変換材料は、従来の熱電変換材料と異なり、金属的性質として、 $750^{\circ}C$  以上かつ融点以下の温度で熱間加工等を行うことができる。このため、熱電変換素子を製造する場合の歩留まりを高くすることができるとともに、製造工程数も少なくなり、ひいては熱電変換素子の製造コストの低廉化も実現できる。

30

## 【0097】

また、この熱電変換材料は、Fe、V 及び Al が主成分であり、これらはいずれも毒性がほとんどないため、環境汚染の問題を生ずるおそれが小さい。また、Fe 及び Al は安価であるので、製造コストの低廉化が可能になる。さらに、本発明の熱電変換材料は、置換する元素によって n 型や p 型に規則的になり、かつ置換する元素の原子量や粉体又は結晶粒の粒径によって熱伝導率を低下させることが可能であるため、優れた熱電変換効率を発揮する実用性を有するものである。

## 【0098】

本発明の熱電変換材料は以下の製造方法により製造され得る。この製造方法は、上記熱電変換材料を製造可能な元素と構成比率とを有する原料混合物を用意する第 1 工程と、該原料混合物を真空中又は不活性ガス中において溶融又は気化及び固化し、熱電変換材料を得る第 2 工程とを有することを特徴とする。

40

## 【0099】

この製造方法で上記熱電変換材料を製造すれば、熱電変換効率が高く、環境汚染のおそれも少ない熱電変換材料を低廉に製造することが可能である。

## 【0100】

第 2 工程としては、例えば、原料混合物を真空中や不活性ガス中において溶解させた後で冷却する方法を採用することができる。n 型の熱電変換材料又は p 型の熱電変換材料を

50

可及的に小さな粒径の粉体の集合体とするためには、まず、原料混合物をアーク溶解等により溶解した後に固化することによりインゴットを作製し、これを不活性ガス又は窒素ガス雰囲気中で機械的に粉碎してほぼ均粒の粉体を得る方法、溶湯粉化（アトマイズ）やガスアトマイズ法によってほぼ均粒の粉体を得る方法、メカニカルアロイング法により不活性ガス又は窒素ガス雰囲気中で原料混合物の圧着と破断を繰り返すことによってほぼ均粒の粉体を得る方法等を採用することができる。そして、こうして得られた粉体を真空中のホットプレス法、HIP（熱間等方圧成形）法、放電プラズマ焼結法、パルス通電法等により焼結することが可能である。HIP法により粉体を焼結する場合、例えば800°Cで高压（150MPa）のアルゴンガスにより圧縮成形と焼結とを同時に進行させ、真密度で固化を行うことができる。また、擬HIP法によれば成形プレスを利用して安価に真密度固化を行うことができる。また、n型の熱電変換材料又はp型の熱電変換材料を可及的に小さな粒径の結晶粒の集合体とするためには、熱間圧延等の歪加工を行ったり、溶融した原料を急冷したりすること等により結晶粒を小さくする方法を採用することができる。

10

#### 【0101】

本発明の熱電変換材料により熱電変換素子を製造することが可能である。こうして得られる熱電変換素子は、ゼーベック係数の符号が正の上記熱電変換材料がp型としての挙動を示し、ゼーベック係数の符号が負の上記熱電変換材料がn型としての挙動を示す。これらの熱電変換素子は、熱電変換効率が高く、製造コストの低廉化が可能であり、環境汚染のおそれが少ない。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0102】

【図1】実施形態の熱電変換材料の製造方法を示す工程図である。

【図2】試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2VA1$ 及び $(Fe_1 - Re)_2VA1$ で表される熱電変換材料に係り、電気抵抗率と置換量との関係を示すグラフである。

【図3】試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2VA1$ 及び $(Fe_1 - Re)_2VA1$ で表される熱電変換材料に係り、ゼーベック係数と置換量との関係を示すグラフである。

【図4】本発明の熱電変換材料に係り、バンド構造を示す模式図である。

【図5】試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2VA1$ 及び $(Fe_1 - Re)_2VA1$ で表される熱電変換材料に係り、熱伝導率と置換量との関係を示すグラフである。

30

【図6】試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2VA1$ 及び $(Fe_1 - Re)_2VA1$ で表される熱電変換材料に係り、性能指数と置換量との関係を示すグラフである。

【図7】試験例2の一般式 $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$ で表される熱電変換材料に係り、電気抵抗率と置換量との関係を示すグラフである。

【図8】試験例2の一般式 $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$ で表される熱電変換材料に係り、ゼーベック係数と置換量との関係を示すグラフである。

【図9】試験例3の一般式 $(Fe_1 - Ir)_2(V_1 - Ti)Al$ で表される熱電変換材料に係り、ゼーベック係数と置換量との関係を示すグラフである。

【図10】本発明の熱電変換材料の基本構造である $Fe_2VA1$ と、試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2VA1$ 及び $(Fe_1 - Re)_2VA1$ で表される熱電変換材料（p型）と、試験例2の一般式 $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$ で表される熱電変換材料（p型又はn型）と、試験例3の一般式 $(Fe_1 - Ir)_2(V_1 - Ti)Al$ で表される熱電変換材料（p型又はn型）と、試験例4の一般式 $Fe_2(V_1 - Ta)(Al_1 - Ge)$ で表される熱電変換材料（n型）と、試験例5の一般式 $(Fe_1 - Ru)_2V(Al_1 - Si)$ で表される熱電変換材料（n型）と、試験例6の一般式 $Fe_2(V_1 - (a + b)Ti_aTa_b)Al$ で表される熱電変換材料（p型）に係り、ゼーベック係数と総価電子数との関係を示すグラフである。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【 0 1 0 3 】

## [ 試験例 1 ]

試験例 1 の熱電変換材料は、構成する元素が Fe、V 及び Al であり、Fe、V 及び Al がホイスラー合金型の結晶構造になるような化学量論組成 ( Fe<sub>2</sub>VAl ) をなす基本構造に対し、Fe の少なくとも一部を周期表の 7 族元素である Mn 又は Re で置換したものである。

## 【 0 1 0 4 】

Fe<sub>2</sub>VAl の基本構造の化学式当たりの総価電子数は、以下の計算により 24 である。つまり、Fe の価電子数は 4 s 軌道の 2 と 3 d 軌道の 6 との合計 8 に係数 2 を乗じた 16 である。また、V の価電子数は 4 s 軌道の 2 と 3 d 軌道の 3 との合計 5 である。また、Al の価電子数は 3 s 軌道の 2 と 3 p 軌道の 1 との合計 3 である。これら Fe、V 及び Al の価電子数の合計 24 が基本構造の化学式当たりの総価電子数である。

10

## 【 0 1 0 5 】

この基本構造に対し、Fe の少なくとも一部を Mn 又は Re で置換する置換量は 0.07 の範囲内で選択されている。こうして得られる熱電変換材料は、一般式 ( Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> )<sub>2</sub>VAl 及び ( Fe<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub> )<sub>2</sub>VAl で表される化合物である。この熱電変換材料は以下のように製造される。

## 【 0 1 0 6 】

まず、図 1 に示すように、第 1 工程 S1 として、99.99 質量%の Fe と、99.99 質量%の Al と、99.9 質量%の V と、99.97 質量%の Mn 及び 99.99 質量%の Re を用意する。そして、これらを上記一般式を満足するように計量して混合し、原料混合物を得る。

20

## 【 0 1 0 7 】

次に、第 2 工程 S2 として、この原料混合物をアルゴン雰囲気下でアーク溶解した。アーク溶解により得られる合金物質の組成が均一となるように、必要回数の再溶解を繰り返した後、これを冷却することによりインゴットを得る。この場合の質量損失は 0.2 % 以下であった。

## 【 0 1 0 8 】

さらに、第 3 工程 S3 として、そのインゴットを  $5 \times 10^{-3}$  Pa の真空度において、1273 K で 48 時間の焼鈍を行った後、さらに 673 K で 4 時間の規則化焼鈍を行い、炉冷する。こうして、均質化された各熱電変換材料を得る。

30

## 【 0 1 0 9 】

< 評価 >

## ( 1 ) X 線回折測定

得られた試験例 1 の各熱電変換材料を粉末とし、粉末 X 線回折法によって X 線回折測定を行う。この結果、試験例 1 の各熱電変換材料は、D0<sub>3</sub> ( L2<sub>1</sub> ) 単相により構成されており、ホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

## 【 0 1 1 0 】

## ( 2 ) 電気抵抗率の測定

試験例 1 の各熱電変換材料を炭化ケイ素の切断刃によって切断して  $1 \times 1 \times 15$  ( mm<sup>3</sup> ) の角柱形状の試験片とする。そして、 $4 \times 10^{-4}$  Pa の真空中において、直流四端子法により各試験片に 100 mA の電流を通電して電気抵抗率を測定する。この際、4.2 K から室温までは自然昇温させ、室温から 1273 K までは各試験片を真空加熱炉内で加熱することにより昇温速度 0.05 K / 秒で昇温する。このようにして、各試験片による電気抵抗率 (  $\mu$  m ) と温度 ( K ) との関係を求める。基本構造 ( x = 0 ) である試験例 1 の熱電変換材料は、4.2 K での電気抵抗率が  $27 \mu$  m にも達しており、全測定温度範囲にわたって半導体的な負の温度依存性を示す。これに対し、Fe の少なくとも一部を Mn 又は Re で置換した試験例 1 の熱電変換材料では、低温における電気抵抗率の減少が顕著であった。例えば、置換量 x = 0.05 の試験例 1 の熱電変換材料では、4.2 K での電気抵抗率が  $4 \mu$  m 以下まで低下しており、400 K 以下の温度では金属的な正の

40

50

温度依存性を示した。さらに、Feの少なくとも一部をMnで置換した熱電変換材料では、Reで置換したものより置換量に対する電気抵抗率の減少が若干大きいことがわかった。

#### 【0111】

各試験片による300Kにおける電気抵抗率( $\mu\text{m}$ )と置換量との関係を図2に示す。図2に示すように、基本構造(置換量=0)である試験例1の熱電変換材料は、300Kにおいて $7.7\mu\text{m}$ という大きな電気抵抗率になっている。ところが、Feの少なくとも一部をReで置換すると、置換量=0.01で約 $6.8\mu\text{m}$ 、置換量=0.05で約 $4.6\mu\text{m}$ まで低下している。このような電気抵抗率の減少は、Mnで置換したときの方が急激である。このため、試験例1の熱電変換材料を用いれば、電気抵抗率の低い、つまり電気伝導率の高い熱電変換素子を得られることがわかる。

10

#### 【0112】

##### (3) ゼーベック係数の測定

試験例1の各熱電変換材料を炭化ケイ素の切断刃によって切断して $0.5 \times 0.5 \times 5$ ( $\text{mm}^3$ )の角柱形状の試験片とする。そして、MMR-Technologies社製「SB-100」を用い、各試験片のゼーベック係数を90K~400Kの温度範囲で測定する。

#### 【0113】

各試験片による300Kにおけるゼーベック係数( $\mu\text{V}/\text{K}$ )と置換量との関係を図3に示す。図3に示すように、基本構造(置換量=0)である試験例1の熱電変換材料では、ゼーベック係数の符号は正で、その値は $30\mu\text{V}/\text{K}$ 程度である。これに対し、Feの少なくとも一部をReで置換した熱電変換材料では、ゼーベック係数の符号は正のままであるが、その絶対値が著しく増加している。特に、置換量=0.05の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が $90\mu\text{V}/\text{K}$ という大きな値になっている。また、Feの少なくとも一部をMnで置換した熱電変換材料でも、ゼーベック係数の符号は正を示しており、置換量=0.04の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が $55\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の値である。Mn及びReはいずれも周期表の7族の元素であり、Feに替えて置換する元素が第4~6周期の7族及び8族からなる群から選ばれた試験例1の熱電変換材料において、正孔を多数キャリアとするp型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子を得られることがわかる。

20

30

#### 【0114】

試験例1のMn又はReで置換した熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量が $0 \sim 0.07$ であるため、 $2\{8(1 - ) + 7\} + 5 + 3 = 24 - 2 = 24 \sim 23.86$ であり、この範囲内でゼーベック係数と電気抵抗率が大きく変化していることがわかる。図2及び図3より、特に、総価電子数が24未満、23.5以上の範囲内である試験例1の熱電変換材料において、ゼーベック係数、電気抵抗率が大きく変化していることがわかる。

#### 【0115】

##### (4) バンド計算

試験例1の熱電変換材料について、バンド計算の結果を用いて検討する。図4に示すように、 $\text{Fe}_2\text{VA1}$ のフェルミ準位付近のバンド構造は、フェルミ準位において、点に正孔ポケットが存在し、X点に電子ポケットが存在する。また、正孔ポケットは主としてFe-3dバンドからなり、電子ポケットはV-3dバンドからなる。

40

#### 【0116】

これらの正孔及び電子ポケットは非常に小さく、 $\text{Fe}_2\text{VA1}$ におけるキャリア密度が著しく低いことの原因になっている。擬ギャップ系では、フェルミ準位での状態密度が非常に小さいので、 $\text{Fe}_2\text{VA1}$ の基本構造に対してFe、V及びA1の少なくとも1元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって価電子濃度が変化すると、フェルミ準位が大きくシフトする。このため、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換することによって総価電子数が減少すると、図4においてフェルミ準位が大きく低エネルギー側

50

の  $E_F$  にシフトする。また、剛体バンドモデルを仮定した場合、Mn及びReは周期表の7族の元素であるので、置換量が同じであるならば総価電子数が同じように減少するため、フェルミ準位のシフト量も同じであると考えられる。このため、キャリアに占める正孔の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が正の値を示す。以上のバンド計算からの考察によっても、試験例1の熱電変換材料は、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換することによって、ゼーベック係数の符号を正に変化させることができ、正孔を多数キャリアとするp型に制御し得ることがわかる。

#### 【0117】

##### (5) 熱伝導率の測定

試験例1の各熱電変換材料を炭化ケイ素の切断刃によって切断して  $3.5 \times 3.5 \times 4$  (mm<sup>3</sup>)の角柱状の試験片とする。そして、 $4 \times 10^{-4}$  Paの真空中において、熱流法による定常比較測定法を用いて各試験片の熱伝導率を測定する。

10

#### 【0118】

各試験片による300Kにおける熱伝導率(W/mK)と置換量との関係を図5に示す。基本構造(置換量 = 0)である試験例1の熱電変換材料は、300Kにおいて28 W/mKという大きな値になっている。ところが、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換すると、いずれの試験片についても熱伝導率は著しく減少している。特に、置換量 = 0.05において比較すると、Mnによる置換では21 W/mK、Reによる置換では8 W/mKまで減少している。Mn及びReはいずれも周期表の7族の元素であるが、置換量が同じであるならば原子量の大きい元素(Re)で置換することにより、熱伝導率の減少は顕著になることがわかる。

20

#### 【0119】

また、熱伝導率はキャリアによる成分と格子振動による成分の和であることが知られている。Wiedemann-Franz則を用いて図2の電気抵抗率からキャリアによる熱伝導率を見積もると、図5に示した全体の熱伝導率の10分の1程度と小さいことがわかる。したがって、試験例1の各熱電変換材料においては格子振動による熱伝導率の寄与が大部分であり、原子量の大きい元素による置換は、格子振動による熱伝導率を大幅に低減するうえで有効である。このため、試験例1の熱電変換材料を用いれば、熱伝導率が小さく、ひいては熱電変換の性能に優れた熱電変換素子を得られることがわかる。

30

#### 【0120】

##### (6) 性能指数の評価

熱電変換材料としては、ゼーベック係数が大きいだけでなく、電気抵抗率が小さいと同時に熱伝導率も小さいことが要求される。そのため、一般に性能指数  $Z = S^2 / \rho \kappa$  を用いて性能を評価する。但し、Sはゼーベック係数、 $\rho$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率である。

#### 【0121】

試験例1の各熱電変換材料について、性能指数(1/K)と置換量との関係を図6に示す。図6に示すように、基本構造(置換量 = 0)である試験例1の熱電変換材料は、300Kの性能指数は  $0.004 \times 10^{-3}$  /Kという小さな値になっている。Feの少なくとも一部をReで置換した試験例1の熱電変換材料では、電気抵抗率が格段に減少すると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。Reで置換した試験例1の熱電変換材料では、置換量 = 0.03の300Kでの性能指数は  $0.13 \times 10^{-3}$  /Kであるが、置換量 = 0.05では  $0.2 \times 10^{-3}$  /K以上に達しており、それ以上に置換量が増加しても性能指数は増加しないことがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子が得られることがわかる。

40

#### 【0122】

##### (7) 加工性

試験例1の熱電変換材料は、金属的性質として、750°C以上かつ融点以下の温度で

50



熱間加工を行うことができる。例えば、試験例1の熱電変換材料を熱間圧延によって帯材とし、この帯材を切断して直方体形状のチップとし、このチップをモジュール化する等の方法により熱電変換素子を製造することも可能である。このため、熱電変換素子を製造する場合の歩留まりを高くすることができるとともに、製造工程数も少なくなり、ひいては熱電変換素子の製造コストの低廉化も実現できる。

【0123】

(8) 原料費

試験例1の熱電変換材料は、FeやAlという安価な金属を主成分としているため、原料費が低廉であり、製造コストの低廉化が可能である。また、これらの元素は汎用性の金属であるため、大量かつ安定に原料を確保することができる。

10

【0124】

(9) 毒性

試験例1の熱電変換材料はFe、V及びAlから構成されているため、毒性が弱く、環境汚染のおそれは小さい。

【0125】

[試験例2]

試験例2の熱電変換材料は、基本構造の $Fe_2VAl$ に対し、Fe、V及びAlのうちのVの少なくとも一部を周期表の4族元素であるTiで置換し、かつAlの少なくとも一部を14族元素であるGeで同時置換したものである。Tiの置換量は0.0.2の範囲内で選択されており、Geの置換量は0.0.1の範囲内で選択されている。製法は試験例1と同様である。こうして得られる試験例2の熱電変換材料は、一般式 $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$ で表される化合物である。

20

【0126】

試験例2の各熱電変換材料について、試験例1と同様のX線回折測定を行う。この結果、試験例2の各熱電変換材料もホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

【0127】

試験例2の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおける電気抵抗率( $\mu m$ )と置換量との関係を求める。一般式 $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$ で表される熱電変換材料の結果を図7に示す。基本構造(置換量=0及び=0)である試験例2の熱電変換材料は、300Kにおいて $7.7 \mu m$ という大きな値になっている。ところが、Alの少なくとも一部をGeで置換すると、置換量=0.1で約 $2.5 \mu m$ まで低下している。さらに、Vの少なくとも一部をTiで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換すると、=0.2及び=0.1の置換量で約 $1.4 \mu m$ まで低下している。このような電気抵抗率の減少は、Geのみで置換したときより、Ge及びTiで同時置換したときの方がより顕著である。このため、試験例2の熱電変換材料を用いれば、電気抵抗率の低い、つまり電気伝導率の高い熱電変換素子を得られることがわかる。

30

【0128】

試験例2の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおけるゼーベック係数( $\mu V / K$ )と置換量及びとの関係を求める。一般式 $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$ で表される熱電変換材料の結果を図8に示す。基本構造(置換量=0及び=0)である試験例2の熱電変換材料では、試験例1の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正で、その値は $30 \mu V / K$ 程度である。また、図8に示すように、Alの少なくとも一部をGeで置換した試験例2の熱電変換材料(置換量=0及び=0.1)では、ゼーベック係数の符号は負となり、その絶対値は $120 \mu V / K$ 程度の大きな値である。これに対し、Vの少なくとも一部をTiで置換し、かつAlの少なくとも一部を置換量=0.1のGeで置換した試験例2の熱電変換材料は、Tiの置換量=0.1までは徐々にゼーベック係数の絶対値は小さくなっていく。ところが、=0.1の置換量を越えると、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換した試験例1の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号が正となり、その絶対値が著しく

40

50

増加した。特に、置換量  $\beta = 0.13$  の熱電変換材料では、ゼーベック係数の符号は正でその絶対値が  $80 \mu V / K$  という大きな値である。Ti は周期表の 4 族の元素であり、また Ge は周期表の 14 族の元素であり、V に替えて置換する元素が第 4 ~ 6 周期の 4 ~ 6 族からなる群から選ばれ、Al に替えて置換する元素が第 3 ~ 6 周期の 13 ~ 16 族からなる群から選ばれた試験例 2 の熱電変換材料において、置換量  $\beta$  及び  $\gamma$  を調節することによって電子を多数キャリアとする n 型又は正孔を多数キャリアとする p 型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子が得られることがわかる。

【0129】

また、試験例 2 の熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量  $\beta = 0.1$  の場合、置換量  $\gamma$  が  $0 \sim 0.2$  であるため、 $2 \times 8 + \{ 5(1 - \beta) + 4\gamma \} + (3 \times 0.9 + 4 \times 0.1) = 24.1 - \beta = 24.1 \sim 23.9$  であり、この範囲内でゼーベック係数が大きく変化していることがわかる。図 8 より、特に、総価電子数が 24 未満、23.5 以上の範囲内である試験例 2 の熱電変換材料において、ゼーベック係数が正の大きな値に変化しており、また、総価電子数が 24 を超え、24.5 以下の範囲内である試験例 2 の熱電変換材料において、ゼーベック係数が負の大きな値に変化していることがわかる。

【0130】

さらに、バンド計算の結果、基本構造 ( $\beta = 0$  及び  $\gamma = 0$ ) である試験例 2 の熱電変換材料においても、正孔及び電子ポケットが非常に小さく、これはキャリア密度が著しく低いことの原因になっている。このため、Al の少なくとも一部を Ge で置換し、かつ V の少なくとも一部を Ti で同時置換することによって総価電子数が 24 未満に減少すると、図 4 においてフェルミ準位が大きく低エネルギー側の  $E_F^-$  にシフトする。このため、キャリアに占める正孔の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が正の値を示す。一方、Al の少なくとも一部を Ge で置換し、かつ V の少なくとも一部を Ti で同時置換することによって総価電子数が 24 以上に増加すると、図 4 においてフェルミ準位が大きく高エネルギー側の  $E_F^+$  にシフトする。このため、キャリアに占める電子の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が負の値を示す。以上のバンド計算からの考察により、試験例 2 の熱電変換材料は、Al の少なくとも一部を Ge で置換し、かつ V の少なくとも一部を Ti で同時置換することによって、ゼーベック係数の符号を正に変化させることで、正孔を多数キャリアとする p 型に制御し、また、ゼーベック係数の符号を負に変化させることで、電子を多数キャリアとする n 型に制御し得ることがわかる。

【0131】

また、試験例 2 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様、各試験片による 300 K における熱伝導率 ( $W / m K$ ) と置換量  $\beta$  及び  $\gamma$  との関係を求める。一般式  $Fe_2(V_1 - Ti_1)(Al_1 - Ge_1)$  で表される熱電変換材料の結果を表 4 に示す。

【0132】

【表 4】

置換量	熱伝導率 ( $W / m K$ )	性能指数 ( $1 / K$ )
$\beta = 0.15$ 、 $\gamma = 0$	23	$0.07 \times 10^{-3}$
$\beta = 0.15$ 、 $\gamma = 0.05$	20	$0.12 \times 10^{-3}$
$\beta = 0.15$ 、 $\gamma = 0.1$	15	$0.15 \times 10^{-3}$

【0133】

10

20

30

40

50

基本構造（置換量  $x = 0$  及び  $y = 0$ ）である試験例 2 の熱電変換材料は、300 K において  $28 \text{ W/mK}$  という大きな値になっている。ところが、表 4 に示すように、V の少なくとも一部を Ti で置換し、かつ Al の少なくとも一部を Ge で同時置換すると、いずれの試験片についても熱伝導率は著しく減少している。特に、Ti の置換量  $x = 0.15$  において比較すると、Ge で同時置換することによって  $15 \text{ W/mK}$  まで減少している。原子量の大きい元素（Ge）で同時置換することにより、置換量が多くなると熱伝導率の減少は顕著になることがわかる。

#### 【0134】

また、熱伝導率はキャリアによる成分と格子振動による成分の和であることが知られている。Wiedemann-Franz 則を用いて図 7 の電気抵抗率からキャリアによる熱伝導率を見積もると、表 4 に示した全体の熱伝導率の 10 分の 1 程度と小さいことがわかる。したがって、試験例 2 の各熱電変換材料においては格子振動による熱伝導率の寄与が大部分であり、原子量の大きい元素による置換は、格子振動による熱伝導率を大幅に低減するうえで有効である。このため、試験例 2 の熱電変換材料を用いれば、熱伝導率が小さく、ひいては熱電変換の性能に優れた熱電変換素子を得られることがわかる。

10

#### 【0135】

試験例 2 の一般式  $\text{Fe}_2(\text{V}_1 - \text{Ti})_2(\text{Al}_1 - \text{Ge})_2$  で表される熱電変換材料について、性能指数 ( $\mu\text{V/K}$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  の関係を表 4 に示す。基本構造（置換量  $x = 0$  及び  $y = 0$ ）である試験例 2 の熱電変換材料は、300 K の性能指数は  $0.004 \times 10^{-3} / \text{K}$  という小さな値である。V の少なくとも一部を Ti で置換し、かつ Al の少なくとも一部を Ge で同時置換した試験例 2 の熱電変換材料では、電気抵抗率が格段に減少すると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。試験例 2 の熱電変換材料では、置換量  $x = 0.15$  及び  $y = 0$  の 300 K での性能指数は  $0.07 \times 10^{-3} / \text{K}$  であるが、置換量  $x = 0.15$  及び  $y = 0.1$  では  $0.15 \times 10^{-3} / \text{K}$  に達しており、Ge の置換量が増加すると性能指数は増加することがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子を得られることがわかる。

20

#### 【0136】

加工性、原料費及び毒性については、試験例 1 と同様の効果を有している。

30

#### 【0137】

##### [試験例 3]

試験例 3 の熱電変換材料は、基本構造の  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  に対し、Fe、V 及び Al のうちの Fe の少なくとも一部を周期表の 9 族元素である Ir で置換し、かつ V の少なくとも一部を周期表の 4 族元素である Ti で同時置換したものである。Ir の置換量  $x$  は 0.03 の範囲内で選択されており、Ti の置換量  $y$  は 0.16 の範囲内で選択されている。製法は試験例 1 と同様である。こうして得られる試験例 3 の熱電変換材料は、一般式  $(\text{Fe}_1 - \text{Ir})_2(\text{V}_1 - \text{Ti})_2\text{Al}$  で表される化合物である。

#### 【0138】

試験例 3 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様の X 線回折測定を行う。この結果、試験例 3 の各熱電変換材料もホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

40

#### 【0139】

試験例 3 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様、各試験片による 300 K におけるゼーベック係数 ( $\mu\text{V/K}$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  の関係を求める。一般式  $(\text{Fe}_1 - \text{Ir})_2(\text{V}_1 - \text{Ti})_2\text{Al}$  で表される熱電変換材料の結果を図 9 に示す。基本構造（置換量  $x = 0$  及び  $y = 0$ ）である試験例 3 の熱電変換材料では、試験例 1 の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正で、その値は  $30 \mu\text{V/K}$  程度である。また、図 9 に示すように、Fe の少なくとも一部を Ir で置換した試験例 3 の熱電変換材料（置換量  $x = 0.015$  及び  $y = 0$ ）では、ゼーベック係数の符号は負となり、その絶対値は  $135 \mu\text{V/K}$  程度の大きな値である。これに対し、Fe の少なくとも一部を Ir で置換し

50

、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換した試験例3の熱電変換材料は、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換したり、Vの少なくとも一部をTiで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換したりした試験例1及び2の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号が正となり、その絶対値が著しく増加した。特に、置換量  $x = 0.015$  及び  $y = 0.06$  の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が  $80 \mu\text{V}/\text{K}$  以上の大きな値である。Irは周期表の9族の元素であり、またTiは周期表の4族の元素であり、Feに替えて置換する元素が第4～6周期の7～10族からなる群から選ばれ、Vに替えて置換する元素が第4～6周期の4～6族からなる群から選ばれた試験例3の熱電変換材料において、置換量  $x$  及び  $y$  を調節することによって電子を多数キャリアとするn型又は正孔を多数キャリアとするp型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子が得られることがわかる。

10

## 【0140】

また、試験例3の熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量  $x = 0.015$  の場合、置換量  $y$  が  $0 \sim 0.13$  であるため、 $2\{8 \times 0.985 + 9 \times 0.015\} + \{5(1 - x) + 4y\} + 3 = 24.03 - 0.015y$  であり、この範囲内でゼーベック係数が大きく変化していることがわかる。図9より、特に、総価電子数が24未満、23.5以上の範囲内である試験例3の熱電変換材料において、ゼーベック係数が正の大きな値に変化しており、また、総価電子数が24を超え、24.5以下の範囲内である試験例3の熱電変換材料において、ゼーベック係数が負の大きな値に変化していることがわかる。

20

## 【0141】

また、バンド計算の結果、基本構造（置換量  $x = 0$  及び  $y = 0$ ）である試験例3の熱電変換材料においても、正孔及び電子ポケットが非常に小さく、これはキャリア密度が著しく低いことの原因になっている。このため、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換することによって総価電子数が24未満に減少すると、図4においてフェルミ準位が大きく低エネルギー側の  $E_F^-$  にシフトする。このため、キャリアに占める正孔の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が正の値を示す。一方、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換することによって総価電子数が24以上に増加すると、図4においてフェルミ準位が大きく高エネルギー側の  $E_F^+$  にシフトする。このため、キャリアに占める電子の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が負の値を示す。以上のバンド計算からの考察により、試験例3の熱電変換材料は、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換することによって、ゼーベック係数の符号を正に変化させることで、正孔を多数キャリアとするp型に制御し、また、ゼーベック係数の符号を負に変化させることで、電子を多数キャリアとするn型に制御し得ることがわかる。

30

## 【0142】

また、試験例3の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおける熱伝導率 ( $W/mK$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を求める。一般式  $(Fe_{1-x}Ir_x)_2(V_{1-y}Ti_y)Al$  で表される熱電変換材料の結果を表5に示す。

## 【0143】

40

【表 5】

置換量	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 (/K)
$\alpha = 0.015$ 、 $\beta = 0.06$	1.5	$0.15 \times 10^{-3}$
$\alpha = 0.015$ 、 $\beta = 0.08$	1.4	$0.14 \times 10^{-3}$
$\alpha = 0.015$ 、 $\beta = 0.13$	1.4	$0.12 \times 10^{-3}$

10

## 【0144】

基本構造（置換量  $\alpha = 0$  及び  $\beta = 0$ ）である試験例 3 の熱電変換材料は、300 K において 2.8 W/mK という大きな値になっている。ところが、表 5 に示すように、Fe の少なくとも一部を Ir で置換し、かつ V の少なくとも一部を Ti で同時置換すると、いずれの試験片についても熱伝導率は著しく減少している。特に、Ti の置換量にはよらず、Ir で同時置換することによって 1.5 W/mK まで減少している。原子量の大きい元素（Ir）で同時置換することにより、置換量が多くなると熱伝導率の減少は顕著になることがわかる。

20

## 【0145】

また、熱伝導率はキャリアによる成分と格子振動による成分の和であることが知られている。Wiedemann-Franz 則を用いて電気抵抗率からキャリアによる熱伝導率を見積もると、表 5 に示した全体の熱伝導率の 10 分の 1 程度と小さいことがわかる。したがって、試験例 3 の各熱電変換材料においては格子振動による熱伝導率の寄与が大部分であり、原子量の大きい元素による置換は、格子振動による熱伝導率を大幅に低減するうえで有効である。このため、試験例 3 の熱電変換材料を用いれば、熱伝導率が小さく、ひいては熱電変換の性能に優れた熱電変換素子を得られることがわかる。

30

## 【0146】

試験例 3 の一般式  $(\text{Fe}_{1-\alpha}\text{Ir}_\alpha)_2(\text{V}_{1-\beta}\text{Ti}_\beta)\text{Al}$  で表される熱電変換材料について、性能指数 (/K) と置換量  $\alpha$  及び  $\beta$  との関係を表 5 に示す。基本構造（置換量  $\alpha = 0$  及び  $\beta = 0$ ）である試験例 3 の熱電変換材料は、300 K の性能指数は  $0.004 \times 10^{-3}$  /K という小さな値である。Fe の少なくとも一部を Ir で置換し、かつ V の少なくとも一部を Ti で同時置換した試験例 3 の熱電変換材料では、電気抵抗率が格段に減少すると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。試験例 3 の熱電変換材料では、置換量  $\alpha = 0.015$  及び  $\beta = 0.06$  の 300 K での性能指数は  $0.15 \times 10^{-3}$  /K に達しており、Ir で同時置換すると性能指数は増加することがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子を得られることがわかる。

40

## 【0147】

加工性、原料費及び毒性については、試験例 1 ~ 2 と同様の効果を有している。

## 【0148】

## [試験例 4]

試験例 4 の熱電変換材料は、基本構造の  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  に対し、Fe、V 及び Al のうちの V の少なくとも一部を周期表の 5 族元素である Ta で置換し、かつ Al の少なくとも一部を周期表の 14 族元素である Ge で同時置換したものである。Ta の置換量  $\alpha$  は 0.1 の範囲内で選択されており、Ge の置換量  $\beta$  は 0.1 の範囲内で選択さ

50

れている。製法は試験例 1 と同様である。こうして得られる試験例 4 の熱電変換材料は、一般式  $Fe_2(V_1, Ta)(Al_1, Ge)$  で表される化合物である。

【0149】

試験例 4 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様の X 線回折測定を行う。この結果、試験例 4 の各熱電変換材料もホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

【0150】

試験例 4 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様、各試験片による 300 K におけるゼーベック係数 ( $\mu V/K$ ) と置換量  $\beta$  及び  $\gamma$  との関係を求める。一般式  $Fe_2(V_1, Ta)(Al_1, Ge)$  で表される熱電変換材料の結果を表 6 に示す。基本構造 (置換量  $\beta = 0$  及び  $\gamma = 0$ ) である試験例 4 の熱電変換材料では、試験例 1 の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正で、その値は  $30 \mu V/K$  程度である。これに対し、Al の少なくとも一部を Ge で置換した試験例 4 の熱電変換材料 (置換量  $\beta = 0$  及び  $\gamma = 0.1$ ) では、表 6 に示すように、ゼーベック係数の符号は負となり、その絶対値は  $120 \mu V/K$  程度の大きな値である。また、V の少なくとも一部を Ta で置換し、かつ Al の少なくとも一部を Ge で同時置換した試験例 4 の熱電変換材料は、V の少なくとも一部を Ti で置換し、かつ Al の少なくとも一部を Ge で同時置換したりした試験例 2 の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号が負となり、その絶対値も増大した。特に、置換量  $\beta = 0.05$  及び  $\gamma = 0.1$  の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が  $130 \mu V/K$  程度の大きな値である。Ta は周期表の 5 族の元素であり、また Ge は周期表の 14 族の元素であり、V に替えて置換する元素が第 4 ~ 6 周期の 4 ~ 6 族からなる群から選ばれ、Al に替えて置換する元素が第 3 ~ 6 周期の 13 ~ 16 族からなる群から選ばれた試験例 4 の熱電変換材料において、置換量  $\beta$  及び  $\gamma$  を調節することによって電子を多数キャリアとする n 型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子が得られることがわかる。

【0151】

【表 6】

置換量	ゼーベック係数 ( $\mu V/K$ )	熱伝導率 ( $W/mK$ )	性能指数 ( $/K$ )
$\beta = 0$ 、 $\gamma = 0.1$	-124	13.9	$0.41 \times 10^{-3}$
$\beta = 0.05$ 、 $\gamma = 0.1$	-130	10.3	$0.62 \times 10^{-3}$
$\beta = 0.1$ 、 $\gamma = 0.1$	-128	9.3	$0.35 \times 10^{-3}$

【0152】

また、試験例 4 の熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量  $\beta$  が  $0 \sim 0.1$  であるため、 $2 \times 8 + \{5(1 - \beta) + 5\gamma\} + (3 \times 0.9 + 4 \times 0.1) = 24.1$  である。表 6 より、特に、総価電子数が 24 を超え、24.5 以下の範囲内である試験例 5 の熱電変換材料において、ゼーベック係数が負の大きな値に変化していることがわかる。

【0153】

また、バンド計算の結果、基本構造 (置換量  $\beta = 0$  及び  $\gamma = 0$ ) である試験例 4 の熱電変換材料においても、正孔及び電子ポケットが非常に小さく、これはキャリア密度が著し

く低いことの原因になっている。このため、Vの少なくとも一部をTaで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換することによって総価電子数が24以上に増加すると、図4においてフェルミ準位が大きく高エネルギー側の $E_F^+$ にシフトする。このため、キャリアに占める電子の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が負の値を示す。以上のバンド計算からの考察により、試験例4の熱電変換材料は、Vの少なくとも一部をTaで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換することによって、ゼーベック係数の符号を負に変化させることで、電子を多数キャリアとするn型に制御し得ることがわかる。

#### 【0154】

また、試験例4の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおける熱伝導率( $W/mK$ )と置換量及びとの関係を求める。一般式 $Fe_2(V_1, Ta)(Al_1, Ge)$ で表される熱電変換材料の結果を表6に示す。

10

#### 【0155】

基本構造(置換量 $=0$ 及び $=0$ )である試験例4の熱電変換材料は、300Kにおいて $28W/mK$ という大きな値になっている。ところが、表6に示すように、Vの少なくとも一部をTaで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換すると、いずれの試験片についても熱伝導率は著しく減少している。特に、Geの置換量 $=0.1$ において比較すると、Taで同時置換することによって $9W/mK$ まで減少している。原子量の大きい元素(Ta)で同時置換することにより、置換量が多くなると熱伝導率の減少は顕著になることがわかる。

20

#### 【0156】

また、熱伝導率はキャリアによる成分と格子振動による成分の和であることが知られている。Wiedemann-Franz則を用いて電気抵抗率からキャリアによる熱伝導率を見積もると、表6に示した全体の熱伝導率の10分の1程度と小さいことがわかる。したがって、試験例4の各熱電変換材料においては格子振動による熱伝導率の寄与が大部分であり、原子量の大きい元素による置換は、格子振動による熱伝導率を大幅に低減するうえで有効である。このため、試験例4の熱電変換材料を用いれば、熱伝導率が小さく、ひいては熱電変換の性能に優れた熱電変換素子を得られることがわかる。

#### 【0157】

試験例4の一般式 $Fe_2(V_1, Ta)(Al_1, Ge)$ で表される熱電変換材料について、性能指数( $/K$ )と置換量及びとの関係を表6に示す。基本構造(置換量 $=0$ 及び $=0$ )である試験例4の熱電変換材料は、300Kの性能指数は $0.004 \times 10^{-3}/K$ という小さな値である。Vの少なくとも一部をTaで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換した試験例4の熱電変換材料では、電気抵抗率が格段に減少すると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。試験例4の熱電変換材料では、置換量 $=0.05$ 及び $=0.1$ の300Kでの性能指数は $0.62 \times 10^{-3}/K$ に達しており、Taで同時置換すると性能指数は著しく増加することがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子を得られることがわかる。

30

40

#### 【0158】

加工性、原料費及び毒性については、試験例1~3と同様の効果を有している。

#### 【0159】

#### [試験例5]

試験例5の熱電変換材料は、基本構造の $Fe_2VAl$ に対し、Fe、V及びAlのうちのFeの少なくとも一部を周期表の8族元素であるRuで置換し、かつAlの少なくとも一部を周期表の14族元素であるSiで同時置換したものである。Ruの置換量は $0.04$ の範囲内で選択されており、Siの置換量は $0.05$ の範囲内で選択されている。製法は試験例1と同様である。こうして得られる試験例5の熱電変換材料は、一般式 $(Fe_1, Ru)_2V(Al_1, Si)$ で表される化合物である。

50

## 【0160】

試験例5の各熱電変換材料について、試験例1と同様のX線回折測定を行う。この結果、試験例5の各熱電変換材料もホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

## 【0161】

試験例5の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおけるゼーベック係数( $\mu\text{V}/\text{K}$ )と置換量 $\alpha$ 及び $\gamma$ との関係を求める。一般式( $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ )<sub>2</sub>V( $\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ )で表される熱電変換材料の結果を表7に示す。基本構造(置換量 $\alpha=0$ 及び $\gamma=0$ )である試験例5の熱電変換材料では、試験例1の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正で、その値は $30\mu\text{V}/\text{K}$ 程度である。これに対し、Alの少なくとも一部をSiで置換した試験例5の熱電変換材料(置換量 $\alpha=0$ 及び $\gamma=0.05$ )では、表7に示すように、ゼーベック係数の符号は負となり、その絶対値は $130\mu\text{V}/\text{K}$ 程度の大きな値である。また、Feの少なくとも一部をRuで置換し、かつAlの少なくとも一部をSiで同時置換した試験例5の熱電変換材料は、Vの少なくとも一部をTiで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換したり、Vの少なくとも一部をTaで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換した試験例2及び4の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号が負となり、その絶対値も増大した。特に、置換量 $\alpha=0.04$ 及び $\gamma=0.05$ の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が $140\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の大きな値である。Ruは周期表の8族の元素であり、またAlは周期表の14族の元素であり、Feに替えて置換する元素が第4~6周期の7~10族からなる群から選ばれ、Alに替えて置換する元素が第3~6周期の13~16族からなる群から選ばれた試験例5の熱電変換材料において、置換量 $\alpha$ 及び $\gamma$ を調節することによって電子を多数キャリアとするn型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子が得られることがわかる。

## 【0162】

## 【表7】

置換量	ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ )	性能指数 ( $1/\text{K}$ )
$\alpha=0$ 、 $\gamma=0.05$	-132	21.2	$0.21 \times 10^{-3}$
$\alpha=0.02$ 、 $\gamma=0.05$	-137	16.8	$0.28 \times 10^{-3}$
$\alpha=0.04$ 、 $\gamma=0.05$	-148	13.7	$0.55 \times 10^{-3}$

## 【0163】

また、試験例5の熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量 $\alpha=0.05$ の場合、置換量 $\gamma$ が $0 \sim 0.04$ であるため、 $2 \times \{8(1-\gamma) + 8\gamma\} + 5 + (3 \times 0.95 + 4 \times 0.05) = 24.05$ である。表7より、特に、総価電子数が24を超え、24.5以下の範囲内である試験例5の熱電変換材料において、ゼーベック係数が負の大きな値に変化していることがわかる。

## 【0164】

また、バンド計算の結果、基本構造(置換量 $\alpha=0$ 及び $\gamma=0$ )である試験例5の熱電変換材料においても、正孔及び電子ポケットが非常に小さく、これはキャリア密度が著しく低いことの原因になっている。このため、Feの少なくとも一部をRuで置換し、かつ



A l の少なくとも一部を S i で同時置換することによって総価電子数が 2 4 以上に増加すると、図 4 においてフェルミ準位が大きく高エネルギー側の  $E_F^+$  にシフトする。このため、キャリアに占める電子の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が負の値を示す。以上のバンド計算からの考察により、試験例 5 の熱電変換材料は、F e の少なくとも一部を R u で置換し、かつ A l の少なくとも一部を S i で同時置換することによって、ゼーベック係数の符号を負に変化させることで、電子を多数キャリアとする n 型に制御し得ることがわかる。

#### 【 0 1 6 5 】

また、試験例 5 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様、各試験片による 3 0 0 K における熱伝導率 ( W / m K ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を求める。一般式 ( F e  $_{1-x}$  R u  $_x$  )  $_2$  V ( A l  $_{1-y}$  S i  $_y$  ) で表される熱電変換材料の結果を表 7 に示す。

10

#### 【 0 1 6 6 】

基本構造 ( 置換量  $x = 0$  及び  $y = 0$  ) である試験例 5 の熱電変換材料は、3 0 0 K において 2 8 W / m K という大きな値になっている。ところが、表 7 に示すように、F e の少なくとも一部を R u で置換し、かつ A l の少なくとも一部を S i で同時置換すると、いずれの試験片についても熱伝導率は著しく減少している。特に、S i の置換量  $y = 0.05$  において比較すると、R u で同時置換することによって 1 4 W / m K 以下まで減少している。原子量の大きい元素 ( R u ) で同時置換することにより、置換量が多くなると熱伝導率の減少は顕著になることがわかる。

#### 【 0 1 6 7 】

また、熱伝導率はキャリアによる成分と格子振動による成分の和であることが知られている。W i e d e m a n n - F r a n z 則を用いて電気抵抗率からキャリアによる熱伝導率を見積もると、表 7 に示した全体の熱伝導率の 1 0 分の 1 程度と小さいことがわかる。したがって、試験例 5 の各熱電変換材料においては格子振動による熱伝導率の寄与が大部分であり、原子量の大きい元素による置換は、格子振動による熱伝導率を大幅に低減するうえで有効である。このため、試験例 5 の熱電変換材料を用いれば、熱伝導率が小さく、ひいては熱電変換の性能に優れた熱電変換素子を得られることがわかる。

20

#### 【 0 1 6 8 】

試験例 5 の一般式 ( F e  $_{1-x}$  R u  $_x$  )  $_2$  V ( A l  $_{1-y}$  S i  $_y$  ) で表される熱電変換材料について、性能指数 (  $\mu$  / K ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を表 7 に示す。基本構造 ( 置換量  $x = 0$  及び  $y = 0$  ) である試験例 5 の熱電変換材料は、3 0 0 K の性能指数は  $0.004 \times 10^{-3}$  / K という小さな値である。F e の少なくとも一部を R u で置換し、かつ A l の少なくとも一部を S i で同時置換した試験例 5 の熱電変換材料では、電気抵抗率が格段に減少すると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。試験例 5 の熱電変換材料では、置換量  $x = 0.04$  及び  $y = 0.05$  の 3 0 0 K での性能指数は  $0.55 \times 10^{-3}$  / K に達しており、R u で同時置換すると性能指数は著しく増加することがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子を得られることがわかる。

30

#### 【 0 1 6 9 】

加工性、原料費及び毒性については、試験例 1 ~ 4 と同様の効果を有している。

40

#### 【 0 1 7 0 】

##### [ 試験例 6 ]

試験例 6 の熱電変換材料は、基本構造の F e  $_2$  V A l に対し、F e 、 V 及び A l のうちの V の少なくとも一部を周期表の 4 族元素である T i で置換し、かつ V の少なくとも一部を周期表の 5 族元素である T a で同時置換したものである。T i の置換量  $a$  は 0  $\leq a \leq 0.05$  の範囲内で選択されており、T a の置換量  $b$  は 0  $\leq b \leq 0.05$  の範囲内で選択されている。製法は試験例 1 と同様である。こうして得られる試験例 6 の熱電変換材料は、一般式 F e  $_2$  ( V  $_{1-(a+b)}$  (  $a$  T i  $_a$  T a  $_b$  ) ) A l で表される化合物である。

50

## 【0171】

試験例6の各熱電変換材料について、試験例1と同様のX線回折測定を行う。この結果、試験例6の各熱電変換材料もホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

## 【0172】

試験例6の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおけるゼーベック係数( $\mu\text{V}/\text{K}$ )と置換量  $a$  及び  $b$  との関係を求める。一般式  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-(a+b)}\text{Ti}_a\text{Ta}_b)\text{Al}$  で表される熱電変換材料の結果を表8に示す。基本構造(置換量  $a=0$  及び  $b=0$ )である試験例6の熱電変換材料では、試験例1の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正で、その値は  $30\mu\text{V}/\text{K}$  程度である。これに対し、Vの少なくとも一部をTiで置換した試験例6の熱電変換材料(置換量  $a=0.05$  及び  $b=0$ )では、表8に示すように、ゼーベック係数の符号は正のままであるが、その絶対値は  $62\mu\text{V}/\text{K}$  程度の大きな値である。また、Vの少なくとも一部をTi及びTaで同時置換した試験例6の熱電変換材料は、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換したり、Vの少なくとも一部をTiで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換したり、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換した試験例1~3の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正のまま、その絶対値は増大した。特に、置換量  $a=0.05$  及び  $b=0.05$  の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が  $70\mu\text{V}/\text{K}$  以上の大きな値である。Tiは周期表の4族の元素であり、またTaは周期表の5族の元素であり、Vに替えて置換する元素が第4~6周期の4~6族からなる群から選ばれた試験例6の熱電変換材料において、置換量  $a$  及び  $b$  を調節することによって正孔を多数キャリアとするp型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子が得られることがわかる。

10

20

## 【0173】

## 【表8】

置換量	ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ )	性能指数 ( $1/\text{K}$ )
$\beta a=0.05$ 、 $\beta b=0$	62	27.8	$0.06 \times 10^{-3}$
$\beta a=0.05$ 、 $\beta b=0.05$	74	13.8	$0.22 \times 10^{-3}$

30

## 【0174】

また、試験例6の熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量  $a$  が  $0 \sim 0.05$  であるため、 $2 \times 8 + \{5(1-a) + 4a\} + 3 = 24 - a = 24 \sim 23.95$  である。表8より、特に、総価電子数が24未満、23.5以上の範囲内である試験例6の熱電変換材料において、ゼーベック係数が正の大きな値に変化していることがわかる。

40

## 【0175】

また、バンド計算の結果、基本構造(置換量  $a=0$  及び  $b=0$ )である試験例6の熱電変換材料においても、正孔及び電子ポケットが非常に小さく、これはキャリア密度が著しく低いことの原因になっている。このため、Vの少なくとも一部をTi及びTaで同時置換することによって総価電子数が24未満に減少すると、図4においてフェルミ準位が大きく低エネルギー側の  $E_F$  にシフトする。このため、キャリアに占める正孔の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が正の値を示す。以上のバンド計算からの考察により、試験例6の熱電変換材料は、Vの少なくとも一部をTi及びTaで同時置換することによ

50

って、ゼーベック係数の符号を正に変化させることで、正孔を多数キャリアとする p 型に制御し得ることがわかる。

【0176】

また、試験例 6 の各熱電変換材料について、試験例 1 と同様、各試験片による 300 K における熱伝導率 ( $W/mK$ ) と置換量  $a$  及び  $b$  との関係を求める。一般式  $Fe_2(V_1 - (a + b)Ti - aTa - b)Al$  で表される熱電変換材料の結果を表 8 に示す。

【0177】

基本構造 (置換量  $a = 0$  及び  $b = 0$ ) である試験例 6 の熱電変換材料は、300 K において  $28 W/mK$  という大きな値になっている。ところが、表 8 に示すように、 $V$  の少なくとも一部を  $Ti$  及び  $Ta$  で同時置換すると、いずれの試験片についても熱伝導率は著しく減少している。特に、 $Ti$  の置換量  $= 0.05$  において比較すると、 $Ta$  で同時置換することによって  $14 W/mK$  以下まで減少している。原子量の大きい元素 ( $Ta$ ) で同時置換することにより、置換量が多くなると熱伝導率の減少は顕著になることがわかる。

10

【0178】

また、熱伝導率はキャリアによる成分と格子振動による成分の和であることが知られている。Wiedemann-Franz 則を用いて電気抵抗率からキャリアによる熱伝導率を見積もると、表 8 に示した全体の熱伝導率の 10 分の 1 程度と小さいことがわかる。したがって、試験例 6 の各熱電変換材料においては格子振動による熱伝導率の寄与が大部分であり、原子量の大きい元素による置換は、格子振動による熱伝導率を大幅に低減するうえで有効である。このため、試験例 6 の熱電変換材料を用いれば、熱伝導率が小さく、ひいては熱電変換の性能に優れた熱電変換素子を得られることがわかる。

20

【0179】

試験例 6 の一般式  $Fe_2(V_1 - (a + b)Ti - aTa - b)Al$  で表される熱電変換材料について、性能指数 ( $/K$ ) と置換量  $a$  及び  $b$  との関係を表 8 に示す。基本構造 (置換量  $a = 0$  及び  $b = 0$ ) である試験例 6 の熱電変換材料は、300 K の性能指数は  $0.004 \times 10^{-3} / K$  という小さな値である。 $V$  の少なくとも一部を  $Ti$  及び  $Ta$  で同時置換した試験例 6 の熱電変換材料では、電気抵抗率が格段に減少すると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。試験例 6 の熱電変換材料では、置換量  $a = 0.05$  及び  $b = 0.05$  の 300 K での性能指数は  $0.22 \times 10^{-3} / K$  に達しており、 $Ta$  で同時置換すると性能指数は著しく増加することがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子を得られることがわかる。

30

【0180】

加工性、原料費及び毒性については、試験例 1 ~ 5 と同様の効果を有している。

【0181】

[比較試験]

本発明の熱電変換材料の基本構造である  $Fe_2VAAl$  と、試験例 1 の一般式  $(Fe_1 - Mn)_2VAAl$  及び  $(Fe_1 - Re)_2VAAl$  で表される熱電変換材料 (p 型) と、試験例 2 の一般式  $Fe_2(V_1 - Ti)(Al_1 - Ge)$  で表される熱電変換材料 (p 型又は n 型) と、試験例 3 の一般式  $(Fe_1 - Ir)_2(V_1 - Ti)Al$  で表される熱電変換材料 (p 型又は n 型) と、試験例 4 の一般式  $Fe_2(V_1 - Ta)(Al_1 - Ge)$  で表される熱電変換材料 (n 型) と、試験例 5 の一般式  $(Fe_1 - Ru)_2V(Al_1 - Si)$  で表される熱電変換材料 (n 型) と、試験例 6 の一般式  $Fe_2(V_1 - (a + b)Ti - aTa - b)Al$  で表される熱電変換材料 (p 型) とについて、300 K におけるゼーベック係数 ( $\mu V/K$ ) と総価電子数との関係を求める。結果を図 10 に示す。

40

【0182】

図 10 より、基本構造の  $Fe_2VAAl$  の総価電子数は 24 であり、元素置換によって総

50

価電子数が24未満になる場合も、総価電子数が24を超える場合も、ゼーベック係数の絶対値は大幅に増大している。このようなゼーベック係数の変化は総価電子数が24となる近傍において特に顕著である。また、試験例4及び5の熱電変換材料は、総価電子数が24を超えており、ゼーベック係数はすべて負の値になることから、n型の熱電変換材料として優れた熱電特性を発揮できることがわかる。一方、試験例1及び6の熱電変換材料では、総価電子数が24未満となっており、ゼーベック係数はすべて正の値になることから、p型の熱電変換材料として優れた熱電特性を発揮できることがわかる。さらに、試験例2及び3の熱電変換材料は、総価電子数が24を超えると、ゼーベック係数はすべて負の値になることから、n型の熱電変換材料として優れた熱電特性を発揮できるだけでなく、総価電子数が24未満になると、ゼーベック係数はすべて正の値になることから、p型の熱電変換材料として優れた熱電特性を発揮できることがわかる。

10

**【0183】**

試験例1～3の熱電変換材料のゼーベック係数と置換量との関係は、それぞれ図3、8及び9に示したが、置換する元素の種類によって、置換量に対する変化の仕方は異なっていることが分かる。ところが、図10のように試験例1～6の熱電変換材料について総価電子数で整理したとき、ゼーベック係数は置換する元素の種類によらず、1本のマスターカーブで記述できるような変化の仕方になっている。このため、本発明で明らかにしたように、置換する元素の種類及び置換量を選択することにより、擬ギャップ内のフェルミ準位のエネルギー位置を最適化することが可能であり、ひいてはゼーベック係数の符号を制御することができるために、基本構造の $Fe_2VAl$ をベースとしてp型とn型の熱電変換材料を作製することが可能になるだけでなく、ゼーベック係数の絶対値を大幅に増大することによって、優れた熱電特性を発揮できる熱電変換材料を製造することが可能となる。

20

**【0184】**

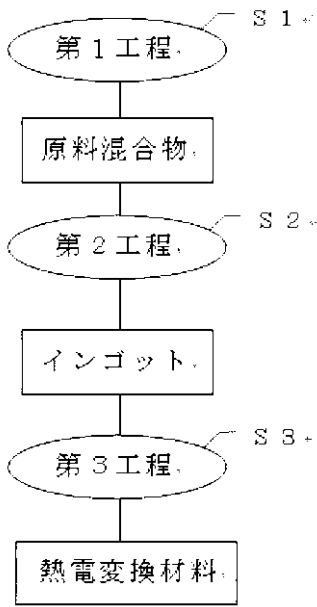
また、試験例1～6の熱電変換材料からp型とn型を選択した1組又は試験例1～6の熱電変換材料と公知の他の熱電変換材料との組み合わせによって、熱電変換素子を製造することができる。試験例1～6の熱電変換材料は汎用の金属を用いて安価に製造可能であるため、これらの熱電変換素子の製造コストも低廉である。さらに、試験例1～6の熱電変換材料が毒性の極めて弱い成分のみで構成されるため、これらの熱電変換素子は環境汚染の原因となる恐れも少ない。

30

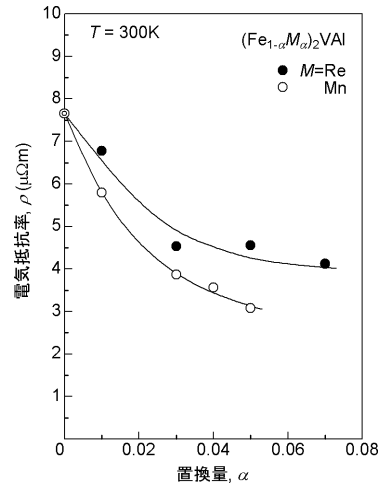
**【産業上の利用可能性】****【0185】**

本発明は、熱電変換素子、センサ等に利用可能である。

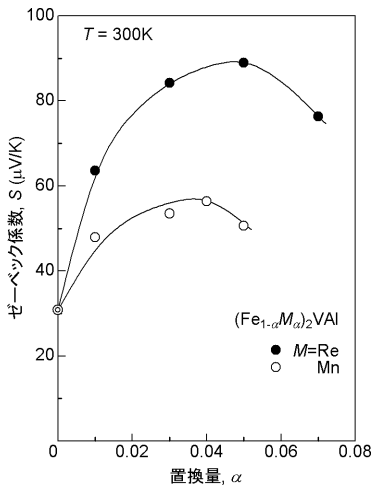
【 図 1 】



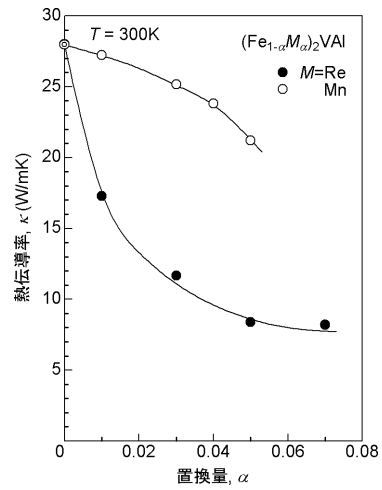
【 図 2 】



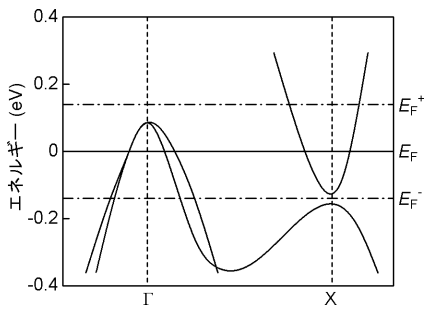
【 図 3 】



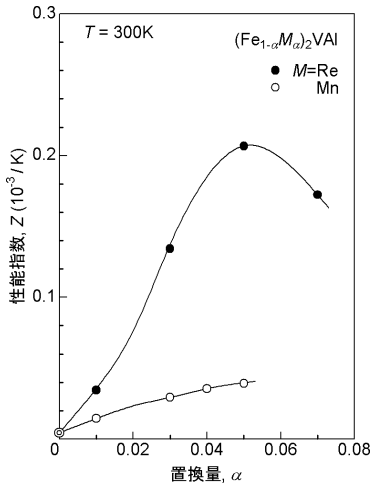
【 図 5 】



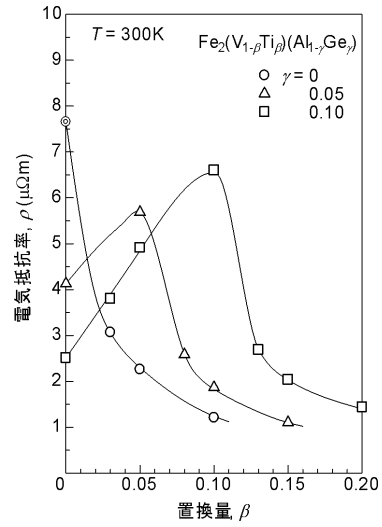
【 図 4 】



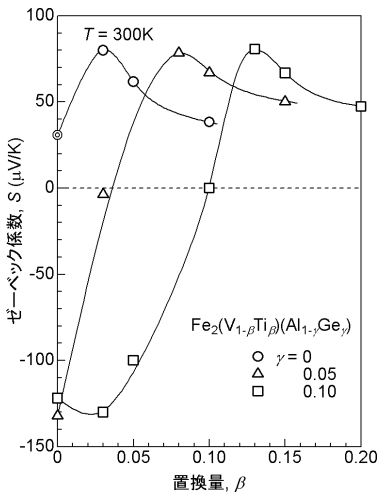
【 図 6 】



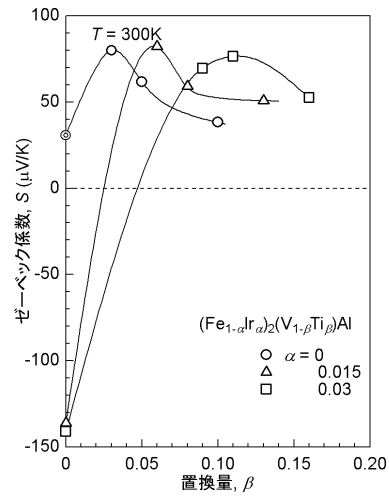
【 図 7 】



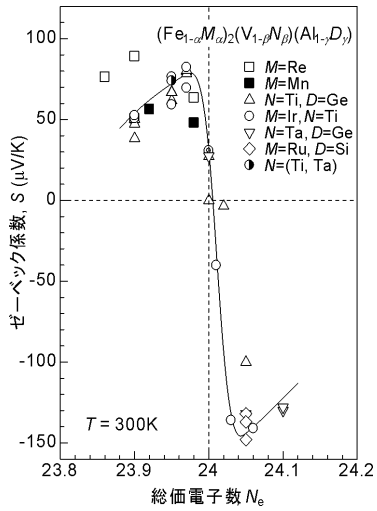
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成19年8月31日 (2007.8.31)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

( 削除 )

【 請求項 2 】

( 削除 )

【 請求項 3 】

( 削除 )

【 請求項 4 】

( 削除 )

【 請求項 5 】

( 削除 )

【 請求項 6 】

( 削除 )

【 請求項 7 】

( 削除 )

【 請求項 8 】

( 削除 )

【 請求項 9 】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、化学組成比の調整量を調整すること並びに/又は元素 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも1元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御された熱電変換材料において、

$Fe$ の一部が周期表における第4～6周期の7族からなる群から選ばれる元素 $M$ で置換されていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項10】

元素 $M$ は $Mn$ である請求項9記載の熱電変換材料。

【請求項11】

元素 $M$ は $Re$ である請求項9記載の熱電変換材料。

【請求項12】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、化学組成比の調整量を調整すること並びに/又は元素 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも1元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御された熱電変換材料において、

$Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の1種の一部が元素 $X_1$ 及び元素 $X_2$ で置換されていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項13】

$V$ の一部を置換する元素 $X_1$ は $Ti$ であり、 $V$ の一部を置換する元素 $X_2$ は $Ta$ である請求項12記載の熱電変換材料。

【請求項14】

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、化学組成比の調整量を調整すること並びに/又は元素 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも1元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御された熱電変換材料において、

$Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の1種の一部が元素 $X$ で置換されているとともに、 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ 他の1種の一部が元素 $Y$ で置換されていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項15】

$Fe$ の一部が周期表における第4～6周期の9族からなる群から選ばれる元素 $M$ で置換され、

$V$ の一部が周期表における第4～6周期の4族からなる群から選ばれる元素 $N$ で置換されている請求項14記載の熱電変換材料。

【請求項16】

元素 $M$ は $Ir$ であり、元素 $N$ は $Ti$ である請求項15記載の熱電変換材料。

【請求項17】

$Fe$ の一部が周期表における第4～6周期の8族からなる群から選ばれる元素 $M$ で置換され、

$Al$ の一部が周期表における第3～6周期の14族からなる群から選ばれる元素 $D$ で置換されている請求項14記載の熱電変換材料。

【請求項18】

元素 $M$ は $Ru$ であり、元素 $D$ は $Si$ である請求項17記載の熱電変換材料。

【請求項19】

$V$ の一部が周期表における第4～6周期の4族からなる群から選ばれる元素 $N$ で置換され、

$Al$ の一部が周期表における第3～6周期の14族からなる群から選ばれる元素 $D$ で置換されている請求項14記載の熱電変換材料。

【請求項20】



元素 N は T i であり、元素 D は G e である請求項 19 記載の熱電変換材料。

【請求項 21】

元素 N は T a であり、元素 D は G e である請求項 19 記載の熱電変換材料。

【請求項 22】

F e、V 及び A l の少なくとも 1 種の一部は原子量の大きな元素で置換されている請求項 9 乃至 21 のいずれか 1 項記載の熱電変換材料。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

[0010]

特許文献 1：特開平 9 - 321346 号公報

特許文献 2：W O 0 3 / 0 1 9 6 8 1 公報

特許文献 3：特開 2004 - 253618 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011]

本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、より熱電変換効率が高く、製造コストの低廉化が可能であり、環境汚染のおそれも少ない熱電変換材料を提供することを解決すべき課題としている。

課題を解決するための手段

[0012]

今回、発明者らはさらに研究を進め、F e<sub>2</sub>V A l の基本構造に対し、F e に替えて元素 M n (マンガン) 又は元素 R e (レニウム) で置換し、化学式あたりの総価電子数を制御することによって、熱電変換材料が正孔を多数キャリアとする p 型に規則的になることを実証した。こうして、より実用性を向上させて本発明を完成させるに至った。

[0013]

すなわち、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が 24 である F e<sub>2</sub>V A l の基本構造に対し、

[0014]

化学組成比の調整量を調整すること並びに / 又は元素 F e、V 及び A l の少なくとも 1 元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型又は 24 を超え、24.5 以下になるようにして n 型に制御された熱電変換材料において、

F e の一部が周期表における第 4 ~ 6 周期の 7 族からなる群から選ばれる元素 M で置換されていることを特徴とする。

発明者らは、元素 M が M n (マンガン) であり、( F e<sub>1-x</sub> M n<sub>x</sub> )<sub>2</sub>V A l を満たす 0 < x < 1 の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型に制御された熱電変換材料で本発明の効果を確認した。

また、発明者らは、元素 M が R e (レニウム) であり、( F e<sub>1-x</sub> R e<sub>x</sub> )<sub>2</sub>V A l を満たす 0 < x < 1 の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が 24 未満、23.5 以上になるようにして p 型に制御された熱電変換材料で本発明の効果を確認した。

[0015]

また、発明者らは、F e<sub>2</sub>V A l の基本構造に対し、V に替えて T i (チタン) 及び T a (タンタル) で置換し、化学式あたりの総価電子数を制御することによって、熱電変換材料が正孔を多数キャリアとする p 型に規則的になることを実証した。こうして、この点においても、より実用性を向上させて本発明を完成させるに至った。

[0016]

すなわち、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VA1$ の基本構造に対し、

[0017]

化学組成比の調整量を調整すること並びに、又は元素 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも1元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御された熱電変換材料において、

$Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の1種の一部分が元素 $X_1$ 及び元素 $X_2$ で置換されていることを特徴とする。

発明者らは、 $V$ の一部を置換する元素 $X_1$ が $Ti$ (チタン)であり、 $V$ の一部を置換する元

素 $X_2$ が $Ta$ (タンタル)であり、一般式 $Fe_2(V_{1-\beta a}X_1)_\beta Ti_\beta Ta_\beta Al$ を満たす $0 < \beta a < 0.05$ 、 $\beta$

$b < 0.05$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型に制御されている熱電変換材料で本発明の効果を確認している。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

[0018]

さらに、発明者らは、 $Fe_2VA1$ の基本構造に対し、 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも2元素の少なくとも一部が他の元素で同時に置換され、化学式あたりの総価電子数を制御することによって、熱電変換材料が電子を多数キャリアとするn型や正孔を多数キャリアとするp型に規則的になることを実証した。また、置換する元素のうち少なくとも1種類が原子量の大きい元素であれば熱伝導率を大幅に低下させることが可能であり、これらによって熱電変換材料の熱電変換効率を向上できることを実証した。こうして、この点においても、より実用性を向上させて本発明を完成させるに至った。

[0019]

すなわち、本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VA1$ の基本構造に対し、

[0020]

[0021]

化学組成比の調整量を調整すること並びに、又は元素 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の少なくとも1元素の少なくとも一部を他の元素で置換することによって化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御された熱電変換材料において、

[0022]

$Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の1種の一部分が元素 $X$ で置換されているとともに、 $Fe$ 、 $V$ 及び $Al$ の他の1種の一部分が元素 $Y$ で置換されていることを特徴とする。

[0023]

本発明の熱電変換材料は、 $Fe$ の一部が周期表における第4～6周期の9族からなる群から選ばれる元素 $M$ で置換され、 $V$ の一部が周期表における第4～6周期の4族からなる群から選ばれる元素 $N$ で置換され得る。この場合、元素 $M$ 及び元素 $N$ の置換量が一般式( $Fe_{1-M}$ )<sub>2</sub>( $V_{1-N}$ )<sub>2</sub> $Al$ を満たす $0 < M < 1$ 及び $0 < N < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御され得る。

[0024]

発明者らは、元素MがIr（イリジウム）であり、かつ元素NがTiである場合に本発明の効果を確認している。

[ 0 0 2 5 ]

[ 0 0 2 6 ]

[ 0 0 2 7 ]

[ 0 0 2 8 ]

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

[ 0 0 2 9 ]

また、本発明の熱電変換材料は、Feの一部が周期表における第4～6周期の8族からなる群から選ばれる元素Mで置換され、Alの一部が周期表における第3～6周期の14族からなる群から選ばれる元素Dで置換され得る。この場合、元素M及び元素Dの置換量が一般式 $(Fe_1 - M)_2 V (Al_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御され得る。

[ 0 0 3 0 ]

発明者らは、元素MがRu（ルテニウム）であり、かつ元素DがSi（ケイ素）である場合に本発明の効果を確認している。

[ 0 0 3 1 ]

[ 0 0 3 2 ]

[ 0 0 3 3 ]

[ 0 0 3 4 ]

[ 0 0 3 5 ]

さらに、本発明の熱電変換材料は、Vの一部が周期表における第4～6周期の4族からなる群から選ばれる元素Nで置換され、Alの一部が周期表における第3～6周期の14族からなる群から選ばれる元素Dで置換され得る。この場合、元素N及び元素Dの置換量が一般式 $Fe_2 (V_1 - N) (Al_1 - D)$ を満たす $0 < < 1$ 及び $0 < < 1$ の範囲内で調整され、かつ化学式当たりの総価電子数が24未満、23.5以上になるようにしてp型又は24を超え、24.5以下になるようにしてn型に制御され得る。

[ 0 0 3 6 ]

発明者らは、元素NがTiであり、かつ元素DがGeである場合に本発明の効果を確認している。また、発明者らは、元素NがTaであり、かつ元素DがGeである場合に本発明の効果を確認している。

[ 0 0 3 7 ]

ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2 V Al$ の基本構造に対し、Fe、V及びAlの少なくとも1元素の少なくとも一部が他の元素で置換されることにより、化学式当たりの総価電子数が24を超えるとき、ゼーベック係数の符号が負であり、その絶対値が大きくなり、n型としての挙動を示すとともに、性能指数も大きくなる。

[ 0 0 3 8 ]

つまり、基本構造に対してFe（鉄）の少なくとも一部を元素Mで置換する場合、元素Mが周期表における第4～6周期の9族及び10族からなる群から選ばれれば、その

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0008】

変換効率を示す。元素M、元素N又は元素Dは1種の元素でもよく、複数の元素でもよい。

[0048]

さらに、発明者らの試験結果によれば、置換する元素が原子量の大きいもの、つまり原子半径及び質量が大きいものとされれば、熱伝導率を下げる効果が大きく、熱電変換効率のより高いn型の熱電変換材料になる。

すなわち、本発明の熱電変換材料は、Fe、V及びAlの少なくとも1種の一部は原子量の大きな元素で置換されていることが好ましい。

[0049]

発明者らは、元素MをIrやPtとしたn型の熱電変換材料が元素MをRhとしたn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れることを確認した。

[0050]

また、元素DをGeやSnとしたn型の熱電変換材料は元素DをSiとしたn型の熱電変換材料よりも熱伝導率が低く、熱電変換効率に優れる。

[0051]

また、発明者らの試験結果によれば、熱電変換材料が可及的に小さな粒径の粉体又は結晶粒の集合体にされれば、格子振動の散乱が大きくなるため、熱伝導率が低下し、熱電変換効率のより高いn型の熱電変換材料になる。

[0052]

本発明の熱電変換材料は、ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $Fe_2VAl$ の基本構造に対し、Fe、V及びAlの少なくとも1元素の少なくとも一部が他の元素で置換されることにより、化学式当たりの総価電子数が24未満になるとき、ゼーベック係数の符号が正であり、その絶対値が大きくなり、p型としての挙動を示すとともに、性能指数も大きくなる。

[0053]

つまり、基本構造に対してFeに替えて置換する他の元素がMである場合、元素Mが周期表における第4～6周期の7族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料は正孔を多数キャリアとするp型になる。

[0054]

また、その基本構造に対してVに替えて置換する他の元素がNである場合、元素Nが周期表における第4～6周期の4族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料はp型になる。

[0055]

さらに、その基本構造に対してAlに替えて置換する他の元素がDである場合、元素Dが周期表における第3～6周期の2族からなる群から選ばれれば、その熱電変換材料はp型になる。

[0056]

元素M、元素N又は元素Dは1種の元素でもよく、複数の元素でもよい。

[0057]

これらを表で示すと表2のようになる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0025】

ると同時にゼーベック係数が大幅に増大し、さらに熱伝導率が減少するため、性能指数が急激に大きくなる。試験例2の熱電変換材料では、置換量  $x = 0.15$  及び  $y = 0$  の30

0 Kでの性能指数は  $0.07 \times 10^{-3} / K$  であるが、置換量  $\alpha = 0.15$  及び  $\beta = 0.1$  では  $0.15 \times 10^{-3} / K$  に達しており、Geの置換量が増加すると性能指数は増加することがわかる。このように、原子量の大きい元素で置換した熱電変換材料を用いて熱電変換素子を製造した場合、熱伝導率の大幅な減少の結果として大きな性能指数を示す熱電変換素子が得られることがわかる。

[ 0 1 3 6 ]

加工性、原料費及び毒性については、試験例1と同様の効果を有している。

[ 0 1 3 7 ]

[ 試験例3 ]

試験例3の熱電変換材料は、基本構造の  $Fe_2VAl$  に対し、Fe、V及びAlのうちのFeの少なくとも一部を周期表の9族元素であるIrで置換し、かつVの少なくとも一部を周期表の4族元素であるTiで同時置換したものである。Irの置換量は0.03の範囲内で選択されており、Tiの置換量は0.16の範囲内で選択されている。製法は

試験例1と同様である。こうして得られる試験例3の熱電変換材料は、一般式  $(Fe_{1-\alpha}Ir_{\alpha})_2$

$(V_{1-\beta}Ti_{\beta})Al$  で表される化合物である。

[ 0 1 3 8 ]

試験例3の各熱電変換材料について、試験例1と同様のX線回折測定を行う。この結果、試験例3の各熱電変換材料もホイスラー合金型の結晶構造を有していた。

[ 0 1 3 9 ]

試験例3の各熱電変換材料について、試験例1と同様、各試験片による300Kにおけるゼーベック係数 ( $\mu V/K$ ) と置換量  $\alpha$  及び  $\beta$  との関係を求める。一般式  $(Fe_{1-\alpha}Ir_{\alpha})_2$

$(V_{1-\beta}Ti_{\beta})Al$  で表される熱電変換材料の結果を図9に示す。基本構造(置換量  $\alpha=0$  及

$\beta=0$ ) である試験例3の熱電変換材料では、試験例1の熱電変換材料と同様、ゼーベック係数の符号は正で、その値は  $30 \mu V/K$  程度である。また、図9に示すように、Feの少なくとも一部をIrで置換した試験例3の熱電変換材料(置換量  $\alpha=0.015$  及び  $\beta=0$ ) では、ゼーベック係数の符号は負となり、その絶対値は  $135 \mu V/K$  程度の大きな値である。これに対し、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換した試験例3の熱電変換材料は、Feの少なくとも一部をMn又はReで置換したり、Vの少なくとも一部をTiで置換し、かつAlの少なくとも一部をGeで同時置換したりした試験例1及び2の熱電変換材料と同様、ゼーベック

【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 6 】

係数の符号が正となり、その絶対値が著しく増加した。特に、置換量  $\alpha=0.015$  及び  $\beta=0.06$  の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が  $80 \mu V/K$  以上の大きな値である。Irは周期表の9族の元素であり、またTiは周期表の4族の元素であり、Feに替えて置換する元素が第4~6周期の7~10族からなる群から選ばれ、Vに替えて置換する元素が第4~6周期の4~6族からなる群から選ばれた試験例3の熱電変換材料において、置換量  $\alpha$  及び  $\beta$  を調節することによって電子を多数キャリアとするn型又は正孔を多数キャリアとするp型に制御されているだけでなく、大きな熱起電力を発生可能な熱電変換素子が得られることがわかる。

[ 0 1 4 0 ]

また、試験例3の熱電変換材料の化学式当たりの総価電子数は、置換量  $\alpha=0.015$

の場合、置換量が  $0 \sim 0.13$  であるため、 $2 \{ 8 \times 0.985 + 9 \times 0.015 \} + \{ 5(1 - ) + 4 \} + 3 = 24.03 - = 24.03 \sim 23.90$  であり、この範囲内でゼーベック係数が大きく変化していることがわかる。図9より、特に、総価電子数が24未満、23.5以上の範囲内である試験例3の熱電変換材料において、ゼーベック係数が正の大きな値に変化しており、また、総価電子数が24を超え、24.5以下の範囲内である試験例3の熱電変換材料において、ゼーベック係数が負の大きな値に変化していることがわかる。

[ 0 1 4 1 ]

また、バンド計算の結果、基本構造（置換量  $= 0$  及び  $= 0$ ）である試験例3の熱電変換材料においても、正孔及び電子ポケットが非常に小さく、これはキャリア密度が著しく低いことの原因になっている。このため、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換することによって総価電子数が24未満に減少すると、図4においてフェルミ準位が大きく低エネルギー側の  $E_F^-$  にシフトする。このため、キャリアに占める正孔の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が正の値を示す。一方、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換することによって総価電子数が24以上に増加すると、図4においてフェルミ準位が大きく高エネルギー側の  $E_F^+$  にシフトする。このため、キャリアに占める電子の割合が増加し、ゼーベック係数は符号が負の値を示す。以上のバンド計算からの考察により、試験例3の熱電変換材料は、Feの少なくとも一部をIrで置換し、かつVの少なくとも一部をTiで同時置換することによって、ゼーベック係数の符号を正に変化させること

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/323903
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L35/14(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L35/14, C22C38/00, H01L35/34  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-253618 A (Japan Science and Technology Agency), 09 September, 2004 (09.09.04), Full text (Family: none)	2-8
X	WO 2003/019681 A1 (Zaidan Hojin Nagoya Industrial Science Research Institute), 06 March, 2003 (06.03.03), Full text & AU 2002325544	2-8
A	JP 2004-119648 A (Toshiba Corp.), 15 April, 2004 (15.04.04), Full text (Family: none)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February, 2007 (15.02.07)		Date of mailing of the international search report 27 February, 2007 (27.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-119647 A (Toshiba Corp.), 15 April, 2004 (15.04.04), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-277343 A (Kitakawa Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-197985 A (Toshiba Corp.), 11 July, 2003 (11.07.03), Full text (Family: none)	1-8
A	WO 2005/104156 A2 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 03 November, 2005 (03.11.05), Full text & JP 2006-086512 A & JP 2006-089847 A & JP 2006-203186 A	1-8



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/323903

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323903

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The requirement of unity of invention in international application (PCT Rule 13.1), as stipulated in PCT Rule 13.2, is satisfied only when among a group of inventions claimed there is a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features (technical features indicating contribution made by the inventions as a whole over the prior art).

In this application, the technical feature common to the invention of claim 1, the invention of claim 2, the invention of claims 3-4, the invention of claims 5-6 and the invention of claim 7-8 is a "thermoelectric conversion material having the Heusler alloy type crystal structure and having the fundamental structure of  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  whose valence electron total per chemical formula is 24".

In this connection, JP 2004-253618 A describes the "thermoelectric conversion material having the Heusler alloy type crystal structure and having the fundamental structure of  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  whose valence electron total per chemical formula is 24".

Consequently, it appears that the "thermoelectric conversion material having the Heusler alloy type crystal structure and having the fundamental structure of  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  whose valence electron total per chemical formula is 24" was a technical feature publicly known at the time of filing of this international application. Therefore, the feature cannot be stated as being a technology contributory over the prior art, and cannot be recognized as being a special technical feature stipulated in the above rule.

Further, it does not appear that among the above individual inventions, there exist other identical or corresponding special technical features.

For the above reason, it cannot be stated in this application that the same or corresponding special technical features exist among the above individual inventions, and the individual inventions claimed in this international application do not satisfy the requirement of unity of invention stipulated in PCT Rule 13.1.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/323903									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L35/14(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L35/14, C22C38/00, H01L35/34											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	JP 2004-253618 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2004.09.09, 全文 (ファミリーなし)	2-8									
X	WO 2003/019681 A1 (財団法人名古屋産業科学研究所) 2003.03.06, 全文 & AU 2002325544 A1	2-8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 15.02.2007		国際調査報告の発送日 27.02.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 加藤 浩一	4M 8617								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3462								

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2005年4月)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/323903
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-119648 A(株式会社東芝) 2004.04.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-119647 A(株式会社東芝) 2004.04.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-277343 A(北川工業株式会社) 2005.10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-197985 A(株式会社東芝) 2003.07.11, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2005/104156 A2 (SHOWA DENKO K. K.) 2005.11. 03, 全文 & JP 2006-086512 A & JP 2006-089847 A & JP 2006-203186 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/323903

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2005年4月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/323903

国際出願における発明の単一性の要件（特許協力条約に基づく規則13.1）は、特許協力条約に基づく規則13.2に規定されるように、請求の範囲に記載された一群の発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴（各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴）を含む技術的な関係にあるときに限り満たされる。

本件において、請求の範囲1に係る発明と、請求の範囲2に係る発明と、請求の範囲3-4に係る発明と、請求の範囲5-6に係る発明と、請求の範囲7-8に係る発明との間で共通する技術的特徴は、「ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $\text{Fe}_2\text{VA1}$ の基本構造を有する熱電変換材料」である。

一方、JP 2004-253618 Aには、「ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $\text{Fe}_2\text{VA1}$ の基本構造を有する熱電変換材料」が記載されている。

したがって、前記「ホイスラー合金型の結晶構造をもち、化学式当たりの総価電子数が24である $\text{Fe}_2\text{VA1}$ の基本構造を有する熱電変換材料」は本件国際出願の出願時において、既に公知の技術的特徴であったと認められるから、従来技術に対し貢献する技術といえず、上記規則に規定される特別な技術的特徴とは認められない。

また、上記各発明の間に、他に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するとも認められない。

以上の理由から、本件出願は上記各発明の間に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するという事はできず、本件国際出願の請求の範囲に係る各発明は、特許協力条約に基づく規則13.1に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4K018 AA24 EA01 EA11 EA21 KA32

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。