

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-332308
(P2000-332308A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 35/18		H 0 1 L 35/18	
	35/20	35/20	
	35/32	35/32	A
	35/34	35/34	
// C 2 2 C 30/00		C 2 2 C 30/00	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-140227
(22) 出願日 平成11年5月20日 (1999. 5. 20)

(71) 出願人 391012648
広島大学長
広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(72) 発明者 高島 敏郎
広島県東広島市高屋高美が丘4-3-1
(72) 発明者 板東 能生
広島県呉市広中新開3-11-9
(74) 代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 熱電材料および熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 常温において高い性能指数を示す熱電材料を提供する。

【解決手段】 一般式 $C e A M$ (ただし、 A は $N i$ 、 $R h$ 、 $P t$ からなる群より選択された1種の元素、 M は $B i$ 、 $S b$ 、 $A s$ 、 $S n$ からなる群より選択された1種の元素を示す) で表され、 $C e$ 元素の一部がアクセプター元素で置換された結晶体である p 型半導体熱電材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式CeAM（ただし、AはNi、RhおよびPtからなる群より選択された1種の元素、MはBi、Sb、AsおよびSnからなる群より選択された1種の元素を示す）で表され、Ce元素の一部がアクセプター元素で置換された結晶体であることを特徴とするp型半導体熱電材料。

【請求項2】 一般式XQR（ただし、XはYbまたはSm元素のうち1種の元素、QはNi、RhおよびPtからなる群より選択された1種の元素、RはBi、Sb、AsおよびSnからなる群より選択された1種の元素を示す）で表され、元素Xの一部がドナー元素で置換された結晶体であることを特徴とするn型半導体熱電材料。

【請求項3】 一般式CeAM（ただし、AはNi、RhおよびPtからなる群より選択された1種の元素、MはBi、Sb、AsおよびSnからなる群より選択された1種の元素を示す）で表され、Ce元素の一部がアクセプター元素で置換された結晶体であるp型半導体熱電材料と、

一般式XQR（ただし、XはYbまたはSm元素のうち1種の元素、QはNi、RhおよびPtからなる群より選択された1種の元素、RはBi、Sb、AsおよびSnからなる群より選択された1種の元素を示す）で表され、元素Xの一部がドナー元素で置換された結晶体であるn型半導体熱電材料とを備えたことを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷蔵庫などの熱電冷却装置や、熱電発電装置に用いられる熱電材料および熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電変換素子の一つには、温度測定センサーとしての熱電対がある。この熱電対は、2種の異種金属や半導体を対にして接合したものである。熱電対は、その両端に温度差を与えると、その温度差に応じた起電力を発生する。熱電対の一方の接点を既知の温度に保ち、両接点間の電圧を測定すれば、これがもう一方の接点の温度の関数となる。

【0003】上記の現象を利用して、一方の接点を常温に、他方の接点を高温熱源に置き、両接点の温度差を大きくすることによって、大きな熱起電力を得る装置が多数提案されている。

【0004】他方、上記とは逆に、熱電対の両接点間に電位差を与えると、その電位差に応じた温度差を生じる。例えば、高温側の接点を大気温度に保つと、低温側の接点はその温度より低温となるので、低温側接点を直接冷却することができる。この現象を利用して、携帯用の冷蔵庫、計算機のCPUなどの冷却器に応用されてい

る。

【0005】現在、上記熱電発電や熱電冷却に用いられている熱電材料はほとんどすべて半導体であり、熱電変換素子はp型半導体とn型半導体とを組み合わせ接合した構成をとっている。

【0006】熱電変換素子を用いた熱電発電機や熱電冷却器は、機械的な駆動部を全く持たないので騒音のない、しかも小型な構成とすることができ、点検保守が容易であるなどの利点がある。したがって、熱電変換素子を用いた装置として実用化が期待されているものとしては、例えば家庭用冷蔵庫などが挙げられる。

【0007】熱電材料の性能は、通常、 $Z = S^2 /$ で定義される性能指数Zによって優劣が比較される。ここで、Sはゼーベック係数と呼ばれる熱電能、 ρ は熱伝導率、 r は電気抵抗率を表している。このZを無次元化したZTも性能指数として用いられている。ここで、Tは絶対温度である。

【0008】熱電材料を用いた熱電変換装置としては、上記したような冷蔵庫やコンピュータの集積回路の冷却器が挙げられる。これらはいずれも室温付近において使用される。したがって、熱電材料の性能の評価においては、室温近傍（約300K）でのZT値が実用上重要である。

【0009】図1の(a)、(b)は、横軸に温度(K)をとり、縦軸に性能指数Z($\times 10^3 K^{-1}$)をとって、従来の半導体の性能指数と温度との関係を示した特性線図である。図1の(a)はp型半導体の特性線図であり、図1の(b)はn型半導体の特性線図である。

【0010】図1の(a)、(b)に示すように、p型、n型とも性能指数Zは温度に強く依存し、700K近傍で性能指数Zが極大となる半導体や、高温になるにしたがって性能指数Z値が上昇傾向となる半導体がほとんどである。このように性能指数Zは温度によって大きく変化するので、単に性能指数Zが高ければよいという訳ではなく、実用上の観点からは常温でのZ値が高いことが重要である。室温近傍（300K）で最も高い性能指数となる半導体は、図1の(a)においては、 $(Bi, Sb)_2Te_3$ のp型半導体である。また、図1の(b)においては、 $Bi_2(Se, Te)_3$ のn型半導体である。これらは、現在、常温における冷却装置に用いられている。両半導体は、室温近傍での性能指数Zがどちらも約 $2 \times 10^3 K^{-1}$ であり、ZT値は1未満である。

【0011】現在、室温近傍で高い熱電性能を示す熱電材料として、「W. M. Kim and F. D. Rossi, Solid State Electron. 15, 1121 (1972)」および「G. D. Mahan, Solid State Physics vol. 41, 81 (1998)」に記載の半導体が挙げられ

る。これらの文献には、 $(Sb_2Te_3)_{72}(Bi_2Te_3)_{25}(Sb_2Se_3)_3$ の組成を有するp型半導体が、 $ZT = 1.02$ ($T = 300K$)の性能指数を示すことが開示されている。また、 $(Sb_2Te_3)_5(Bi_2Te_3)_{90}(Sb_2Se_3)_5$ の組成を有するn型半導体が、 $ZT = 0.96$ ($T = 300K$)の性能指数を示すことが開示されている。

【0012】以上挙げた熱電材料の他に、非晶質の熱電材料も優れた熱電性能を示すことが報告されている。

【0013】無次元性能指数 ZT の値は、理論的に根本的な限界は存在しないとされ、種々の熱電材料の研究開発が進められている。熱電冷却を例にとると、常温での ZT の値が3付近であれば、熱電材料を用いた家庭用冷蔵庫が従来のコンプレッサーを用いた家庭用冷蔵庫に競合できるとされている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、熱電冷却を例にとると、上記したような従来の熱電材料により実現できる熱電冷却性能は、コンプレッサーを用いる冷却性能と比較すると効率の点で明らかに劣る。そのため従来の熱電材料は、経済性よりも信頼性や利便性が重視される用途にのみ限定されてきた。また、従来高い熱電性能を持つといわれている非晶質の熱電材料は、経年劣化の可能性がある、信頼性に乏しいという問題点がある。

【0015】本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、常温において従来の熱電材料よりも高い性能指数 ZT を示し、かつ劣化の恐れがない熱電材料を提供することにある。

【0016】また、本発明は上記の熱電材料を備え、熱電変換性能に優れた熱電変換素子を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、以下の手段を用いる。

【0018】(1)一般式 $CeAM$ (ただし、 A は Ni 、 Rh および Pt からなる群より選択された1種の元素、 M は Bi 、 Sb 、 As および Sn からなる群より選択された1種の元素を示す)で表され、 Ce 元素の一部がアクセプター元素で置換された結晶体であるp型半導体熱電材料。

【0019】(2)一般式 XQR (ただし、 X は Yb または Sm 元素のうち1種の元素、 Q は Ni 、 Rh および Pt からなる群より選択された1種の元素、 R は Bi 、 Sb 、 As および Sn からなる群より選択された1種の元素を示す)で表され、元素 X の一部がドナー元素で置換された結晶体であるn型半導体熱電材料。

【0020】(3)一般式 $CeAM$ (ただし、 A は Ni 、 Rh および Pt からなる群より選択された1種の元素、 M は Bi 、 Sb 、 As および Sn からなる群より選

択された1種の元素を示す)で表され、 Ce 元素の一部がアクセプター元素で置換された結晶体であるp型半導体熱電材料と、一般式 XQR (ただし、 X は Yb または Sm 元素のうち1種の元素、 Q は Ni 、 Rh および Pt からなる群より選択された1種の元素、 R は Bi 、 Sb 、 As および Sn からなる群より選択された1種の元素を示す)で表され、元素 X の一部がドナー元素で置換された結晶体であるn型半導体熱電材料とを備えた熱電変換素子。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るp型半導体熱電材料を詳細に説明する。

【0022】このp型半導体熱電材料は、一般式 $CeAM$ で表される化合物を基本的な骨格とし、 Ce 元素の一部がアクセプター元素で置換された結晶体である。上記一般式において、 A は、 Ni 、 Rh または Pt のうちいずれか1種の元素である。 M は、 Bi 、 Sb 、 As または Sn のうちいずれか1種の元素である。

【0023】アクセプター元素としては、 La 、 Y 、 Sc などの元素を挙げることができ、これらの組み合わせであってもよい。上記アクセプター元素のうち、 La であることが好ましい。 La が好ましい理由は、 La のイオン半径と Ce のイオン半径とが近いので結晶構造を乱さないからである。アクセプター元素置換量は、 Ce 元素量の0.5ないし5原子%であることが好ましい。上記した範囲の置換量とすることによって、熱電性能を著しく向上させ得るキャリアー濃度とすることができる。

【0024】通常の半導体は、熱電能が高くなると電気抵抗率も高くなる性質を有している。しかし、上記p型半導体熱電材料は、熱電能が高くなっても電気抵抗率が高くない特性を有するので、著しく高い性能指数を示す。また、室温近傍において、高い無次元性能指数を示す。さらに、結晶体であるので非晶質熱電材料のように劣化する恐れはまったくない。

【0025】本発明のp型半導体熱電材料は、例えばブリッジマン法によって単結晶成長させて作製することができる。ブリッジマン法では、まず、アーク溶解炉などで上記組成の各元素を溶解し、原材料となる多結晶の化合物を得る。次に、この原材料をモリブデンやタングステンの高融点金属製の管に真空封入する。続いて、この管を高周波誘導加熱炉などの加熱炉にセットし、垂直方向に移動させるなどして単結晶化させ、上記p型半導体熱電材料を得ることができる。

【0026】次に、本発明に係るn型半導体熱電材料を詳細に説明する。

【0027】このn型半導体熱電材料は、一般式 XQR で表される化合物を基本的な骨格とし、 X 元素の一部がドナー元素で置換された結晶体である。上記一般式において、 X は Yb または Sm 元素である。 Q は、 Ni 、 Rh 、 Pt のうちいずれか1種の元素である。 R は、 B

i、S b、A s、S nのうちいずれか1種の元素である。

【0028】ドナー元素としては、L u、Y、Z r、H fなどの元素を挙げることができ、これらの組み合わせであってもよい。上記ドナー元素のうち、L u元素またはY元素であることが好ましい。L u元素またはY元素が好ましい理由は、これらの元素のイオン半径と、Y bおよびS mのイオン半径とが近いので結晶構造を乱さないからである。

【0029】置換量としては、X元素量の0.5ないし5原子%であることが好ましい。上記範囲の置換量とすることによって、熱電性能を著しく向上させ得るキャリア濃度とすることができる。

【0030】上記n型半導体熱電材料は、熱電能が高くなっても電気抵抗率が高くない特性を有する。したがって、著しく高い性能指数を示す。また、室温近傍においても高い無次元性能指数Z Tを示す。さらに、結晶体であるので、非晶質の熱電材料のように劣化する恐れはまったくない。

【0031】本発明のn型半導体熱電材料は、アーク溶解などにより上記組成にされた化合物を例えばブリッジマン法によって単結晶成長させて得ることができる。

【0032】次に、本発明に係る熱電変換素子を詳細に説明する。

【0033】この熱電変換素子は、上述したp型半導体熱電材料とn型半導体熱電材料とを備える。このようなp型、n型の半導体熱電材料を備えた熱電変換素子が組み込まれた熱電冷却装置を図2を参照して以下説明する。

【0034】熱電変換素子は互いに隣接して配置された、例えば矩形ブロック状のn型半導体熱電材料2およびp型半導体熱電材料3を有し、これら熱電材料2、3の一方の端部は吸熱側電極4に接合されている。n型半導体熱電材料2の他方の端部は、発熱側電極5 aに接合されている。この発熱側電極5 aは、導電線を介して電源1のプラス側に接続されている。p型半導体熱電材料3の他方の端部は、発熱側電極5 bに接合されている。この発熱側電極5 bは導電線を介して電源1のマイナス側に接続されている。

【0035】なお、熱電冷却装置は図2に示すように一つの熱電変換素子を備える場合に限らず、多数の熱電変換素子を直列に結合してもよい。このような構成にすれば、冷却効率をさらに向上させ得る熱電冷却装置を得ることができる。また、上記熱電変換素子を複数段のカスケードに接続することによって、吸熱側の冷却温度をさらに下げることが可能な熱電冷却装置を得ることもできる。

【0036】図2に示す熱電冷却装置において、電源1から電圧を各熱電材料2、3に印加すると、n型半導体熱電材料2で多数キャリアである電子は、発熱側電極

5 aに移動して熱を運ぶ。同時に、p型半導体熱電材料3で多数キャリアである正孔もまた発熱側電極5 bに移動して熱を運ぶ。このとき、p型、n型半導体熱電材料2、3はそれぞれ高い性能指数を有するため、吸熱側電極4と発熱側電極5 a、5 bとの両極間に大きな温度差を生じさせることが可能となる。したがって、図2に示す本発明の熱電変換素子を組み込んだ熱電冷却装置の吸熱側で、高い冷却性能が実現され得る。

【0037】上記の電極4、5は、電気抵抗率ができるだけ小さく、かつ熱伝導率の大きい材料からなることが望ましい。電気抵抗が小さければジュール熱によるエネルギー損失を抑えることができ、熱伝導率が大きければ吸熱や発熱の際、熱量を迅速に運ぶことができる。電極4、5用材料としては、銅やアルミニウムなどを挙げることができる。

【0038】なお、図2における吸熱側電極4と、発熱側電極5 aおよび5 bとの両極間に温度差を付与することによって電力を取り出すことが可能な熱電発電装置として利用することもできる。

【0039】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0040】実施例1

まず、C e、L a、R h、およびS bの各元素をC e_{0.99}L a_{0.01}R h S bの組成式を満たす原子比となるように各々秤量した。

【0041】次に、純粋なアルゴン雰囲気中においてこれら秤量元素をアーク溶解した。なお、S bは熔融中に蒸散損失してしまうのでこれを補償すべく、アーク溶解前にS b重量の1%を追加した。

【0042】続いて、アーク溶解により得られた試料を高融点金属製のるつぼに封入し、ブリッジマン法により、上記組成のp型半導体の単結晶を作製した。

【0043】得られたC e_{0.99}L a_{0.01}R h S bの単結晶について、電気抵抗率、熱伝導率、および熱電能Sを各々温度300Kにおいて測定し、性能指数Z Tを調べた。その結果、Z T = 1.05と優れた熱電性能を示すことがわかった。

【0044】実施例2

Y b、Y、N i、およびA sの元素をY b_{0.99}Y_{0.01}N i A sの組成式を満たす原子比となるように各々秤量した。

【0045】次に、純粋なアルゴン雰囲気中においてこれら秤量した元素をアーク溶解した。それ以外は、実施例1と同様にして上記組成式の単結晶を作製し、n型半導体熱電材料を得た。

【0046】実施例3

Y b、Y、R h、およびS bの各元素をY b_{0.995}Y_{0.005}R h S bの組成式を満たす原子比となるように各々秤量した。それ以外、実施例1と同様な手法により上

記組成式の単結晶を作製し、n型半導体熱電材料を得た。

【0047】実施例4

Yb、Lu、Pt、およびSbの各元素をYb_{0.995}Lu_{0.005}PtSbの組成式を満たす原子比となるように各々秤量した。それ以外、実施例1と同様な手法により上記組成式の単結晶を作製し、n型半導体熱電材料を得た。

【0048】実施例5

Sm、Y、NiおよびAsの各元素をSm_{0.99}Y_{0.01}NiAsの組成式を満たす原子比となるように各々秤量した。それ以外、実施例1と同様な手法により上記組成式の単結晶を作製し、n型半導体熱電材料を得た。

【0049】実施例6

Sm、Lu、Pt、およびSbの各元素をSm_{0.995}Lu_{0.005}PtSbの組成式を満たす原子比となるように各々秤量した。それ以外、実施例1と同様な手法により上記組成式の単結晶を作製し、n型半導体熱電材料を得た。

【0050】実施例2～6で得られた各n型半導体熱電材料の単結晶について、温度300Kでの電気抵抗率、熱伝導率、および熱電能Sを測定し、性能指数ZTを調べた。その結果を下記表1に示す。

【0051】

【表1】

	n型半導体熱電材料	性能指数ZT (T=300K)
実施例2	Yb _{0.99} Y _{0.01} NiSb	1.01
実施例3	Yb _{0.995} Y _{0.005} RhSb	1.01
実施例4	Yb _{0.995} Lu _{0.005} PtSb	0.97
実施例5	Sm _{0.99} Y _{0.01} NiAs	0.97
実施例6	Sm _{0.995} Lu _{0.005} PtSb	1.00

【0052】表1に示すように、いずれのn型半導体熱電材料の単結晶についても高い性能指数であることが確認され、室温近傍で優れた熱電性能を有することがわかった。

【0053】実施例7

実施例1で得られたp型半導体熱電材料の単結晶と、実施例2ないし6で得られたn型半導体熱電材料の単結晶とを用いて、図2に示す熱電冷却装置を作製した。電源

1としては6Vの直流電源、吸熱側電極4ならびに発熱側電極5aおよび5bとしては銅を用いた。各電極と半導体熱電材料とは銀ペーストで接合した。こうして構成された熱電冷却装置において、吸熱側電極4と発熱側電極5a(または発熱側電極5b)との両極間に生じる温度差を300Kで測定した。その結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

p型半導体熱電材料	n型半導体熱電材料	温度差 (K)
Ce _{0.99} La _{0.01} RhSb	Yb _{0.99} Y _{0.01} NiSb	30
Ce _{0.99} La _{0.01} RhSb	Yb _{0.995} Y _{0.005} RhSb	30
Ce _{0.99} La _{0.01} RhSb	Yb _{0.995} Lu _{0.005} PtSb	29
Ce _{0.99} La _{0.01} RhSb	Sm _{0.99} Y _{0.01} NiAs	29
Ce _{0.99} La _{0.01} RhSb	Sm _{0.995} Lu _{0.005} PtSb	30

【0055】いずれの組み合わせの熱電変換素子においても、29または30Kと非常に大きな温度差を生じさせることが確認され、常温で優れた熱電変換性能を有することがわかった。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、実用化の際に重要となる室温近傍での無次元性能指数ZTが高い値を示すp型およびn型半導体熱電材料が提供される。しかも本発明の熱電材料は結晶体であるので、非晶質体の熱電材料のように劣化する恐れがまったくない。また、これらの熱電材料を用いることによって、常温で優れた熱電変換性能を示す熱電変換素子が提供され

る。

【図面の簡単な説明】

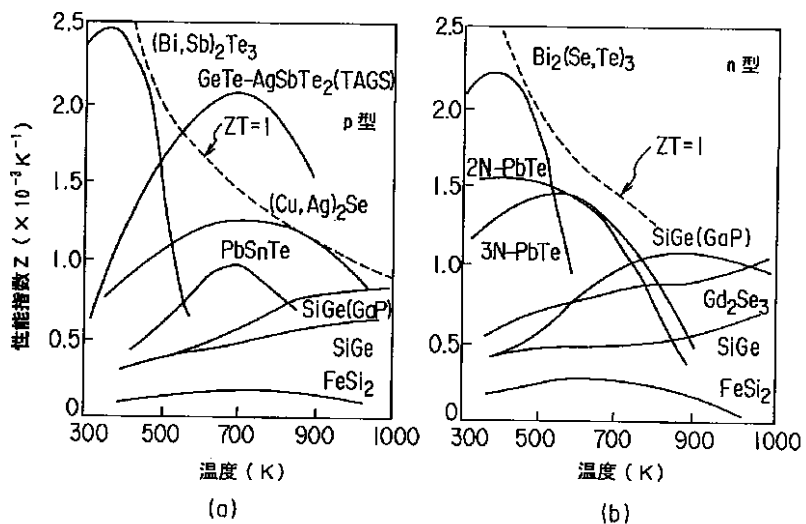
【図1】従来のp型半導体熱電材料、およびn型半導体熱電材料の温度と性能指数との関係を示すグラフ。

【図2】本発明の一実施形態に係る熱電冷却装置の概略を示す図。

【符号の説明】

- 1...電源
- 2...n型半導体熱電材料
- 3...p型半導体熱電材料
- 4...吸熱側電極
- 5a、5b...発熱側電極

【図 1】



【図 2】

