

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5303721号  
(P5303721)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 35/20 (2006.01)	H O 1 L 35/20
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 3 Z
B 2 2 F 3/15 (2006.01)	B 2 2 F 3/15 M
B 2 2 F 3/14 (2006.01)	B 2 2 F 3/14 1 O 1 B
	B 2 2 F 3/14 D

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-506162 (P2008-506162)	(73) 特許権者 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
(86) (22) 出願日 平成18年11月30日(2006.11.30)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2006/323903	(74) 代理人 110001117 特許業務法人ばてな
(87) 国際公開番号 W02007/108176	(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
(87) 国際公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)	(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
審査請求日 平成21年11月6日(2009.11.6)	(72) 発明者 官下 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
(31) 優先権主張番号 特願2006-74297 (P2006-74297)	最終頁に続く
(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)	

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料

(57) 【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  $Fe_2VA_1$  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、 $V$  又は元素  $Fe$ 、 $V$  及び  $A_1$  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  $A_1$  の1種の一部分が他の2種の元素  $X$ 、 $Y$  で置換されるか、又は  $Fe$ 、 $V$  及び  $A_1$  の2種の各一部分が他の2種の元素  $X$ 、 $Y$  で置換され、

前記他の2種の元素  $X$ 、 $Y$  の少なくとも一方は熱伝導率低減のために置換される元素より大きな原子量を有し、前記他の2種の元素  $X$ 、 $Y$  の少なくとも一方は前記総価電子数を制御し、

前記元素  $X$ 、 $Y$  は、 $V$  の一部を置換する前記元素  $X$  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、かつ  $V$  の一部を置換する前記元素  $Y$  が周期表における第5～6周期の5族からなる群から選ばれるか、

$Fe$  の一部を置換する前記元素  $X$  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、かつ  $V$  の一部を置換する前記元素  $Y$  が周期表における第4～6周期の4族及び第5～6周期の5族からなる群から選ばれるか、

$Fe$  の一部を置換する前記元素  $X$  が周期表における第5～6周期の8族からなる群から選ばれ、かつ  $A_1$  の一部を置換する元素  $Y$  が周期表における第3～6周期の14族からな

10

20

る群から選ばれるか、又は

Vの一部を置換する前記元素Xが周期表における第4～6周期の4族及び第5～6周期の5族からなる群から選ばれ、かつAlの一部を置換する前記元素Y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ていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】

Vの一部を置換する前記元素XはTiであり、Vの一部を置換する前記元素YはTaである請求項1記載の熱電変換材料。

【請求項3】

Feの一部を置換する前記元素XはIrであり、Vの一部を置換する前記元素YはTiである請求項1記載の熱電変換材料。

10

【請求項4】

Feの一部を置換する前記元素XはRuであり、Alの一部を置換する前記元素YはSiである請求項1記載の熱電変換材料。

【請求項5】

Vの一部を置換する前記元素XはTiであり、Alの一部を置換する前記元素YはGeである請求項1記載の熱電変換材料。

【請求項6】

Vの一部を置換する前記元素XはTaであり、Alの一部を置換する前記元素YはGeである請求項1記載の熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

20

【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。

30

【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 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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。

40

【0004】

しかし、上記従来の熱電変換材料のうち、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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

50

毒性が強く、性能向上のためには毒性元素であるS eを添加する必要がある。このため、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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。

**【0005】**

この点、特許文献1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少ない。

10

**【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、2K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。

20

**【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高いことを確認した。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。

30

40

**【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

50

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 - 3 2 1 3 4 6 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 2 0 0 4 - 2 5 3 6 1 8 号公報

【発明の開示】

10

【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、 $Fe_2VA1$  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。

20

【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 2 4 である  $Fe_2VA1$  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 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 型に制御された熱電変換材料において、

Fe の一部が周期表における第 5 ~ 6 周期の 7 族からなる群から選ばれる他の元素 M で置換され、

30

前記他の元素 M は熱伝導率低減のために置換される元素より大きな原子量を有しつつ前記総価電子数を制御していることを特徴とする。

発明者らは、元素 M が Re (レニウム) であり、 $(Fe_{1-x}Re_x)_2VA1$  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 2 4 未満、2 3 . 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、 $Fe_2VA1$  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。

40

【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 2 4 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 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 型に制御された熱電変換材料において、

Fe、V 及び A1 の 1 種の一部が他の 2 種の元素 X、Y で置換され、

50

前記他の2種の元素X、Yの少なくとも一方は熱伝導率低減のために置換される元素より大きな原子量を有し、前記他の2種の元素X、Yの少なくとも一方は前記総価電子数を制御し、

前記元素X、Yは、Vの一部を置換する前記元素X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、かつVの一部を置換する前記元素Yが周期表における第5～6周期の5族からなる群から選ば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がTi（チタン）であり、Vの一部を置換する元素YがTa（タンタル）であり、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2.4未満、2.3.5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。

10

【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2元素のそれぞれの一部が他の元素X、Yで同時に置換され、化学式当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、他の元素X、Yの少なくとも一方が置換される元素より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、他の元素X、Yの少なくとも一方が総価電子数を制御すれば、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。

20

【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2.4である $Fe_2VAl$ 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型に制御された熱電変換材料において、

【0022】

Fe、V及びAlの2種の各一部が他の2種の元素X、Yで置換され、前記他の2種の元素X、Yの少なくとも一方は熱伝導率低減のために置換される元素より大きな原子量を有し、前記他の2種の元素X、Yの少なくとも一方は前記総価電子数を制御し、

30

Feの一部を置換する前記元素X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、かつVの一部を置換する前記元素Yが周期表における第4～6周期の4族及び第5～6周期の5族からなる群から選ばれるか、

Feの一部を置換する前記元素Xが周期表における第5～6周期の8族からなる群から選ばれ、かつAlの一部を置換する元素Yが周期表における第3～6周期の1.4族からなる群から選ばれるか、又は

40

Vの一部を置換する前記元素Xが周期表における第4～6周期の4族及び第5～6周期の5族からなる群から選ばれ、かつAlの一部を置換する前記元素Yが周期表における第3～6周期の1.4族からなる群から選ばれていることを特徴とする。

以下、元素X、元素Yとして、Feの一部を置換する元素をM、Vの一部を置換する元素をN、Alの一部を置換する元素をD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  $(Fe_{1-M})_2(V_{1-N})Al$  を満たす  $0 < M < 1$  及び  $0 < N < 1$  の範囲内で調整

50

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。

【0025】

【0026】

【0027】

【0028】

【0029】

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 $(Fe_{1-x}M_x)_2V(Al_{1-y}D_y)$ 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型に制御され得る。

【0030】

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。

【0031】

【0032】

【0033】

【0034】

【0035】

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 $Fe_2(V_{1-x}N_x)(Al_{1-y}D_y)$ 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型に制御され得る。

【0036】

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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

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。

【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

10

【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 $(Fe_1 - M)_2VAl$ 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を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

20

【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 $Fe_2(V_1 - N)Al$ 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を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

【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 $Fe_2V(Al_1 - D)$ 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を超えれば、その熱電変換材料はn型になる。

30

【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】

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。

40

【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】

50

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、 $Fe$ 、 $V$ 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5～6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 $(Fe_{1-x}M_x)_2VA1$ 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 $Fe_2V(Al_{1-x}D_x)$ 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。

## 【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。

10

20

30

40

50



## 【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。

## 【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。

10

## 【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 $Fe_2VA_1$ の基本構造に対し、Fe、V及びA1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、A1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。

## 【0068】

これらを表で表わすと表3のようになる。

20

## 【0069】

## 【表3】

Fe	Co、Ni、Rh、Pd、Ir、Pt、Mn、Re、 Ru、Os
V	Cr、Mo、W、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta
A1	Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、 Pb、Bi、Po、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、 In、Tl

30

## 【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 $(Fe_{1-x}M_x)_2(V_{1-y}N_y)A_1$ 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、化学式あ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、A1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 $(Fe_{1-x}M_x)_2V(A1_{1-y}D_y)$ 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、化学式あ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

## 【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、A1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 $Fe_2(V_{1-y}N_y)(A1_{1-z}D_z)$ を満たす $0 < y < 1$ 及び $0 < z < 1$ の範囲内で選択されることによって、化学式あ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。

## 【0073】

50

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 $(Fe_1 \cdot M)_2 (V_1 \cdot N) (Al_1 \cdot D)$ を満たす $0 < \cdot < 1$ 、 $0 < \cdot < 1$ 及び $0 < \cdot < 1$ 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。

【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。

10

【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。

【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。

20

【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 $(Fe_1 \cdot M)_2 (V_1 \cdot N) Al$ を満たす $0 < \cdot < 1$ 及び $0 < \cdot < 1$ 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。

【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 $(Fe_1 \cdot M)_2 V (Al_1 \cdot D)$ を満たす $0 < \cdot < 1$ 及び $0 < \cdot < 1$ 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。

30

【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 $Fe_2 (V_1 \cdot N) (Al_1 \cdot D)$ を満たす $0 < \cdot < 1$ 及び $0 < \cdot < 1$ 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 $(Fe_1 \cdot M)_2 (V_1 \cdot N) (Al_1 \cdot D)$ を満たす $0 < \cdot < 1$ 、 $0 < \cdot < 1$ 及び $0 < \cdot < 1$ 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

【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。

【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

50

、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。

【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。

10

【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。

【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 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 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。

20

【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 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{V}_{1+y}\text{Al}_{1+z}$ を満たす $-1 < x < 1$ 、 $-1 < y < 1$ 又は $-1 < z < 1$ 及び0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。

30

【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 $\text{Fe}_{2+x}(\text{V}_{1-y}\text{N}_y)\text{Al}_{1+z}$ を満たす $-1 < x < 1$ 、 $-1 < y < 1$ 又は $-1 < z < 1$ 及び0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】

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 $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1+y}(\text{Al}_{1-z}\text{D}_z)$ を満たす $-1 < x < 1$ 、 $-1 < y < 1$ 又は $-1 < z < 1$ 及び0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

【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 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{V}_{1-y}\text{N}_y\text{Al}_{1+z}$ 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 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{V}_{1+y}(\text{Al}_{1-z}\text{D}_z)$ となる。

【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

50

で置換するとともに、基本構造のA l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。

【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。

10

【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°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。

【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。

20

【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。

30

【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砕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で高圧(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。

40

50

## 【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。

## 【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 $(Fe_1 - Mn)_2 VAl$ 及び $(Fe_1 - Re)_2 VAl$ 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。 10

【図3】試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2 VAl$ 及び $(Fe_1 - Re)_2 VAl$ 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 $(Fe_1 - Mn)_2 VAl$ 及び $(Fe_1 - Re)_2 VAl$ 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。

【図6】試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2 VAl$ 及び $(Fe_1 - Re)_2 VAl$ 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。 20

【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 $Fe_2 VAl$ と、試験例1の一般式 $(Fe_1 - Mn)_2 VAl$ 及び $(Fe_1 - Re)_2 VAl$ 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 $(Fe_1 - Ru)_2 V (Al_1 - Si)$ で表される熱電変換材料(n型)と、試験例6の一般式 $Fe_2 (V_1 - (a + b) Ti - a Ta - b) Al$ 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。 30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0103】

## [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 $(Fe_2 VAl)$ 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。 40

## 【0104】

$Fe_2 VAl$ 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4s軌道の2と3d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4s軌道の2と3d軌道の3との合計5である。また、Alの価電子数は3s軌道の2と3p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。

## 【0105】

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 50

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 $(Fe_{1-x}Mn_x)_2VAl$ 及び $(Fe_{1-x}Re_x)_2VAl$ 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。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

<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、 $D0_3(L2_1)$ 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。

【0110】

(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300 Kにおける電気抵抗率( $\mu m$ )と置換量 $x$ 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 $x=0$ )である試験例1の熱電変換材料は、300 Kにおいて $7.7 \mu m$ 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 $x=0.01$ で約 $6.8 \mu m$ 、置換量 $x=0.05$ で約 $4.6 \mu m$ 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。

【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 $0.5 \times 0.5 \times 5$

10

20

30

40

50

( $\text{mm}^3$ )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が得られることがわかる。

10

#### 【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0~0.07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。

20

#### 【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、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 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。

#### 【0116】

これらの正孔及び電子ポケットは非常に小さく、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 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、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ の基本構造に対して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。

30

40

#### 【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3.5×3.5×4( $\text{mm}^3$ )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。

#### 【0118】

各試験片による300Kにおける熱伝導率( $\text{W}/\text{mK}$ )と置換量との関係を図5に示

50

す。基本構造（置換量 = 0）である試験例 1 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、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。

#### 【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。

#### 【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（ $Z$  / 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、300 K 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 300 K 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を得られることがわかる。

#### 【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。

#### 【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。

10

20

30

40

50



## 【 0 1 2 5 】

## [ 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  $0 \sim 0.2$  の範囲内で選択されており、 $Ge$  の置換量は  $0 \sim 0.1$  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  $Fe_2(V_{1-x}Ti_x)(Al_{1-y}Ge_y)$  で表される化合物である。

## 【 0 1 2 6 】

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。

10

## 【 0 1 2 7 】

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  $300\text{ K}$  における電気抵抗率 ( $\mu\text{ m}$ ) と置換量  $x$  との関係を求める。一般式  $Fe_2(V_{1-x}Ti_x)(Al_{1-y}Ge_y)$  で表される熱電変換材料の結果を図 7 に示す。基本構造 ( $x = 0$  及び  $y = 0$ ) である試験例 2 の熱電変換材料は、 $300\text{ K}$  において  $7.7\ \mu\text{ m}$  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  $y = 0.1$  で約  $2.5\ \mu\text{ m}$  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、 $x = 0.2$  及び  $y = 0.1$  の置換量で約  $1.4\ \mu\text{ m}$  まで低下している。このような電気抵抗率の減少は、 $Ge$  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。

20

## 【 0 1 2 8 】

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  $300\text{ K}$  におけるゼーベック係数 ( $\mu\text{ V / K}$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を求める。一般式  $Fe_2(V_{1-x}Ti_x)(Al_{1-y}Ge_y)$  で表される熱電変換材料の結果を図 8 に示す。基本構造 ( $x = 0$  及び  $y = 0$ ) 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  $30\ \mu\text{ V / K}$  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 ( $x = 0$  及び  $y = 0.1$ ) では、ゼーベック係数の符号は負となり、その絶対値は  $120\ \mu\text{ V / K}$  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  $y = 0.1$  の  $Ge$  で置換した試験例 2 の熱電変換材料は、 $Ti$  の置換量  $x = 0.1$  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、 $y = 0.1$  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増加した。特に、置換量  $y = 0.13$  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  $80\ \mu\text{ V / K}$  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  $x$  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を得られることがわかる。

30

40

## 【 0 1 2 9 】

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  $y = 0.1$  の場合、置換量  $x$  が  $0 \sim 0.2$  であるため、 $2 \times 8 + \{ 5(1-x) + 4y \} + (3 \times 0.9 + 4 \times 0.1) = 24.1 - x = 24.1 \sim 23.9$  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

50

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（置換量  $\beta = 0$  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。

10

【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300Kにおける熱伝導率 ( $W/mK$ ) と置換量  $\beta$  及び  $\gamma$  との関係を求める。一般式  $F e_2 (V_1 - Ti_1) (Al_1 - Ge_1)$  で表される熱電変換材料の結果を表4に示す。

20

【0132】

【表4】

置換量	熱伝導率 ( $W/mK$ )	性能指数 ( $/K$ )
$\beta = 0.15$ 、 $\gamma = 0$	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	$0.15 \times 10^{-3}$

30

【0133】

基本構造（置換量  $\beta = 0$  及び  $\gamma = 0$ ）である試験例2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、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  $\beta = 0.15$  において比較すると、Geで同時置換することによって  $15 W/mK$  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。

40

【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

50

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。

【0135】

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ついて、性能指数 ( $/K$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を表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、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300Kでの性能指数は  $0.07 \times 10^{-3} / K$  であるが、置換量  $x = 0.15$  及び  $y = 0.1$  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を得られることがわかる。

10

【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。

【0137】

[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  $x$  は  $0 \leq x \leq 0.03$  の範囲内で選択されており、Tiの置換量  $y$  は  $0 \leq y \leq 0.16$  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  $(Fe_1, Ir)_2(V_1, Ti)Al$  で表される化合物である。

20

【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。

【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300Kにおけるゼーベック係数 ( $\mu V / K$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を求める。一般式  $(Fe_1, Ir)_2(V_1, Ti)Al$  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  $30 \mu V / K$  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  $135 \mu V / K$  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  $80 \mu V / K$  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  $x$  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を得られることがわかる。

30

40

【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、 $2 \{ 8 \times 0.985 + 9 \times 0.015 \} +$

50

{ 5 ( 1 - ) + 4 } + 3 = 2 4 . 0 3 - = 2 4 . 0 3 ~ 2 3 . 9 0 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 2 4 未満、2 3 . 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 2 4 を超え、2 4 . 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、F e の少なくとも一部を I r で置換し、かつ V の少なくとも一部を T i で同時置換することによって総価電子数が 2 4 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<sub>F</sub><sup>-</sup> 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、F e の少なくとも一部を I r で置換し、かつ V の少なくとも一部を T 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<sub>F</sub><sup>+</sup> 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、F e の少なくとも一部を I r で置換し、かつ V の少なくとも一部を T 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。

10

20

【 0 1 4 2 】

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 3 0 0 K における熱伝導率 ( W / m K ) と置換量 及び との関係を求める。一般式 ( F e<sub>1 -</sub> I r )<sub>2</sub> ( V<sub>1 -</sub> T i ) A l で表される熱電変換材料の結果を表 5 に示す。

【 0 1 4 3 】

【表 5】

置換量	熱伝導率 ( W / m K )	性能指数 ( / K )
$\alpha = 0 . 0 1 5$ 、 $\beta = 0 . 0 6$	1 5	$0 . 1 5 \times 1 0^{-3}$
$\alpha = 0 . 0 1 5$ 、 $\beta = 0 . 0 8$	1 4	$0 . 1 4 \times 1 0^{-3}$
$\alpha = 0 . 0 1 5$ 、 $\beta = 0 . 1 3$	1 4	$0 . 1 2 \times 1 0^{-3}$

30

40

【 0 1 4 4 】

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 5 に示すように、F e の少なくとも一部を I r で置換し、かつ V の少なくとも一部を T 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、T i の置換量にはよらず、I r で同時置換することによって 1 5 W / m K まで減少している。原子量の大きい元素 ( I r ) 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 4 5 】

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

50

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。

#### 【0146】

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ついて、性能指数 $(\mu V/K)$ と置換量 $x$ 及び $y$ との関係を表5に示す。基本構造(置換量 $x = 0$ 及び $y = 0$ )である試験例3の熱電変換材料は、300K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 $x = 0.015$ 及び $y = 0.06$ の300K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。

10

#### 【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。

20

#### 【0148】

##### [試験例4]

試験例4の熱電変換材料は、基本構造の $Fe_2VAAl$ 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 $x$ は0.1の範囲内で選択されており、Geの置換量 $y$ は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。

30

#### 【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300Kにおけるゼーベック係数 $(\mu V/K)$ と置換量 $x$ 及び $y$ 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 $x = 0$ 及び $y = 0$ )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 $x = 0$ 及び $y = 0.1$ )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 $x = 0.05$ 及び $y = 0.1$ 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 $x$ 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。

40

50

【 0 1 5 1 】

【表 6】

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 ( $/\text{K}$ )
$\beta = 0$ 、 $\gamma = 0.1$	-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	$0.35 \times 10^{-3}$

10

【 0 1 5 2 】

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 が 0 ~ 0.1 であるため、 $2 \times 8 + \{ 5 ( 1 - ) + 5 \} + ( 3 \times 0.9 + 4 \times 0.1 ) = 24.1$  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。

20

【 0 1 5 3 】

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 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

30

【 0 1 5 4 】

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 300 K における熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ ) と置換量 及び との関係を求める。一般式  $F e_2 ( V_1 \dots Ta ) ( Al_1 \dots Ge )$  で表される熱電変換材料の結果を表 6 に示す。

【 0 1 5 5 】

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、300 K において  $28 \text{ W}/\text{mK}$  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  $9 \text{ W}/\text{mK}$  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。

40

【 0 1 5 6 】

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。

50

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  $Fe_2(V_1Ta)(Al_1Ge)$  で表される熱電変換材料について、性能指数 ( $\mu V/K$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を表6に示す。基本構造 (置換量  $x=0$  及び  $y=0$ ) 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  $x=0.05$  及び  $y=0.1$  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。

【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  $(Fe_1Ru)_2V(Al_1Si)$  で表される化合物である。

【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 ( $\mu V/K$ ) と置換量  $x$  及び  $y$  との関係を求める。一般式  $(Fe_1Ru)_2V(Al_1Si)$  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  $x=0$  及び  $y=0$ ) 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  $30 \mu V/K$  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  $x=0$  及び  $y=0.05$ ) 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  $130 \mu V/K$  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  $x=0.04$  及び  $y=0.05$  の熱電変換材料では、ゼーベック係数の絶対値が  $140 \mu V/K$  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  $x$  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。

【0162】

10

20

30

40

50

【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	$0.55 \times 10^{-3}$

10

## 【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  $\gamma = 0.05$  の場合、置換量  $\alpha$  が  $0 \sim 0.04$  であるため、 $2 \times \{ 8(1 - \alpha) + 8\gamma \} + 5 + (3 \times 0.95 + 4 \times 0.05) = 24.05$  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。

20

## 【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 Al の少なくとも一部を Si 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 5 の熱電変換材料は、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。

30

## 【0165】

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 300 K における熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ ) 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>( $\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ ) で表される熱電変換材料の結果を表 7 に示す。

## 【0166】

基本構造（置換量  $\alpha = 0$  及び  $\gamma = 0$ ）である試験例 5 の熱電変換材料は、300 K において  $28 \text{ W}/\text{mK}$  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、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、Si の置換量  $\gamma = 0.05$  において比較すると、Ru で同時置換することによって  $14 \text{ W}/\text{mK}$  以下まで減少している。原子量の大きい元素 (Ru) 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。

40

## 【0167】

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 7 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 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

50



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。

【0168】

試験例5の一般式  $(Fe_{1-x}Ru_x)_2V(Al_{1-y}Si_y)$  で表される熱電変換材料について、性能指数 ( $\mu V/K$ ) 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、300K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300Kでの性能指数は  $0.55 \times 10^{-3} / K$  に達しており、Ru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。

10

【0169】

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。

【0170】

[試験例6]

試験例6の熱電変換材料は、基本構造の  $Fe_2VAAl$  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Vの少なくとも一部を周期表の5族元素であるTaで同時置換したものである。Tiの置換量  $a$  は  $0 \leq a \leq 0.05$  の範囲内で選択されており、Ta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  $Fe_2(V_{1-(a+b)}Ti_aTa_b)Al$  で表される化合物である。

20

【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 ( $\mu V/K$ ) 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。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  $30 \mu V/K$  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  $62 \mu V/K$  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で、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  $70 \mu V/K$  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を得られることがわかる。

30

40

【0173】

50

【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 ( $1/\text{K}$ )
$\beta a = 0.05$ 、 $\beta b = 0$	6.2	27.8	$0.06 \times 10^{-3}$
$\beta a = 0.05$ 、 $\beta b = 0.05$	7.4	13.8	$0.22 \times 10^{-3}$

10

## 【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。

## 【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。

20

## 【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300Kにおける熱伝導率( $\text{W}/\text{mK}$ )と置換量  $a$  及び  $b$  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。

30

## 【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、300Kにおいて $28 \text{ W}/\text{mK}$ 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  $a = 0.05$  において比較すると、Taで同時置換することによって $14 \text{ W}/\text{mK}$ 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。

40

## 【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。

## 【0179】

試験例6の一般式  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-(a+b)}\text{Ti}_a\text{Ta}_b)\text{Al}$  で表される熱

50

電変換材料について、性能指数 ( $\mu V/K$ ) 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が得られることがわかる。

10

【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  $Fe_2VA1$  と、試験例 1 の一般式 ( $Fe_{1-x}Mn_x$ ) $_2VA1$  及び ( $Fe_{1-x}Re_x$ ) $_2VA1$  で表される熱電変換材料 (p 型) と、試験例 2 の一般式  $Fe_2(V_{1-x}Ti_x)(Al_{1-y}Ge_y)$  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 ( $Fe_{1-x}Ir_x$ ) $_2(V_{1-y}Ti_y)Al$  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  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)(Al_{1-y}Ge_y)$  で表される熱電変換材料 (n 型) と、試験例 5 の一般式 ( $Fe_{1-x}Ru_x$ ) $_2V(Al_{1-y}Si_y)$  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。

20

【0182】

図 10 より、基本構造の  $Fe_2VA1$  の総価電子数は 24 であり、元素置換によって総価電子数が 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。

30

【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  $Fe_2VA1$  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。

40

【0184】

50

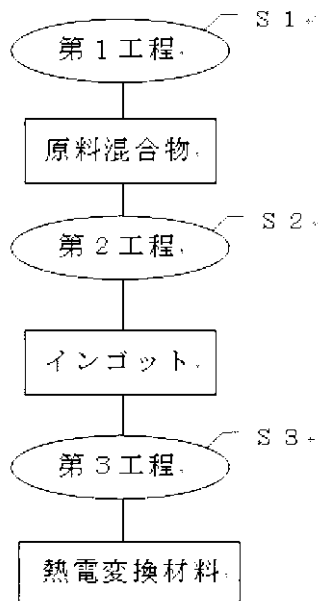
また、試験例 1 ~ 6 の熱電変換材料から p 型と n 型を選択した 1 組又は試験例 1 ~ 6 の熱電変換材料と公知の他の熱電変換材料との組み合わせによって、熱電変換素子を製造することができる。試験例 1 ~ 6 の熱電変換材料は汎用の金属を用いて安価に製造可能であるため、これらの熱電変換素子の製造コストも低廉である。さらに、試験例 1 ~ 6 の熱電変換材料が毒性の極めて弱い成分のみで構成されるため、これらの熱電変換素子は環境汚染の原因となる恐れも少ない。

【産業上の利用可能性】

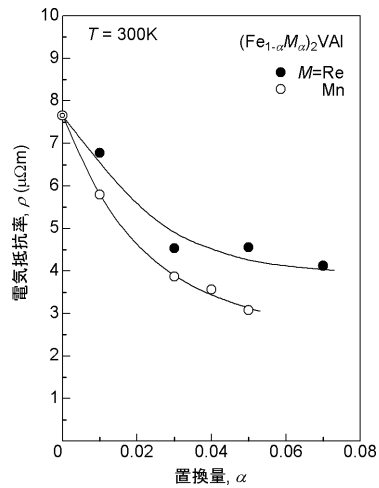
【 0 1 8 5 】

本発明は、熱電変換素子、センサ等に利用可能である。

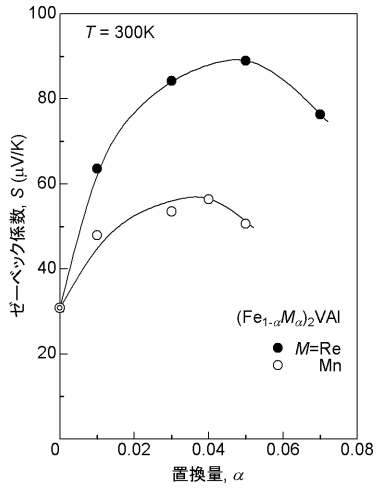
【 図 1 】



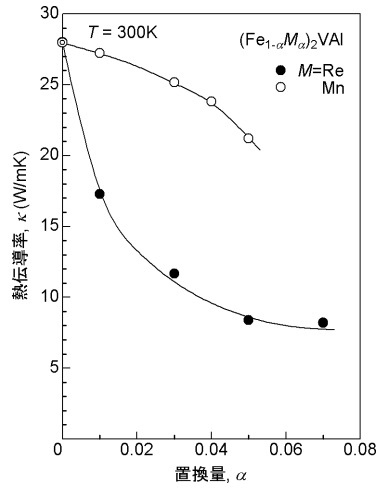
【 図 2 】



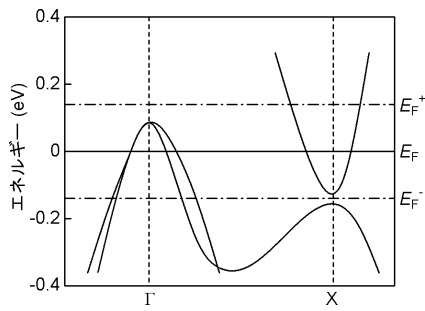
【 図 3 】



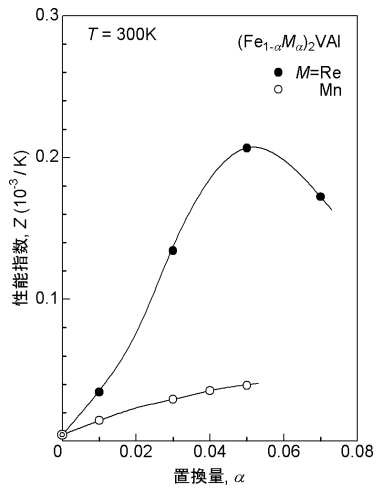
【 図 5 】



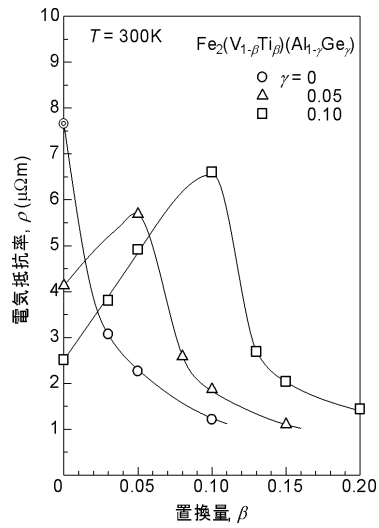
【 図 4 】



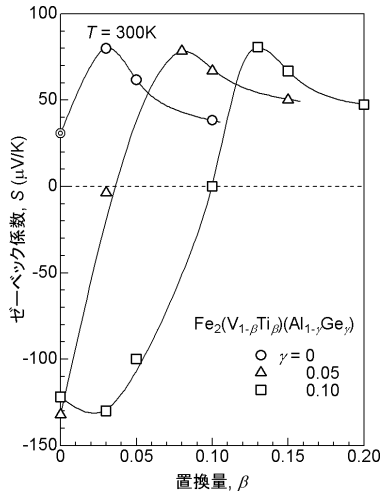
【 図 6 】



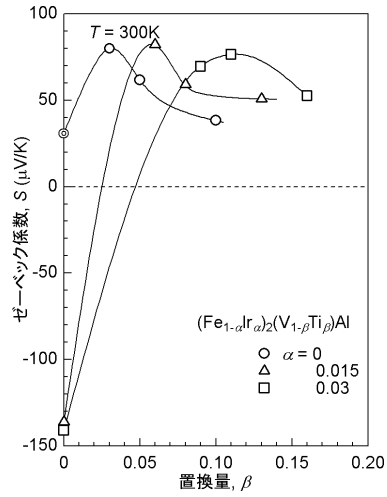
【 図 7 】



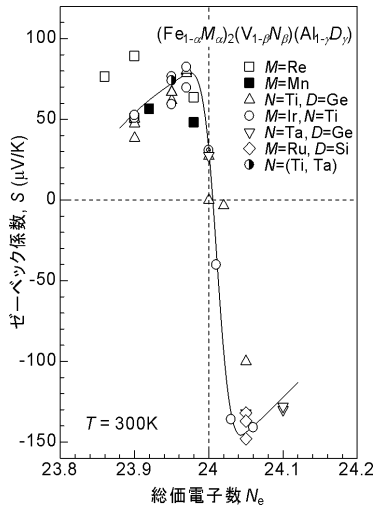
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



---

フロントページの続き

審査官 長谷川 直也

- (56)参考文献 特開2004-253618(JP,A)  
国際公開第2003/019681(WO,A1)  
特開2003-197985(JP,A)  
特開2004-119647(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/16、35/00-37/04、  
B22F 1/00-8/00、  
C22C 1/04-1/05、  
33/02、38/00