

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294567

(P2005-294567A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 35/14

C 2 2 C 13/00

H 0 1 L 35/34

F I

H 0 1 L 35/14

C 2 2 C 13/00

H 0 1 L 35/34

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-108064 (P2004-108064)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71) 出願人 303058328

東芝マテリアル株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦

(74) 代理人 100091351

弁理士 河野 哲

(74) 代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74) 代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料及びその製造方法、熱電変換素子

(57) 【要約】

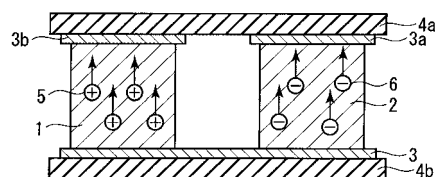
【課題】 本発明は、熱電変換特性の高い熱電変換材料及びその製造方法、熱電変換素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記組成式(1)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とし、前記主相の平均結晶粒子径が10μm以下であることを特徴とする熱電変換材料。

$(\text{Ti}_{a1}\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{c1})_x\text{Ni}_y\text{Sn}_{100-x-y}$ 組成式(1)

(上記組成式(1)中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記組成式 (1) で表わされ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とし、前記主相の平均結晶粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱電変換材料。



(上記組成式 (1) 中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

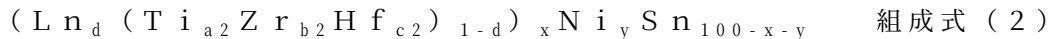
【請求項 2】

前記組成式 (1) において、 $0 < b1 < 0.5$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換材料。

10

【請求項 3】

下記組成式 (2) で表わされ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とし、前記主相の平均結晶粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱電変換材料。



(上記組成式 (2) 中、Ln は Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

【請求項 4】

前記組成式 (1) または (2) における Ti、Zr および Hf の一部が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、および W からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

20

【請求項 5】

前記組成式 (1) または (2) における Ni の一部が、Mn、Fe、Co、および Cu からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 6】

前記組成式 (1) または (2) における Sn の一部が、Si、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、Ga、および In からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

30

【請求項 7】

p 型熱電変換材料を含む p 型素子および n 型熱電変換材料を含む n 型素子を交互に直列に接続した熱電変換素子において、前記 p 型熱電変換材料及び前記 n 型熱電変換材料の少なくとも一方に請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 8】

下記組成式 (1) で表わされ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とする熱電変換材料を製造する方法であって、

Ti、Zr、Hf、Ni、及び Sn を含む原料を溶解する工程と、

溶解した前記原料を液体急冷法により急冷して合金を製造する工程と、

前記合金を粉砕して粉末を製造する工程と、

前記粉末を 800°C 以上 1180°C 以下の温度で加圧焼結する工程と

を具備することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

40



(上記組成式 (1) 中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

【請求項 9】

下記組成式 (2) で表わされ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とする熱電変換材料を製造する方法であって、

Ti、Zr、Hf から選ばれる少なくとも一種と、Ln、Ni、Sn を含む原料を溶解

50

する工程と、

溶解した前記原料を液体急冷法により急冷して合金を製造する工程と、

前記合金を粉砕して粉末を製造する工程と、

前記粉末を800℃以上1180℃以下の温度で加圧焼結する工程と

を具備することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

($L n_d (T i_{a2} Z r_{b2} H f_{c2})_{1-d})_x N i_y S n_{100-x-y}$ 組成式(2)

(上記組成式(2)中、 $L n$ はYおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

【請求項10】

前記加圧焼結する工程を、放電プラズマ焼結法により行うことを特徴とする請求項8若しくは9に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項11】

前記組成式(1)または(2)におけるTi、ZrおよびHfの一部が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、およびWからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項8若しくは9に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項12】

前記組成式(1)または(2)におけるNiの一部が、Mn、Fe、Co、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項8若しくは請求項9に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項13】

前記組成式(1)または(2)におけるSnの一部が、Si、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、Ga、およびInからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項8若しくは請求項9に記載の熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換材料及びその製造方法、熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

ペルチェ効果やゼーベック効果を利用した熱電変換素子は、一般的にp型の熱電変換材料を含むp型素子とn型の熱電変換材料を含むn型素子とを交互に直列に接続して形成されている。現在、室温付近で利用されている熱電変換材料は、効率の高さから、Bi-Te系の単結晶または多結晶を使用しているものが多い。また、室温より高温で使用される熱電変換材料には、やはり効率の高さから、Pb-Te系が用いられている。

【0004】

しかしながら、Bi-Te系にドーパントとして用いられている、Se(セレン)や、Pb(鉛)は人体にとって有毒有害であり、また地球環境問題の観点からも好ましくない。このため、Bi-Te系、Pb-Te系材料に代わる無害な材料の検討がなされている。

【0005】

上述したような有害物質を全く含まない、もしくは極力低減した熱電変換材料の一つとして、MgAgAs型結晶構造を有するハーフホイスラー系材料が知られている。(例えば、非特許文献1、非特許文献2参照)。

10

20

30

40

50

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

【非特許文献2】Proc. 18th International Conference on Thermoelectrics 344-347 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述したハーフホイスラー系熱電変換材料は、熱電変換特性がBi-Tl系材料に匹敵するほどには至っていない。

【0007】

10

本発明はこの問題に鑑み、熱電変換特性の高い熱電変換材料及びその製造方法、熱電変換素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

そこで本発明は、下記組成式(1)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とし、主相の平均結晶粒子径が10μm以下であることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

【0009】

$(Ti_{a1}Zr_{b1}Hf_{c1})_xNi_ySn_{100-x-y}$ 組成式(1)

(上記組成式(1)中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である) 20

本発明においては、組成式(1)において、 $0 < b1 < 0.5$ であっても良い。

【0010】

また本発明は、下記組成式(2)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とし、主相の平均結晶粒子径が10μm以下であることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

【0011】

$(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_xNi_ySn_{100-x-y}$ 組成式(2)

(上記組成式(2)中、LnはYおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。) 30

本発明においては、組成式(1)または(2)におけるTi、ZrおよびHfの一部が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、およびWからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていても良い。

【0012】

また本発明においては、組成式(1)または(2)におけるNiの一部が、Mn、Fe、Co、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていても良い。

【0013】

また本発明においては、組成式(1)または(2)におけるSnの一部が、Si、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、Ga、およびInからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていても良い。 40

【0014】

また本発明は、p型熱電変換材料を含むp型素子およびn型熱電変換材料を含むn型素子を交互に直列に接続した熱電変換素子において、p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料の少なくとも一方に上述したいずれかの熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電変換素子を提供する。

【0015】

また本発明は、下記組成式(1)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とする熱電変換材料を製造する方法であって、Ti、Zr、Hf、Ni、及びSnを含 50

む原料を溶解する工程と、溶解した原料を液体急冷法により急冷して合金を製造する工程と、合金を粉砕して粉末を製造する工程と、粉末を800℃以上1180℃以下の温度で加圧焼結する工程とを具備することを特徴とする熱電変換材料の製造方法を提供する。

【0016】

$(\text{Ti}_{a1}\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{c1})_x\text{Ni}_y\text{Sn}_{100-x-y}$ 組成式(1)

(上記組成式(1)中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

【0017】

また本発明は、下記組成式(2)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とする熱電変換材料を製造する方法であって、Ti、Zr、Hfから選ばれる少なくとも一種と、Ln、Ni、Snを含む原料を溶解する工程と、溶解した原料を液体急冷法により急冷して合金を製造する工程と、合金を粉砕して粉末を製造する工程と、粉末を800℃以上1180℃以下の温度で加圧焼結する工程とを具備することを特徴とする熱電変換材料の製造方法を提供する。 10

【0018】

$(\text{Ln}_d(\text{Ti}_{a2}\text{Zr}_{b2}\text{Hf}_{c2})_{1-d})_x\text{Ni}_y\text{Sn}_{100-x-y}$ 組成式(2)

(上記組成式(2)中、LnはYおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

本発明においては、加圧焼結する工程を、放電プラズマ焼結法により行っても良い。 20

【0019】

また本発明においては、組成式(1)または(2)におけるTi、ZrおよびHfの一部が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、およびWからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていても良い。

【0020】

また本発明においては、組成式(1)または(2)におけるNiの一部が、Mn、Fe、Co、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていても良い。

【0021】

また本発明においては、組成式(1)または(2)におけるSnの一部が、Si、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、Ga、およびInからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていても良い。 30

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、熱電変換特性の高い熱電変換材料及びその製造方法、熱電変換素子を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

熱電変換材料の性能指数Zは、下記数式(1)で表される。

【0024】

$$Z = \alpha^2 / (\rho \kappa) \quad \text{数式(1)}$$

上記数式(1)中、 α は熱電変換材料のゼーベック係数、 ρ は熱電変換材料の電気抵抗率であり、 κ は熱電変換材料の熱伝導率である。Zは温度の逆数の次元を有し、この性能指数Zに絶対温度を乗ずると無次元の値となる。この値ZTは、無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換材料の熱電変換効率に相関関係を有して、このZTの大きな材料ほど熱電変換効率は大きくなる。上記数式(1)からわかるように、高いZT値を持つ熱電変換材料を得るためには、より高いゼーベック係数、より低い電気抵抗率、より低い熱伝導率が求められる。 40

【0025】

本発明者らは有害物質を全く含まない、もしくは極力低減した熱電変換材料の一つとし 50

て、MgAgAs型結晶相を有するハーフホイスラー系材料に注目し、本系材料の高性能化を研究してきた。その結果、MgAgAs型結晶相を主相とする材料においてMgAgAs相の平均結晶粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下とした場合に高いZT値を持つ熱電変換材料が実現されることを見出し、本発明に至った。前記主相とは、熱電変換材料を構成する全ての結晶相および非晶質相の中で最も体積分率の高い相のことをいう。

【0026】

以下、具体的に本発明の実施形態において、平均結晶粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下とする理由を説明する。

【0027】

平均結晶粒子径を低下させることによって、上述した数式(1)における熱伝導率を低下させ得ることは知られているが、通常、これと同時に電気抵抗率の増大を招き、結果として $\rho\kappa$ の積はそれほど大きく変わらず、ZTの大きな改善には繋がっていなかった。本発明者らは、 $\rho\kappa$ の積を低下させるべく研究した結果、以下に示す組成式(1)の材料に対してMgAgAs相の平均結晶粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下とした場合に $\rho\kappa$ 積の低下が観測されることを発見したのである。

【0028】

$(\text{Ti}_{a1}\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{c1})_x\text{Ni}_y\text{Sn}_{100-x-y}$ 組成式(1)

(上記組成式(1)中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である)

【0029】

これは、組成式(1)の材料系においては、粒界相の影響などによって粒界における電子散乱とフォノン散乱とで振る舞いが異なり、平均結晶粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下とした場合に電子散乱の増大をできるだけ抑制しながらフォノン散乱が促進され、その結果、 $\rho\kappa$ 積が低下したものと考えられる。

【0030】

このような範囲に平均結晶粒子径に調整する方法としては、熱電変換材料の製造工程における合金を作製する工程を、単ロール法、双ロール法、ガスアトマイズ法など、一旦溶解した合金を急速に凝固させる方法により行うことが好ましい。この方法により、平均結晶粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下とすることが可能となる。また、このようにして作製した合金薄帯、フレーク等を粉砕した粉末を一体成形(焼結)する工程で、ホットプレス法若しくは放電プラズマ焼結法を用いることが好ましい。焼結工程においては、焼結温度を上げすぎると粒成長によって本発明の平均結晶粒子径を超えてしまい、熱電性能を損なうおそれがあるため、焼結温度は 800°C 以上 1150°C 以下の範囲が望ましい。

【0031】

次にMgAgAs相の平均結晶粒子径の測定方法について述べる。

【0032】

MgAgAs相の平均結晶粒子径は走査型電子顕微鏡(SEM)または透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて解析できる。SEM写真またTEM写真からMgAgAs相結晶粒子について断面積Sを求め、下記数式(2)によって結晶粒子径Rを定義する。

【0033】

【数1】

$$R = 2\sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad \text{数式(2)}$$

【0034】

そして、少なくとも30個のMgAgAs相結晶粒子について断面積Sから結晶粒子径Rを算出し、この平均値をMgAgAs相の平均結晶粒子径とする。

【0035】

本実施形態にかかる熱電変換材料は、上記組成式(1)で表わされ、同属元素でありな

10

20

30

40

50

がら原子量および原子半径が異なる Ti , Zr , Hf 全てを含むようにすることにより、熱伝導率を大幅に低減することが可能となる。このような熱伝導率を低減する効果は、 Ti , Zr , Hf の総量に対する、 Zr の含有量が 50 原子% 未満、すなわち $0 < b_1 < 0.5$ の場合に特に顕著となる。

【0036】

また、組成式 (1) において、 $MgAgAs$ 相以外の結晶相が多量に析出するとゼーベック係数を損なう恐れがあるため、 x および y は、 $30 \leq x \leq 35$ および $30 \leq y \leq 35$ の範囲にそれぞれ規定される。 x および y のより好ましい範囲は、 $33 \leq x \leq 34$ 、および $33 \leq y \leq 34$ である。

【0037】

さらに本発明者らは、 Ti , Zr , Hf のいずれの元素よりも原子半径が大きい希土類元素に着目した。つまり、ハーフホイスラー化合物 $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$) における M の一部を、 Y および希土類元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換することによっても、 $MgAgAs$ 相の平均結晶粒子径を $10 \mu m$ 以下とした場合に、同様に $\rho\kappa$ の積を低下できることを見出した。

【0038】

すなわち、本実施形態にかかる熱電変換材料は、下記組成式 (2) で表わされ、 $MgAgAs$ 型結晶構造を有する相を主相とし、 $MgAgAs$ 相の平均結晶粒子径を $10 \mu m$ 以下とすることを特徴とするものである。

【0039】

$(Ln_d(Ti_{a_2}Zr_{b_2}Hf_{c_2})_{1-d})_xNi_ySn_{100-x-y}$ 組成式 (2)
(上記組成式 (2) 中、 Ln は Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a_2 \leq 1$ 、 $0 \leq b_2 \leq 1$ 、 $0 \leq c_2 \leq 1$ 、 $a_2 + b_2 + c_2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

【0040】

組成式 (2) の材料系においても、上述したのと同様な理由から、平均結晶粒子径を $10 \mu m$ 以下とした場合に $\rho\kappa$ 積が低下したものと考えられる。

【0041】

組成式 (2) において、 Ln は、 Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、希土類元素には、周期律表における原子番号 57 の La から、原子番号 71 の Lu までの全ての元素が含まれる。融点および原子半径を考慮すると、 Er , Gd , および Nd が、 Ln として特に好ましい。

【0042】

Ln は、前述したように熱伝導率を低減するのに有効な元素である。少量でもその効果を発揮するが、熱伝導率をより低減するためには、 Ln の配合量は、 Ln と (Ti , Zr , Hf) との総量のうち、0.1 原子% 以上とすることが好ましい。 Ln の配合量が、 Ln と (Ti , Zr , Hf) との総量の 30 原子% を越えた場合には、 $MgAgAs$ 型結晶構造を有する相以外の相、例えば $LnSn_3$ 相の析出が顕著になって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。このため、 d の値は $0 < d \leq 0.3$ の範囲内に規定され、より好ましくは $0.001 \leq d \leq 0.3$ の範囲内である。

【0043】

前記組成式 (2) においては、 Ti 、 Zr および Hf は、必ずしもすべてが同時に存在する必要はない。これは、組成式 (1) では Ti 、 Zr 、 Hf の全てを含むようにすることで熱伝導率を低減する効果が得られるが、組成式 (2) ではこれと同等の効果を Ln の存在によって達成できるためである。このため、 a_2 、 b_2 、 c_2 は、 $0 \leq a_2 \leq 1$ 、 $0 \leq b_2 \leq 1$ 、 $0 \leq c_2 \leq 1$ 、 $a_2 + b_2 + c_2 = 1$ の範囲内となる。

【0044】

組成式 (2) において、 $MgAgAs$ 型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベック係数を得るために、 x および y は、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ の範囲に設定される。ハーフホイスラー化合物においては、総価電子数が 18 近傍の場合に大き

10

20

30

40

50

なゼーベック係数が観測される。例えば、ZrNiSnにおける外殻電子配置は、Zr ($5d^2 6s^2$)、Ni ($3d^8 4s^2$)、Sn ($5s^2 5p^2$)であり、価電子の総数は18となる。TiNiSn、およびHfNiSnも同様に、価電子の総数は18となる。これに対して、前述の組成式(2)で表わされるようにTi、Zr、Hfの一部を希土類元素で置換した場合には、Ce、Eu、Ybを除く希土類元素は($5d^1 6s^2$)の外殻電子配置により3価となる場合が多いため、総価電子数が18からずれてしまうおそれがある。そこで、xおよびyを適宜調整してこれを補うことが可能となるのである。

【0045】

組成式(2)の材料系においても、平均結晶粒子径の調整方法や、MgAgAs相の平均結晶粒子径の測定方法は、上述したのと同様に行えばよい。

10

【0046】

上述の組成式(1)および(2)において、Ti、ZrおよびHfの一部は、V、Nb、Ta、Cr、Mo、およびWからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いて、Ti、ZrおよびHfの一部を置換することができる。このような置換によって、MgAgAs相における総価電子数を調整して、ゼーベック係数増大させたり電気抵抗率を低下させたりすることが可能である。前述したように、ハーフホイスラー化合物においては総価電子数が18近傍の場合に大きなゼーベック係数が観測されるため、これらの置換元素と希土類元素とを併用することによって、総価電子数を調整することが有効である。ただし、置換量は、Ti、Zr、Hf総量の30原子%以下とすることが好ましい。30原子%を越えると、MgAgAs型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

20

【0047】

また、前記組成式(1)または(2)におけるNiの一部は、Mn、Fe、Co、およびCuからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いて、Niの一部を置換することができる。このような置換によって、MgAgAs相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数増大させたり電気抵抗率を低下させたりすることが可能である。置換量は、一般的には、Niの50原子%以下にとどめることが望まれる。特に、Cuで置換する場合には、その置換量が多すぎるとMgAgAs相の生成を阻害するおそれがあるため、Niの30原子%以下とすることが好ましい。

30

【0048】

さらに、前記組成式(1)または(2)におけるSnの一部は、Si、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、Ga、およびInからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いて、Snの一部を置換することができる。このような置換によって、MgAgAs相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数増大させたり電気抵抗率を低下させたりすることが可能である。ただし、Snを置換する元素は有害性、有毒性、材料コストを考慮すると、Si、Sb、Biが特に好ましい。置換量は、Snの30原子%以下とすることが好ましい。30原子%を越えた場合には、MgAgAs型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

40

【0049】

本実施形態にかかる組成式(1)や組成式(2)で表される熱電変換材料は、例えば以下のような方法により製造することができる。

【0050】

まず、所定量の各元素を含有する合金を作製する。まず、アーク溶解や高周波溶解などによって所定量の各元素を溶解する。そして、合金の作製に当たっては、前述したように急冷してMgAgAs相の平均結晶粒子径を10 μm 以下に制御する目的で単ロール法、双ロール法、回転ディスク法、ガスアトマイズ法などの液体急冷法などを採用することが好ましい。あるいは、合金の作製をメカニカルアロイング法などの固相反応を利用した方

50

法で行っても良い。

【0051】

作製された合金は、必要に応じて熱処理が施してもよい。この熱処理によってMgAgAs型結晶構造を有する相以外の相の低減や結晶粒子径の制御が可能である。しかし高温で熱処理した場合にはMgAgAs相の平均結晶粒子径の増大を招き、熱電性能の劣化を招くおそれがあるため、前記熱処理温度は1200℃未満とすることが好ましい。

【0052】

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

【0053】

次に、合金をボールミル、ブラウンミル、またはスタンプミルなどにより粉碎して合金粉末を得る。そして、合金粉末をホットプレス法、放電プラズマ焼結法などによって焼結する。合金の酸化を防止するという観点から、焼結（一体成型）は、例えばArなどの不活性雰囲気中に行なわれることが好ましい。このような一体成型は通常、合金粉末を加熱して実施されるため、加熱する際の温度や時間、昇温速度などを制御することによって、MgAgAs相の平均結晶粒子径を制御することが可能である。前述したようにMgAgAs相の平均結晶粒子径を10μm以下にするためには、各種成形法の中で放電プラズマ焼結法が有効である。焼結の際、焼結温度が800℃を下回ると成形体の密度の低下が著しく、電気抵抗率が大幅に増大してしまう。一方、1180℃を超えると結晶の粒成長により平均結晶粒子径が10μmを上回り、本発明の効果が得られない。したがって、焼結温度を800℃以上1180℃以下とする必要がある。

【0054】

次いで、得られた成型体を所望の寸法に加工することによって、本実施形態にかかる熱電変換材料が得られる。成型体の形状や寸法は適宜選択することができる。例えば、外形0.5～10mmφ、厚み1～30mmの円柱状や、(0.5～10mm)×(0.5～10mm)×厚み(1～30mm)程度の直方体状などとすることができる。

【0055】

こうして得られた熱電変換材料を用いて、本実施形態にかかる熱電変換素子を製造することができる。その一例の構成を表わす概略断面図を図1に示す。

【0056】

本実施形態にかかる熱電変換素子はn型またはp型のどちらか一方、もしくは両方として、本実施形態にかかる熱電変換材料を用いたものである。どちらか一方のみに本実施形態にかかる熱電変換材料を用いる場合、他方にはBi-Te系、Pb-Te系などの材料が用いられる。図1に示される熱電変換素子においては、n型半導体の熱電変換材料2と、p型半導体の熱電変換材料1が並列に配置されている。n型熱電変換材料2およびp型熱電変換材料1のそれぞれの上面には、電極3aおよび3bがそれぞれ配置され、その外側に上側絶縁性基板4aを接続される。n型熱電変換材料2およびp型熱電変換材料1の下面は、下側絶縁性基板4bに支持された電極3cによって接続されている。

【0057】

上下の絶縁性基板4aと4bとの間に温度差を与えて上部側を低温度に、下部側を高温にした場合、p型半導体熱電変換材料1内部においては、正の電荷を持ったホール5が低温度側（上側）に移動し、電極3bは電極3cより高電位となる。一方、n型半導体熱電変換材料2内部では、負の電荷を持った電子6が低温度側（上側）に移動して、電極3cは電極3aより高電位となる。

【0058】

その結果、電極3aと電極3bとの間に電位差が生じる。図1に示したように、上部側を低温度として下部側を高温にした場合、電極3bは正極となり、電極3aは負極となる。

【0059】

図2に示すように、複数のp型熱電変換材料1とn型熱電変換材料2とを交互に直列に

10

20

30

40

50

接続した熱電変換素子7とすることによって、図1に示した構造よりも高い電圧を得て、より大きな電力を確保することができる。

【実施例】

【0060】

本発明の熱電変換材料について、実施例を示して以下に詳細に説明する。

（実施例1～9）

所定量のTi、Zr、Hf、Ni、Sn、Sb原料を組成式 $(\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.30}\text{Hf}_{0.35})_{34}\text{Ni}_{34}(\text{Sn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002})_{32}$ となるように秤量しアーク溶解にて溶解した後、原料の一部を用いて液体急冷し薄帯合金を作製した。液体急冷は、アルゴンガス雰囲気中、高周波加熱で原料を溶解した後、その溶湯を回転する銅製ロール上に射出することにより行い、合金を作製した。ロールの周速度は5m/s、10m/s、15m/sとした。各実施例での周速は（表1）に示す。

【0061】

その後、液体急冷薄帯（合金）を、乳鉢を用いて45μm以下に粉碎したのち、放電プラズマ焼結法により焼結し、外径10mmφ、厚み2mmの成型体を得た。放電プラズマ焼結は真空中、90℃/分で所定の温度まで昇温し、その温度で3分間保持した後、室温まで冷却するという条件で実施した。放電プラズマ焼結時の保持温度は900℃、1000℃、1100℃とした。各実施例での保持温度は（表1）に示す。そして、成型体を所望の形状に加工して熱電特性の評価に供した。

【0062】

加工残部について粉末X線回折で生成相を調査した結果、ほぼMgAgAs型結晶相単相であることを確認した。次に加工残部について走査型電子顕微鏡による組織観察を行いMgAgAs型結晶相の平均結晶粒子径を求めた。次に熱電特性について示す。成型体の熱拡散率をレーザーフラッシュ法、密度をアルキメデス法、比熱をDSC（示差走査熱量計）法でそれぞれ測定し、それらの結果から熱伝導度κを求めた。また、前記成型体を針状に切り出してゼーベック係数αを測定した。さらに、前記針状の成型体の電気抵抗率ρを4端子法にて測定した。それらの値から算出された700Kにおけるρκ積の値と性能指数ZT（ $Z = \alpha^2 T / \rho \kappa$ ）を（表1）に示す。なお、MgAgAs型結晶相の平均結晶粒子径の値も（表1）に併記した。

【0063】

（比較例1）

実施例1と同様の組成の原料をアーク溶解した後、実施例1と同様にして液体急冷薄帯を作製し、その後、液体急冷薄帯を乳鉢を用いて45μm以下に粉碎、ホットプレスすることにより外径20mmφ、厚み3mmの成型体を得た。ホットプレスは真空中、15℃/分で1200℃まで昇温しその温度で1時間保持した後、室温まで冷却するという条件で実施した。液体急冷時のロール周速度は15m/sとした。成型体を所望の形状に加工して実施例1と同様にして熱電特性を評価した。加工残部については実施例1と同様、粉末X線回折により生成相を調査した結果、ほぼMgAgAs型結晶相単相であることを確認した。また、実施例1と同様にして求めたMgAgAs型結晶相の平均結晶粒子径および700Kにおけるρκ積の値と性能指数ZT（ $Z = \alpha^2 T / \rho \kappa$ ）を（表1）に併記した。

【0064】

（比較例2）

実施例1と同様の組成の原料をアーク溶解して合金インゴットを形成した後、この合金インゴットを乳鉢を用いて45μm以下に粉碎し実施例1と同様の条件で放電プラズマ焼結して外径10mmφ、厚み2mmの成型体を得た。放電プラズマ焼結時の保持温度は900℃とした。成型体を所望の形状に加工して実施例1と同様にして熱電特性を評価した。加工残部については実施例1と同様、粉末X線回折により生成相を調査した結果、ほぼMgAgAs型結晶相単相であることを確認した。また、実施例1と同様にして求めたMgAgAs型結晶相の平均結晶粒子径および700Kにおけるρκ積の値と性能指数ZT

($Z = \alpha^2 T / \rho \kappa$) を (表 1) に併記した。

【0065】

【表 1】

(表 1)

	ロール周速度 (m/s)	放電プラズマ焼結またはホットプレスの保持温度 (°C)	MgAgAs 型結晶相の平均結晶粒子径 (μm)	700 Kにおける $\rho \kappa$ ($\mu\text{W}\Omega/\text{K}$)	700 Kにおける性能指数 ZT
実施例 1	5	900	2.74	28	1.52
実施例 2	10	900	1.55	28	1.53
実施例 3	15	900	0.38	27	1.58
実施例 4	5	1000	5.53	28	1.52
実施例 5	10	1000	3.88	26	1.58
実施例 6	15	1000	2.20	26	1.53
実施例 7	5	1100	9.22	28	1.50
実施例 8	10	1100	8.38	30	1.51
実施例 9	15	1100	7.56	26	1.53
比較例 1	15	1200	11.53	39	1.32
比較例 2	—	900	15.25	42	1.31

【0066】

(表 1) からわかるように、実施例 1～9 の試料においては MgAgAs 型結晶相の平均結晶粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、 $\rho \kappa$ の値が $30 \mu\text{W}\Omega/\text{K}$ 以下であるため 700 K で 1.5 を超える ZT の値が得られる。これに対して比較例 1、2 では MgAgAs 型結晶相の平均結晶粒子径が $10 \mu\text{m}$ を上回り、 $\rho \kappa$ の値が大きいため 700 K での ZT の値が低いことが明らかになった。

【0067】

(実施例 10～15、比較例 3～5)

(表 2) に示す所定組成の原料を実施例 1 とアーク溶解した後、実施例 1 と同様にして液体急冷薄帯を作製し、その後、液体急冷薄帯を乳鉢を用いて $45 \mu\text{m}$ 以下に粉砕し実施例 1 と同様の条件で放電プラズマ焼結して外径 $10 \text{mm}\phi$ 、厚み 2mm の成型体を得た。放電プラズマ焼結時の保持温度は 900°C とした。成型体を所望の形状に加工して実施例 1 と同様にして熱電特性を評価した。液体急冷時のロール周速度は 15m/s とした。加工残部については実施例 1 と同様、粉末 X 線回折により生成相を調査した結果、ほぼ MgAgAs 型結晶相単相であることを確認した。700 K における性能指数 ZT ($Z = \alpha^2 T / \rho \kappa$) を (表 2) に併記した。

【0068】

10

20

30

40

【表 2】
(表 2)

	組成 (原子%)	700 Kにおける 性能指数 ZT
実施例 10	(Gd0.02(Ti0.38Zr0.32Hf0.30)0.98)33Ni34(Sn0.989Sb0.011)33	1.51
実施例 11	(Ti0.31Zr0.30Hf0.30Ta0.09)34Ni33Sn33	1.55
実施例 12	(Ti0.45Zr0.25Hf0.30)35(Ni0.997Co0.003)34(Sn0.988Sb0.012)31	1.50
実施例 13	(Ti0.35Zr0.35Hf0.30)33(Ni0.997Cu0.003)35(Sn0.988Sb0.012)32	1.52
実施例 14	(Ti0.35Zr0.35Hf0.30)35Ni35(Sn0.990Sb0.007Si0.003)30	1.54
実施例 15	(Ti0.32Zr0.35Hf0.33)29Ni33(Sn0.995Sb0.005)38	1.53
比較例 3	(Ti0.30Zr0.35Hf0.35)35Ni36(Sn0.994Sb0.006)29	1.31
比較例 4	(Gd0.32(Ti0.38Zr0.32Hf0.30)0.68)33Ni34(Sn0.989Sb0.011)33	1.22
比較例 5	(Zr0.50Hf0.50)34Ni34(Sn0.998Sb0.002)32	1.04

10

【0069】

実施例 1 と同様にして MgAgAs 型結晶相の平均結晶粒子径を求めた結果、実施例 10～15 および比較例 3～5 の全てにおいて 10 μm 以下であることが確認された。上述した組成式 (1) 若しくは組成式 (2) の範囲である実施例 10～15 のばあいには 1.5 以上の高い ZT が 700 K で得られることがわかった。これに対しての組成式 (1) 及び組成式 (2) 範囲のどちらからも逸脱した組成を用いた比較例 3～5 の場合には、平均結晶粒子径が十分小さく ρκ は低下しているものの、高いゼーベック係数が得られないため ZT の低下が著しいことが明らかである。

20

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図 1】本発明の一実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図である。

【図 2】本発明の他の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図。

30

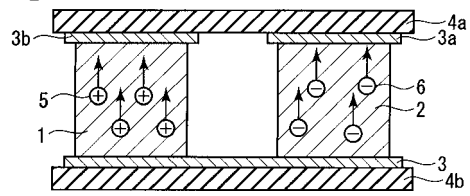
【符号の説明】

【0071】

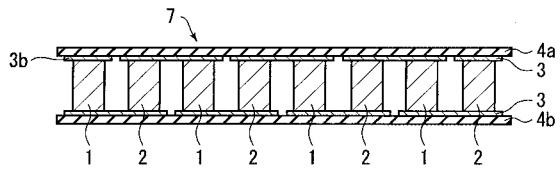
- 1 … p 型熱電変換材料
- 2 … n 型熱電変換材料
- 3, 3a, 3b, 3c … 電極
- 4 … 絶縁性基板
- 4a … 上側絶縁性基板
- 4b … 下側絶縁性基板
- 5 … ホール
- 6 … 電子
- 7 … 熱電変換素子

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (74)代理人 100083161
弁理士 外川 英明
- (72)発明者 桜田 新哉
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 首藤 直樹
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 広納 慎介
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内