

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7649727号  
(P7649727)

(45)発行日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(24)登録日 令和7年3月12日(2025.3.12)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 N 10/857 (2023.01)

H 1 0 N 10/851 (2023.01)

H 1 0 N 10/01 (2023.01)

H 1 0 N 10/857

H 1 0 N 10/851

H 1 0 N 10/01

請求項の数 6 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-167520(P2021-167520)	(73)特許権者	000002130
(22)出願日	令和3年10月12日(2021.10.12)		住友電気工業株式会社
(65)公開番号	特開2023-57829(P2023-57829A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43)公開日	令和5年4月24日(2023.4.24)	(73)特許権者	592032636
審査請求日	令和6年4月22日(2024.4.22)		学校法人トヨタ学園
			愛知県名古屋市中白区久方2丁目12番地1
		(74)代理人	100136098
			弁理士 北野 修平
		(74)代理人	100137246
			弁理士 田中 勝也
		(72)発明者	廣瀬 光太郎
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電変換材料、熱電変換素子および熱電変換モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体であるベース材料と、  
含有割合が0.01at%以上2.0at%以下である添加元素と、を含み、  
前記添加元素は、He、Ne、Ar、KrおよびXeのうちの少なくともいずれか一つを含み、  
前記ベース材料は、  
アモルファス相と、  
前記アモルファス相中に分散した状態で配置され、前記半導体を構成する元素からなるナノ結晶相と、を含み、  
前記ベース材料は、SiGeである、熱電変換材料。

【請求項2】

半導体であるベース材料と、  
含有割合が0.01at%以上2.0at%以下である添加元素と、を含み、  
前記添加元素は、He、Ne、Ar、KrおよびXeのうちの少なくともいずれか一つを含み、  
前記ベース材料は、  
アモルファス相と、  
前記アモルファス相中に分散した状態で配置され、前記半導体を構成する元素からなるナノ結晶相と、を含み、

前記ベース材料は、 $Cu_2Se$ である、熱電変換材料。

【請求項 3】

前記熱電変換材料は、ドーパントを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の熱電変換材料。

【請求項 4】

前記添加元素の含有割合は、 $0.03 \text{ at} \%$ 以上 $1.0 \text{ at} \%$ 以下である、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 5】

熱電変換材料部と、  
前記熱電変換材料部に接触して配置される第 1 電極と、  
前記熱電変換材料部に接触し、前記第 1 電極と離れて配置される第 2 電極と、を備え、  
前記熱電変換材料部を構成する材料は、導電型が p 型または n 型となるように成分組成が調整された請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料である、熱電変換素子。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の熱電変換素子を複数含む、熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、熱電変換材料、熱電変換素子および熱電変換モジュールに関するものである。

【背景技術】

【0002】

温度差（熱エネルギー）を電気に変換する熱電変換材料の製造方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 によると、二種以上の金属原料を粉碎機に入れた後、該粉碎機内を真空にするか又は不活性ガスで置換する工程と、前記金属原料をその結晶化温度未満に保持しながら粉碎混合して合金粉末を得る工程と、前記合金粉末を加圧成形した後、該合金粉末の結晶化温度未満で熱処理する工程とを具備することを特徴としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平 3 - 244167 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

熱電変換材料は、温度差（熱エネルギー）を電気に変換する材料である。単位温度差あたりの発電量に相当するパワーファクター（以下、「 $PF$ 」と略する場合もある。）は、以下の式（1）で示される。ここで、式（1）中において、 $S$  はゼーベック係数であり、 $\rho$  は導電率である。

【0005】

$$PF = S^2 \times \rho \quad \cdots (1)$$

【0006】

効率的な熱電変換を行うためには、 $PF$ を増加させることが重要である。 $PF$ を増加させることができれば、熱電変換の効率を向上させることができる。

【0007】

そこで、熱電変換の効率を向上させることができる熱電変換材料を提供することを目的の 1 つとする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示に従った熱電変換材料は、半導体であるベース材料と、含有割合が $0.01 \text{ at} \%$

10

20

30

40

50

%以上2.0at%以下である添加元素と、を含む。添加元素は、He、Ne、Ar、KrおよびXeのうちの少なくともいずれか一つを含む。

【発明の効果】

【0009】

上記熱電変換材料によれば、熱電変換の効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、実施の形態1における熱電変換材料の組織の状態を示す概略図である。

【図2】図2は、実施の形態1における熱電変換材料の製造方法の代表的な工程を示すフローチャートである。

【図3】図3は、実施の形態1の熱電変換材料におけるAr濃度とゼーベック係数との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、実施の形態1の熱電変換材料におけるAr濃度と導電率との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、実施の形態1の熱電変換材料におけるAr濃度とPFとの関係を示すグラフである。

【図6】図6は、実施の形態2の熱電変換材料におけるAr濃度とPFとの関係を示すグラフである。

【図7】図7は、実施の形態3の熱電変換材料におけるAr濃度とPFとの関係を示すグラフである。

【図8】図8は、実施の形態1に係る熱電材料素子の構造を示す概略断面図である。

【図9】図9は、発電モジュールの構造の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

〔本開示の実施形態の説明〕

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。本開示に係る熱電変換材料は、半導体であるベース材料と、含有割合が0.01at%以上2.0at%以下である添加元素と、を含む。添加元素は、He、Ne、Ar、KrおよびXeのうちの少なくともいずれか一つを含む。

【0012】

本願発明者らは、PFを増加させて熱電変換の効率の向上を図ることに着目し、導電率の低下を抑制しながらゼーベック係数の増大を図る必要があると考え、本開示に係る熱電変換材料を構成するに至った。まず本願発明者らは、ゼーベック係数の増大を図るに際し、熱電変換材料を構成するベース材料中に添加元素を格子間原子として入り込ませて点欠陥を生じさせ、この点欠陥が作るポテンシャルの乱れによりエネルギーフィルタリング効果を発生させてゼーベック係数を大きくすればよいと考えた。ここで、点欠陥を生じさせるために用いる添加元素についても本願発明者らは鋭意検討し、半導体であるベース材料を構成する元素と結合や反応をせず、ベース材料の特性を劣化させるおそれが少ないものとして、He、Ne、Ar、KrおよびXeのうちの少なくともいずれか一つを含む添加元素を用いることを考えた。

【0013】

そして、添加元素の含有割合についても本願発明者らは鋭意検討し、添加元素の含有割合が少なすぎると、ゼーベック係数の十分な増大を図ることができないことに着目した。また、添加元素の含有割合が多すぎると、生じさせた点欠陥による電子の散乱が顕著となり、導電率が低下した結果、逆にPFが低下することを見出した。

【0014】

本開示の熱電変換材料によると、半導体であるベース材料と、含有割合が0.01at%以上2.0at%以下である添加元素と、を含み、添加元素は、He（ヘリウム）、Ne（ネオン）、Ar（アルゴン）、Kr（クリプトン）およびXe（キセノン）のうちの少なくともいずれか一つを含む。このような熱電変換材料によると、導電率の低下を抑制

10

20

30

40

50

しながら、ゼーベック係数を大きくして、P Fを増大させることができる。したがって、このような熱電変換材料は、熱電変換の効率を向上させることができる。

【0015】

上記熱電変換材料において、ベース材料は、半導体を構成する元素からなるナノ結晶相を含んでもよい。このようにすることにより、より熱電変換の効率を向上させることができる。ナノ結晶相とは、結晶粒界で囲まれた1つの結晶相において、その結晶相を含む最小サイズの球の直径が100nm以下となる結晶相である。

【0016】

上記熱電変換材料において、ベース材料は、アモルファス相を含んでもよい。このようにすることにより、より熱電変換の効率を向上させることができる。

10

【0017】

上記熱電変換材料において、ベース材料は、SiGe系材料を含んでもよい。このようなベース材料は、熱電変換材料に用いる場合に好適である。ここで、SiGe系材料とは、SiGe、およびSiGeにおいてSiおよびGeの少なくとも一方の一部が他の元素、例えばC、Sn等に置き換えられた材料を意味する。

【0018】

上記熱電変換材料において、ベース材料は、ドーパントを含んでもよい。このようにすることにより、フェルミ準位を制御して、結果的に熱電変換の効率を向上させることができる。

【0019】

20

上記熱電変換材料において、添加元素の含有割合は、0.03at%以上1.0at%以下であってもよい。添加元素の含有割合としてこの数値範囲を採用すると、エネルギーフィルタリング効果により、ゼーベック係数が特に高い値を示す。したがって、熱電変換の効率を向上させることができる。

【0020】

本開示の熱電変換素子は、熱電変換材料部と、熱電変換材料部に接触して配置される第1電極と、熱電変換材料部に接触し、第1電極と離れて配置される第2電極と、を備える。熱電変換材料部を構成する材料は、導電型がp型またはn型となるように成分組成が調整された上記本開示の熱電変換材料である。

【0021】

30

本開示の熱電変換素子は、熱電変換材料部を構成する材料が、導電型がp型またはn型となるように成分組成が調整された上記熱電変換の効率の向上を図った熱電変換材料である。そのため、本開示の熱電変換素子によれば、熱電変換の効率の向上を図った熱電変換素子を提供することができる。

【0022】

本開示の熱電変換モジュールは、上記熱電変換素子を複数含む。本開示の熱電変換モジュールによれば、熱電変換の効率の向上を図った本開示の熱電変換素子を複数含むことにより、熱電変換の効率の向上を図った熱電変換モジュールを得ることができる。

【0023】

[ 本開示の実施形態の詳細 ]

40

次に、本開示の熱電変換材料の一実施形態を、図面を参照しつつ説明する。以下の図面において同一または相当する部分には同一の参照符号を付しその説明は繰り返さない。

【0024】

( 実施の形態1 )

本開示の実施の形態1における熱電変換材料の構成について説明する。図1は、実施の形態1における熱電変換材料の組織の状態を示す概略図である。図1を参照して、本開示の実施の形態1に係る熱電変換材料11は、半導体であるベース材料12を含む。半導体であるベース材料12は、例えば、SiGe系材料から構成されている。本実施形態においては、半導体であるベース材料12は、SiGe（シリコンゲルマニウム）である。ベース材料12は、アモルファス相13と、ナノ結晶相14と、を含む。ナノ結晶相14は

50

、半導体を構成する元素からなる。具体的には、ナノ結晶相 14 は、SiGe である。ナノ結晶相 14 は、アモルファス相 13 中に適度に分散した状態で配置されている。

【0025】

熱電変換材料 11 は、添加元素を含む。図 1 における添加元素の図示は省略するが、添加元素は、例えば熱電変換材料 11 中のナノ結晶相 14 とアモルファス相 13 との界面付近に存在していると考えられる。添加元素は、He、Ne、Ar、Kr および Xe のうちの少なくともいずれか一つを含む。添加元素は、不活性ガスに属する元素である。本実施形態においては、添加元素は、Ar である。

【0026】

添加元素の含有割合は、0.01 at % 以上 2.0 at % 以下である。ここで、0.1 at % よりも多い添加元素の含有割合については、例えば、EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) により測定することができる。EDX については、熱電変換材料 11 の一部の TEM (Transmission Electron Microscope) 像を撮影して測定した。TEM 像の撮影については、JEM-2800 (日本電子株式会社製) を用い、測定条件については、加速電圧を 200 kV、プローブのサイズを 0.5 nm、CL 絞りを 3 とした。また、EDX による原子の検出の条件としては、EDX (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製) を用い、測定条件については、スポットサイズを 0.5 nm とし、CL 絞りを 3 とし、分析モードをマッピングとし、分析時間を 20 分間とした。また、0.1 at % 以下の添加元素の含有割合については、例えば SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により測定することができる。具体的な測定方法としては、株式会社アルバック製の ADEPT-1010 を用い、測定に用いるイオン源は、添加元素 R に対し CsR<sup>+</sup> イオンとした。例えば、添加元素 Ar の測定では、セシウムアルゴンイオン CsAr<sup>+</sup> を用いた。

【0027】

また、熱電変換材料 11 は、ドーパントを含む。本実施形態においては、熱電変換材料 11 は、ドーパントとしての P (リン) を含む。

【0028】

実施の形態 1 における熱電変換材料 11 は、例えば、以下の製造方法で製造することができる。図 2 は、実施の形態 1 における熱電変換材料 11 の製造方法の代表的な工程を示すフローチャートである。図 2 を参照して、実施の形態 1 における熱電変換材料 11 の製造方法では、工程 (S10) として、原料投入工程が実施される。この工程 (S10) では、まず、計量した Si、Ge および P の粉末を粉砕容器にミリング用のボールと共に投入される。そして、工程 (S20) として、雰囲気置換工程が実施される。この工程 (S20) では、粉砕容器内の空気を Ar ガスに置換する。この時、Ar ガスの圧力を大気圧より大きくする。具体的には、例えば、Ar ガスの圧力を 1.5 atm 以上 10.0 atm 以下とする。このように Ar ガスの圧力を調整して後のミリング工程を実施することにより、粉末原料中に Ar を入り込ませることができると考えられる。その後、工程 (S30) として、ミリング工程が実施される。この工程 (S30) では、粉砕容器に対してミリングを行い、各原料を微粉末にする。この時、微粉末の表面にも Ar の一部が付着していると考えられる。

【0029】

次に、工程 (S40) として、充填工程が実施される。この工程 (S40) では、得られた微粉末を準備したダイに充填する。その後、工程 (S50) として、焼結工程が実施される。この工程では、ダイに充填した微粉末を加熱して微粉末を焼結させる。本実施形態においては、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering) 法により焼結体を形成する。この時の温度は、例えば 600 とすることができる。このようにして、添加元素としての Ar が焼結体内に含まれ、アモルファス相中にナノ結晶相が存在する焼結体から構成される熱電変換材料を製造する。

【0030】

10

20

30

40

50

図 3 は、実施の形態 1 の熱電変換材料 1 1 における A r 濃度とゼーベック係数との関係を示すグラフである。図 3 において、横軸は、A r 濃度 ( a t % ) を示し、縦軸は、ゼーベック係数 (  $\mu V / K$  ) を示す。ここで、ゼーベック係数および後述する導電率の測定については、以下のようにして行った。導電率およびゼーベック係数については、熱電特性測定装置 ( オザワ科学株式会社製 R Z 2 0 0 1 i ) で測定した。測定方法は、以下の通りである。まず、一対の石英治具に熱電変換材料を橋架するよう固定し、雰囲気抵抗加熱炉で加熱する。石英治具の一方を中空にしておき、その中に窒素ガスを流すことで冷却し、熱電変換材料の一方の端部を冷却する。これにより、熱電変換材料に温度差を付与する。熱電変換材料については、白金 - 白金ロジウム系熱電対 ( R 熱電対 ) を用いて、熱電変換材料の表面の 2 点間の温度差を測定する。熱電対に電圧計を繋げることで、2 点間の温度差で発生した電圧を測定する。これにより、温度差に対する発生電圧を測定することが可能となり、これから材料のゼーベック係数を見積もることが可能となる。また、抵抗値は、4 端子法で測定する。すなわち、電圧計が繋がっている 2 つの白金線の外側に、2 つの電線を接続する。その電線に電流を流し、内側の電圧計で、電圧降下量を測定する。このようにして、4 端子法により、熱電変換材料の抵抗値を測定する。測定された抵抗値から導電率を導出する。

10

#### 【 0 0 3 1 】

図 3 を参照して、A r の含有割合が大きくなるほど、すなわち A r 濃度が高くなるほどゼーベック係数が高くなっているのが把握できる。なお、A r 濃度が高い領域におけるゼーベック係数の増加の割合は、A r 濃度が低い領域におけるゼーベック係数の増加の割合よりも低いことも把握できる。そして、A r 濃度が 0 . 0 1 a t % 以上であると、ゼーベック係数が約 2 5 0  $\mu V / K$  よりも大きく増加していることが把握できる。また、A r 濃度が 1 . 0 a t % 以上となると、ゼーベック係数がほぼ一定となっていることが把握できる。

20

#### 【 0 0 3 2 】

図 4 は、実施の形態 1 の熱電変換材料 1 1 における A r 濃度と導電率との関係を示すグラフである。図 4 において、横軸は、A r 濃度 ( a t % ) を示し、縦軸は、導電率 ( S / m ) を示す。導電率の測定については、上述した通りである。

#### 【 0 0 3 3 】

図 4 を参照して、A r の含有割合が比較的低い領域においては、導電率はほぼ一定であるものの、A r の含有割合がある含有割合、具体的には、A r 濃度が 0 . 0 2 a t % よりも大きくなるほど、すなわち A r 濃度が高くなるほど導電率が低くなっていることが把握できる。そして、A r 濃度が 2 . 0 a t % よりも大きくなると、導電率が著しく低下し、2 5 0 0 0 S / m よりも小さくなっていることが把握できる。

30

#### 【 0 0 3 4 】

図 5 は、実施の形態 1 の熱電変換材料 1 1 における A r 濃度と P F との関係を示すグラフである。図 5 において、横軸は、A r 濃度 ( a t % ) を示し、縦軸は、P F (  $\mu W / c m K^2$  ) を示す。P F は、上記した図 3 および図 4 に示すグラフの数値を基に算出した数値である。

#### 【 0 0 3 5 】

図 5 を参照して、P F について、A r の含有割合が 0 . 0 1 a t % 以上 2 . 0 a t % 以下であると、2 0  $\mu W / c m K^2$  以上の高い値を実現することができる。よって、熱電変換の効率の向上を図ることができる。

40

#### 【 0 0 3 6 】

以上より、このような熱電変換材料 1 1 によると、導電率の低下を抑制しながら、ゼーベック係数を大きくして、P F を増大させることができる。したがって、このような熱電変換材料 1 1 は、熱電変換の効率を向上させることができる。

#### 【 0 0 3 7 】

なお、上記熱電変換材料 1 1 において、添加元素の含有割合は、0 . 0 3 a t % 以上 1 . 0 a t % 以下であってもよい。添加元素の含有割合としてこの数値範囲を採用すると、

50

エネルギーフィルタリング効果により、ゼーベック係数が特に高い値を示す。したがって、熱電変換の効率を向上させることができる。

【0038】

本実施の形態においては、ベース材料12は、半導体を構成する元素からなるナノ結晶相14を含む。よって、より熱電変換の効率を向上させることができる。ベース材料12がナノ結晶相14を含むことによる熱電変換の効率の向上については、例えば、以下のように考えられる。すなわち、半導体を構成する元素からなるナノ結晶相14を含むことにより、上記添加元素がナノ結晶相14の結晶粒界において高濃度となる。そうすると、上記添加元素においてナノスケールの分布を生じさせやすくなり、より大きなエネルギーフィルタリング効果を得ることができると考えられる。

10

【0039】

また、本実施の形態においては、ベース材料12は、アモルファス相13を含む。よって、より熱電変換の効率を向上させることができる。ベース材料12がアモルファス相13を含むことによる熱電変換の効率の向上については、以下のように考えられる。すなわち、ベース材料12がアモルファス相13を含むことにより、上記添加元素の点欠陥によるポテンシャルの局所的な乱れが大きくなり、より大きなエネルギーフィルタリング効果を得ることができると考えられる。

【0040】

本実施の形態において、ベース材料12は、SiGe系材料を含む。このようなベース材料12は、熱電変換材料に用いる場合に好適である。

20

【0041】

本実施の形態において、ベース材料12は、ドーパントとしてのPを含む。よって、フェルミ準位を制御して、結果的に熱電変換の効率を向上させることができる。なお、ドーパントとして用いる元素として他にAs（ヒ素）、Sb（アンチモン）、N（窒素）、B（ホウ素）、Al（アルミニウム）およびGa（ガリウム）が挙げられる。ドーパントは、P、As、Sb、N、B、AlおよびGaのうちの少なくともいずれか一つを含んでもよい。ドーパントは、求められる熱電変換材料の特性やベース材料を構成する元素に応じて適当なものが選択される。なお、本開示の熱電変換材料11において、ドーパントを含まない構成としてもよい。

【0042】

30

なお、上記の実施の形態において、熱電変換材料11の製造方法におけるS50の焼結行程では、スパークプラズマ焼結に限らず、例えば、ホットプレスにより焼結行程を実施することにしてもよい。また、上記の実施の形態において、S20における雰囲気置換工程では、ArガスとN<sub>2</sub>ガスとを混合した混合ガスを用いて雰囲気を置換することにしてもよい。この場合、混合ガスにおける分圧を制御して、Arガスの圧力を調整することにしてもよい。また、上記の実施の形態において、添加元素としてArを用いることとしたが、これに限らず、添加元素は、He、Ne、Ar、KrおよびXeのうちの少なくともいずれか一つを含むよう構成してもよい。

【0043】

（実施の形態2）

40

次に、他の実施の形態である実施の形態2について説明する。実施の形態2の熱電変換材料において、ベース材料は、SiGeであり、ドーパントは、Pである。すなわち、ベース材料およびドーパントは、実施の形態1の熱電変換材料と同じである。そして、実施の形態1の熱電変換材料と異なり、実施の形態2の熱電変換材料においては、添加元素としてKrを採用している。

【0044】

図6は、実施の形態2の熱電変換材料におけるKr濃度とPFとの関係を示すグラフである。図6において、横軸は、Kr濃度（at%）を示し、縦軸は、PF（ $\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ）を示す。

【0045】

50

図 6 を参照して、P F について、K r の含有割合が 0 . 0 2 3 a t % のとき、P F の値は、 $27 \mu W / cm K^2$  であり、大きな値を示している。また、P F について、K r の含有割合が 1 . 0 a t % のとき、P F の値は、 $30 \mu W / cm K^2$  であり、大きな値を示している。実施の形態 2 の熱電変換材料において、P F について、K r の含有割合が 0 . 0 1 a t % 以上 2 . 0 a t % 以下であると、高い値を実現していることが把握できる。よって、熱電変換の効率の向上を図ることができる。

#### 【 0 0 4 6 】

##### ( 実施の形態 3 )

次に、さらに他の実施の形態である実施の形態 3 について説明する。実施の形態 3 の熱電変換材料において、ベース材料は、 $Cu_2Se$  であり、ドーパントは、含まれていない。すなわち、ベース材料は、実施の形態 1 の熱電変換材料と異なっている。そして、実施の形態 1 の熱電変換材料と異なり、実施の形態 3 の熱電変換材料においては、ドーパントを含まない構成である。実施の形態 3 の熱電変換材料は、添加元素として実施の形態 1 の熱電変換材料の場合と同様、A r を採用している。なお、本実施形態において、ベース材料については、 $Cu_2Se$  系材料であってもよい。 $Cu_2Se$  系材料とは、 $Cu_2Se$ 、および  $Cu_2Se$  において Cu ( 銅 ) および Se ( セレン ) の少なくとも一方の一部が他の元素に置き換えられた材料を意味する。

#### 【 0 0 4 7 】

図 7 は、実施の形態 3 の熱電変換材料における A r 濃度と P F との関係を示すグラフである。図 7 において、横軸は、A r 濃度 ( a t % ) を示し、縦軸は、P F (  $\mu W / cm K^2$  ) を示す。

#### 【 0 0 4 8 】

図 7 を参照して、P F について、A r の含有割合が 0 . 0 8 a t % のとき、P F の値は、 $140 \mu W / cm K^2$  であり、大きな値を示している。また、P F について、A r の含有割合が 0 . 6 a t % のとき、P F の値は、 $136 \mu W / cm K^2$  であり、大きな値を示している。実施の形態 3 の熱電変換材料において、P F について、A r の含有割合が 0 . 0 1 a t % 以上 2 . 0 a t % 以下であると、高い値を実現していることが把握できる。よって、熱電変換の効率の向上を図ることができる。

#### 【 0 0 4 9 】

##### ( 実施の形態 4 )

次に、実施の形態 1 における熱電変換材料 1 1 を用いた熱電変換素子の一実施形態として、発電素子について説明する。

#### 【 0 0 5 0 】

図 8 は、実施の形態 1 に係る熱電材料素子の構造を示す概略断面図である。なお、理解を容易にする観点から、図 8 において断面を示すハッチングを一部省略している。

#### 【 0 0 5 1 】

図 8 を参照して、型の熱電変換素子 2 1 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 と、n 型の熱電変換材料部 2 3 と、高温側電極 2 4 と、第 1 の低温側電極 2 5 と、第 2 の低温側電極 2 6 と、配線 2 7 とを備えている。高温側電極 2 4 は、熱電変換材料部 2 2 , 2 3 に接触して配置される第 1 電極である。第 1 の低温側電極 2 5 は、熱電変換材料部 2 2 に接触し、高温側電極 2 4 と離れて配置される第 2 電極である。第 2 の低温側電極 2 6 は、熱電変換材料部 2 3 に接触し、高温側電極 2 4 と離れて配置される第 2 電極である。

#### 【 0 0 5 2 】

p 型の熱電変換材料部 2 2 を構成する材料は、例えば導電型が p 型となるように成分組成が調整された実施の形態 1 の熱電変換材料である。n 型の熱電変換材料部 2 3 を構成する材料は、例えば導電型が n 型となるように成分組成が調整された実施の形態 1 の熱電変換材料である。

#### 【 0 0 5 3 】

p 型の熱電変換材料部 2 2 と n 型の熱電変換材料部 2 3 とは、間隔をおいて並べて配置される。高温側電極 2 4 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 の一方の端部 3 1 から n 型の熱電

10

20

30

40

50



変換材料部 2 3 の一方の端部 3 2 にまで延在するように配置される。高温側電極 2 4 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 の一方の端部 3 1 および n 型の熱電変換材料部 2 3 の一方の端部 3 2 の両方に接触するように配置される。高温側電極 2 4 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 の一方の端部 3 1 と n 型の熱電変換材料部 2 3 の一方の端部 3 2 とを接続するように配置される。高温側電極 2 4 は、導電材料、例えば金属からなっている。高温側電極 2 4 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 にオーミック接触している。

【 0 0 5 4 】

熱電変換材料部 2 2 もしくは熱電変換材料部 2 3 は p 型あるいは n 型であることが望ましいが、どちらかが金属導線としても良い。

【 0 0 5 5 】

第 1 の低温側電極 2 5 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 の他方の端部 3 3 に接触して配置される。第 1 の低温側電極 2 5 は、高温側電極 2 4 と離れて配置される。第 1 の低温側電極 2 5 は、導電材料、例えば金属からなっている。第 1 の低温側電極 2 5 は、p 型の熱電変換材料部 2 2 にオーミック接触している。

【 0 0 5 6 】

第 2 の低温側電極 2 6 は、n 型の熱電変換材料部 2 3 の他方の端部 3 4 に接触して配置される。第 2 の低温側電極 2 6 は、高温側電極 2 4 および第 1 の低温側電極 2 5 と離れて配置される。第 2 の低温側電極 2 6 は、導電材料、例えば金属からなっている。第 2 の低温側電極 2 6 は、n 型の熱電変換材料部 2 3 にオーミック接触している。

【 0 0 5 7 】

配線 2 7 は、金属などの導電体からなる。配線 2 7 は、第 1 の低温側電極 2 5 と第 2 の低温側電極 2 6 とを電氣的に接続する。

【 0 0 5 8 】

型の熱電変換素子 2 1 において、例えば p 型の熱電変換材料部 2 2 の一方の端部 3 1 および n 型の熱電変換材料部 2 3 の一方の端部 3 2 の側が高温、p 型の熱電変換材料部 2 2 の他方の端部 3 3 および n 型の熱電変換材料部 2 3 の他方の端部 3 4 の側が低温、となるように温度差が形成されると、p 型の熱電変換材料部 2 2 においては、一方の端部 3 1 側から他方の端部 3 3 側に向けて p 型キャリア（正孔）が移動する。このとき、n 型の熱電変換材料部 2 3 においては、一方の端部 3 2 側から他方の端部 3 4 側に向けて n 型キャリア（電子）が移動する。その結果、配線 2 7 には、矢印 I の向きに電流が流れる。このようにして、型の熱電変換素子 2 1 において、温度差を利用した熱電変換による発電が達成される。すなわち、型の熱電変換素子 2 1 は発電素子である。

【 0 0 5 9 】

そして、p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 を構成する材料として、実施の形態 1 の熱電変換材料 1 1 が採用される。その結果、型の熱電変換素子 2 1 は高効率な発電素子となっている。

【 0 0 6 0 】

上記実施の形態においては、本開示の熱電変換素子の一例として型熱電変換素子について説明したが、本開示の熱電変換素子はこれに限られない。本開示の熱電変換素子は、例えば I 型（ユニレグ型）熱電変換素子など、他の構造を有する熱電変換素子であってもよい。

【 0 0 6 1 】

また、上記の実施の形態においては、p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 を構成する材料として、実施の形態 1 の熱電変換材料 1 1 が採用されることとしたが、これに限らない。すなわち、p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 を構成する材料として、実施の形態 2 の熱電変換材料を採用してもよいし、実施の形態 3 の熱電変換材料を採用してもよい。なお、p 型の熱電変換材料部 2 2 を構成する材料と n 型の熱電変換材料部 2 3 を構成する材料を異なる材料としてもよい。

【 0 0 6 2 】

（実施の形態 5）

10

20

30

40

50

型の上記熱電変換素子 2 1 を複数個電氣的に接続することにより、熱電変換モジュールとしての発電モジュールを得ることができる。本実施の形態の熱電変換モジュールである発電モジュール 4 1 は、型の熱電変換素子 2 1 が直列に複数個接続された構造を有する。

【 0 0 6 3 】

図 9 は、発電モジュールの構造の一例を示す図である。図 9 を参照して、本実施の形態の発電モジュール 4 1 は、複数の p 型の熱電変換材料部 2 2 と、複数の n 型の熱電変換材料部 2 3 と、第 1 の低温側電極 2 5 および第 2 の低温側電極 2 6 に対応する低温側電極 2 5、2 6 と、高温側電極 2 4 と、低温側絶縁体基板 2 8 と、高温側絶縁体基板 2 9 とを備える。低温側絶縁体基板 2 8 および高温側絶縁体基板 2 9 は、アルミナなどのセラミックからなる。p 型の熱電変換材料部 2 2 と n 型の熱電変換材料部 2 3 とは、交互に並べて配置される。低温側電極 2 5、2 6 は、上述の型の熱電変換素子 2 1 と同様に p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 に接触して配置される。高温側電極 2 4 は、上述の型の熱電変換素子 2 1 と同様に p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 に接触して配置される。p 型の熱電変換材料部 2 2 は、一方側に隣接する n 型の熱電変換材料部 2 3 と共通の高温側電極 2 4 により接続される。また、p 型の熱電変換材料部 2 2 は、上記一方側とは異なる側に隣接する n 型の熱電変換材料部 2 3 と共通の低温側電極 2 5、2 6 により接続される。このようにして、全ての p 型の熱電変換材料部 2 2 と n 型の熱電変換材料部 2 3 とが直列に接続される。

【 0 0 6 4 】

低温側絶縁体基板 2 8 は、板状の形状を有する低温側電極 2 5、2 6 の p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 に接触する側とは反対側の主面側に配置される。低温側絶縁体基板 2 8 は、複数の（全ての）低温側電極 2 5、2 6 に対して 1 枚配置される。高温側絶縁体基板 2 9 は、板状の形状を有する高温側電極 2 4 の p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 に接触する側とは反対側に配置される。高温側絶縁体基板 2 9 は、複数の（全ての）高温側電極 2 4 に対して 1 枚配置される。

【 0 0 6 5 】

直列に接続された p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 のうち両端に位置する p 型の熱電変換材料部 2 2 または n 型の熱電変換材料部 2 3 に接触する高温側電極 2 4 または低温側電極 2 5、2 6 に対して、配線 4 2、4 3 が接続される。そして、高温側絶縁体基板 2 9 側が高温、低温側絶縁体基板 2 8 側が低温となるように温度差が形成されると、直列に接続された p 型の熱電変換材料部 2 2 および n 型の熱電変換材料部 2 3 により、上記型の熱電変換素子 2 1 の場合と同様に矢印 I の向きに電流が流れる。このようにして、発電モジュール 4 1 において、温度差を利用した熱電変換による発電が達成される。

【 0 0 6 6 】

このような発電モジュール 4 1 によると、熱電変換の効率を向上した本開示の熱電変換素子 2 1 を複数含むことにより、高い熱電変換効率を実現することができる。

【 0 0 6 7 】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、どのような面からも制限的なものではないと理解されるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなく、特許請求の範囲によって規定され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 8 】

本開示の熱電変換材料、熱電変換素子および熱電変換モジュールは、熱電変換の効率の向上が求められる場合に特に有利に適用され得る。

【符号の説明】

【 0 0 6 9 】

1 1 熱電変換材料

10

20

30

40

50

- 1 2    ベース材料
- 1 3    アモルファス相
- 1 4    ナノ結晶相
- 2 1    熱電変換素子
- 2 2 , 2 3    熱電変換材料部
- 2 4    高温側電極
- 2 5 , 2 6    低温側電極
- 2 7 , 4 2 , 4 3    配線
- 2 8    低温側絶縁体基板
- 2 9    高温側絶縁体基板
- 3 1 , 3 2 , 3 3 , 3 4    端部
- 4 1    発電モジュール

I    矢印

【図面】

【図 1】

【図 2】

図1

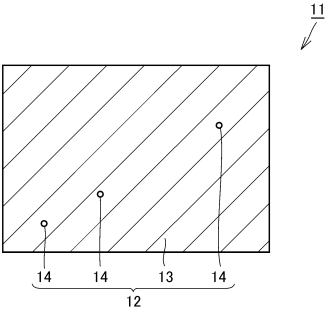
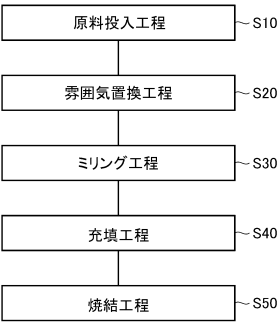


図2



10

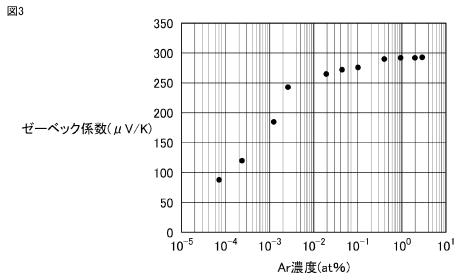
20

30

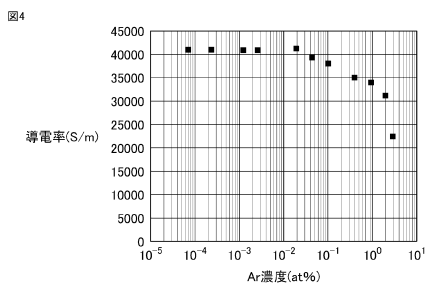
40

50

【図 3】

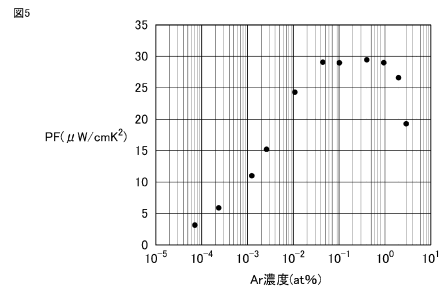


【図 4】

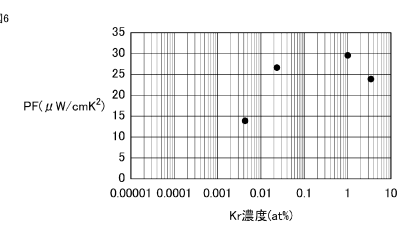


10

【図 5】

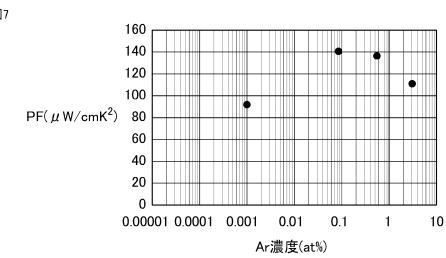


【図 6】

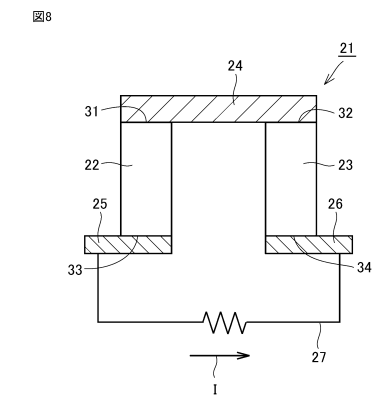


20

【図 7】



【図 8】



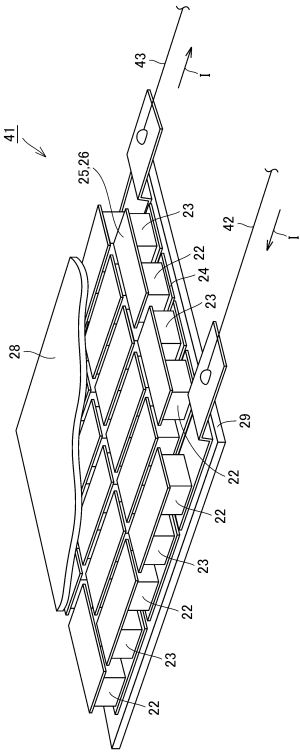
30

40

50

【 図 9 】

図9



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(72)発明者 足立 真寛

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内

(72)発明者 竹内 恒博

愛知県名古屋市天白区久方 2 丁目 1 2 番地 1 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内

審査官 柴山 将隆

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 2 4 4 4 2 8 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 6 - 1 8 1 5 7 1 ( J P , A )

特開平 1 1 - 2 7 4 5 8 3 ( J P , A )

特開平 0 6 - 2 0 5 9 9 9 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 2 2 5 9 7 2 ( U S , A 1 )

Sinduja M et.al , Tuning of the Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanorods Using Helium

Ion Irradiation , ACS Omega , 2018年 , Vol.3 , page.18411-18419

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 1 0 N 1 0 / 8 5 7

H 1 0 N 1 0 / 8 5 1

H 1 0 N 1 0 / 0 1