(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年4月23日(23.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/079873 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 35/18 (2006.01) *H02N 11/00* (2006.01)
C01B 33/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/015883

(22) 国際出願日： 2019年4月12日(12.04.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-196057 2018年10月17日(17.10.2018) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者:玉置 洋正(**TAMAKI Hiromasa**). 菅野 勉(**KANNO Tsutomu**). 佐藤 弘樹(**SATO Hiroki**).

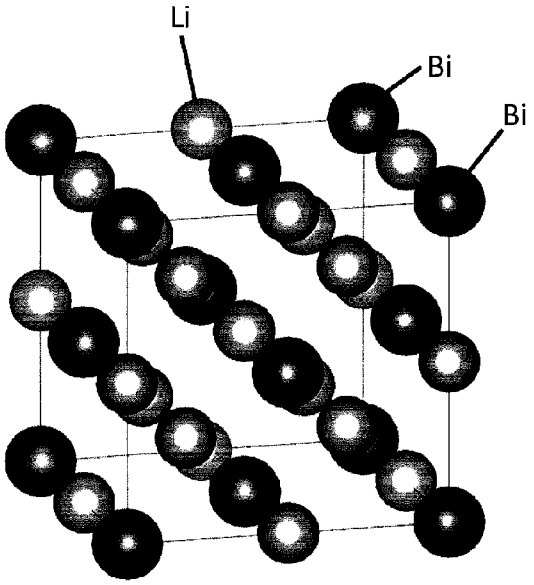
(74) 代理人:鎌田 健司, 外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

WO 2020/079873 A1

(54) **Title:** THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND METHOD FOR OBTAINING ELECTRICAL POWER BY USING THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL

(54) 発明の名称： 熱電変換材料および熱電変換材料を用いて電力を得る方法



(57) **Abstract:** The thermoelectric conversion material according to the present disclosure has a composition represented by chemical formula $Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$. The ranges of the values a and b are: $0 \leq a \leq 0.0001$ and $-a+0.0003 \leq b \leq 0.023$; $0.0001 \leq a < 0.0003$ and $-a+0.0003 \leq b \leq \exp[-0.046 \times (\ln(a))^2 - 1.03 \times \ln(a) - 9.51]$; or $0.0003 \leq a \leq 0.085$ and $0 < b \leq \exp[-0.046 \times (\ln(a))^2 - 1.03 \times \ln(a) - 9.51]$. The thermoelectric conversion material has a BiF_3 type crystal

[続葉有]

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

structure. The thermoelectric conversion material has p-type polarity.

(57) 要約:本開示による熱電変換材料は、化学式$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$により表される組成を有する。ここで、aおよびbの値の範囲は:$0 \leqq a \leqq 0.0001$、かつ$-a+0.0003 \leqq b \leqq 0.023$;$0.0001 \leqq a < 0.0003$、かつ$-a+0.0003 \leqq b \leqq \exp[-0.046 \times (\ln(a))^2 - 1.03 \times \ln(a) - 9.51]$;または$0.0003 \leqq a \leqq 0.085$、かつ$0 < b \leqq \exp[-0.046 \times (\ln(a))^2 - 1.03 \times \ln(a) - 9.51]$であり、前記熱電変換材料は$BiF_3$型の結晶構造を有し、かつ前記熱電変換材料はp型の極性を有する。

明　細　書

発明の名称 ：

熱電変換材料および熱電変換材料を用いて電力を得る方法

技術分野

[0001] 本開示は、熱電変換材料および熱電変換材料を用いて電力を得る方法に関する。

背景技術

[0002] 熱電変換材料の両端に温度差が与えられると、温度差に比例した起電力が発生する。熱エネルギーが電気エネルギーに変換されるこの現象は、ゼーベック効果として知られている。熱電発電技術では、ゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。

[0003] 熱電変換材料の技術分野においてよく知られているように、熱電変換デバイスに用いられる熱電変換材料の性能は、性能指数ＺＴにより評価される。ＺＴは、以下の数式（Ｉ）により表される。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (I)$$

ここで、

Ｓは、物質のゼーベック係数を表し、

σは、物質の電気伝導率、および

κは、熱伝導率κを表す。

ＺＴが高いほど熱電変換効率は高い。

[0004] 非特許文献１および非特許文献８は、Li_3Bi結晶物質の製造方法を開示している。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：G.-T. Zhou et al., “Microwave-assisted solid-state synthesis and characterization of intermetallic compounds of Li3Bi and Li3Sb”, Journal of Materials Chemistry, 13, p.2607-2611, (2003)

非特許文献2：C. G. Van de Walle et al., “First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides”, Journal of Applied Physics, 95, p.3851-3879, (2004).

非特許文献3：Y. Koyama et al., “First principles study of dopant solubility and defect chemistry in LiCoO2”, Journal of Materials Chemistry A, 2, p.11235-11245, (2014).

非特許文献4：G. K.H. Madsen et al., “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities”, Computer Physics Communications, Volume 175, p.67-71, (2006).

非特許文献5：H. Wang et al., in Thermoelectric Nanomaterials, ed. K. Koumoto and T. Mori, Springer, Berlin Heidelberg, vol.182, ch. 1, p.3-32, (2013).

非特許文献6：J. Chen et al., “First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation”, Journal of Chemical Theory and Computation, 8, p.3338-3347, (2012).

非特許文献7：J. Yang et al., “Material descriptors for predicting thermoelectric performance”, Energy & Environmental Science, 8, p.983-994, (2015).

非特許文献8：Sean M. McDeavitt, “Synthesis and casting of a lithium-bismuth compound for an ion-replacement electrorefiner”, Light Metals (Warrendale, Pennsylvania), pp. 1139-1142, (1999)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示の目的は、新規な熱電変換材料の提供である。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示は、化学式$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$により表される組成を有する熱電変換材料を提供する。

ここで、

前記熱電変換材料はBiF_3型の結晶構造を有し、

前記熱電変換材料はｐ型の極性を有し、かつ

以下の数式（Ｉ）～（ＩＩＩ）のいずれか１つが充足される。

$0 \leqq a \leqq 0.0001$、かつ$-a+0.0003 \leqq b \leqq 0.023$　（Ｉ）；

$0.0001 \leqq a < 0.0003$、かつ$-a+0.0003 \leqq b \leqq \exp[-0.046\times(\ln(a))^2-1.03\times\ln(a)-9.51]$　（ＩＩ）；または

$0.0003 \leqq a \leqq 0.085$、かつ$0 < b \leqq \exp[-0.046\times(\ln(a))^2-1.03\times\ln(a)-9.51]$　（ＩＩＩ）

発明の効果

[0008] 本開示は、新規な熱電変換材料を提供する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、Li_3Biの結晶構造を示す模式図である。

[図2]図２は、Li_3Bi結晶構造の回折Ｘ線強度分布を示すグラフである。

[図3]図３は、ａ－ｂ平面上における実施例１～１０、比較例１～３および参考例１～４の点をプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

[0011] 本開示の熱電変換材料は、以下の化学式（Ｉ）により表される組成を有する。

$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$　（Ｉ）

[0012] 図１は、Li_3Bi結晶構造の模式図を示す。非特許文献１にも開示されているように、Li_3Bi結晶構造は、BiF_3型結晶構造または$AlCu_2Mn$型結晶構造を有する。BiF_3型結晶構造および$AlCu_2Mn$型結晶構造の両者は、空間群Ｆｍ－３ｍに属する。非特許文献１および非特許文献８においては、Li_3Bi結晶物質が熱電変換材料として扱われていない。そのため、非

特許文献１および非特許文献８には性能指数ＺＴは開示されていない。

[0013] 本発明者らは、材料インフォマティクスと呼ばれる、データ科学に基づいた材料探索手法を利用することで、無機結晶構造データベース中の数万件の化合物について性能指数ＺＴの予測値を算出した。算出には、本発明者らが独自に確立した性能指数ＺＴの予測モデルが用いられた。この予測モデルは、従来の手法よりも精度が高い。このため、この予測モデルを用いることで、従来よりも信頼性の高い予測結果を得ることができる。そこで、これまで熱電変換材料として扱われてこなかったLi_3Bi結晶物質が熱電変換材料として有望な材料であるかどうかを検討した。

[0014] Li_3Bi結晶物質が欠陥を含まない状態において、Li_3Bi結晶物質は、キャリアに乏しい。このため、欠陥のないLi_3Bi結晶物質が高い性能指数ＺＴを有することは望めない。そこで、本発明者らは、性能指数ＺＴを向上させるために、Li_3Bi結晶物質に欠陥を導入し、ｐ型のキャリアを生じさせることを検討した。その結果、本発明者らは、Ｌｉサイトを空孔で置換することによって生じる欠陥を有する物質、およびＢｉサイトを元素Ｓｉで置換することによって生じる欠陥を有する物質の２種類の物質を想到するに至った。

[0015] そして、本発明者らは、計算により、$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質のみが安定的に得られるａおよびｂの値の範囲を導き出した。さらに、その範囲において性能指数ＺＴを算出することで、本発明者らは、０．４以上の高い性能指数ＺＴが得られるａおよびｂの値の範囲を見出した。具体的には、後述の実施例１～１０、比較例１～３および参考例１～４において実証されているように、以下の数式（Ｉ）～（ＩＩＩ）のいずれか１つを充足する場合に、熱電変換材料は０．４以上の高い性能指数ＺＴを有する。

$0 \leqq a \leqq 0.0001$、かつ$-a+0.0003 \leqq b \leqq 0.023$ （Ｉ）

$0.0001 \leqq a < 0.0003$、かつ$-a+0.0003 \leqq b \leqq \exp[-0.046\times(\ln(a))^2-1.03\times\ln(a)-9.51]$ （

ＩＩ）、または

０．０００３≦ａ≦０．０８５、かつ０≦ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］　（ＩＩＩ）

具体的には、その範囲において、性能指数ＺＴの値は０．４４以上である。表１を参照せよ。

[0016] （製造方法）

本開示の熱電変換材料の製造方法の一例が、非特許文献１および非特許文献８の開示内容に基づいて以下に説明される。

[0017] 非特許文献１は、Li_3Bi結晶物質の製造方法を開示している。非特許文献１に開示された製造方法においては、まず、アルゴンガスで満たされたグローブボックスの中で、Ｌｉ箔および粒状のＢｉがモル比４３：１２でアルミナ製の坩堝に入れられる。次に、坩堝の内部で、Ｌｉ箔および粒状のＢｉが共に圧縮される。次に、カーボンでコーティングされた石英管の中に、坩堝は入れられる。石英管の内部は、その真空度が６．６７×10^{-3}Ｐａに達するまで真空引きされる。そして、石英管は、酸素ガスの炎を用いて密封される。密封された石英管はマイクロ波キャビティの中に入れられ、マイクロ波が石英管に対して照射される。このようにして、Li_3Bi結晶物質が得られる。グローブボックスの中で石英管を開封することにより、石英管から得られたLi_3Bi結晶物質が取り出される。

[0018] 非特許文献８もまた、Li_3Bi結晶物質の製造方法を開示している。非特許文献８に開示された製造方法においては、まず、不活性ガスで満たされた雰囲気にあるグローブボックスに接続された誘導鋳造炉に、タンタル製の坩堝が収容される。ＬｉおよびＢｉが、Ｌｉ：Ｂｉのモル比３：１で坩堝の中に導入される。炉の内部がゆっくりと加熱される。炉の内部の加熱にしたがってまず、Ｌｉが融解する。Ｌｉの融解の後にＢｉが融解する。このようにして、ＬｉのＢｉとの反応が進行し、反応物を得る。得られた反応物が、１２００℃まで加熱されて均質化される。反応物は冷却されて、Li_3Bi結晶物質が得られる。

[0019] 非特許文献１および非特許文献８に開示された両方の製法において、Ｌｉの欠損量は、出発物質のＬｉの量を、Ｂｉの量に対して変化させることで制御できる。

[0020] また、元素Ｂｉの原子半径（０．１５６ｎｍ）は、元素Ｓｉの原子半径（０．１１１ｎｍ）と大差がない。このため、出発物質としてＳｉを加えることで、一部の元素Ｂｉは元素Ｓｉによって置換されうると考えられる。Ｓｉによる置換量は、出発物質のＳｉの量を、Ｂｉの量に対して変化させることで制御できる。

[0021] 以上から、本開示による$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質は、非特許文献１または非特許文献８に開示されている製造方法を参照することで製造できると考えられる。

[0022] （熱電変換材料を用いて電力を得る方法）

本実施形態において、本開示の$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質に温度差を印加することで電力が得られる。

[0023] （実施例）

以下、実施例を参照しながら、本開示の熱電変換材料がさらに詳細に説明される。

[0024] （結晶構造の解析）

非特許文献１は、Li_3Bi結晶物質の結晶構造がBiF_3型構造に属することを開示している。Ｘ線結晶回折法による測定に基づき、BiF_3型構造のＸ線回折ピークを確認する事ができる。図２は、ソフトウェア（ＲＩＥＴＡＮ、入手先ＵＲＬ：http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html）を用いてLi_3Biの結晶構造因子Ｆおよび積分回折強度Ｉを計算することにより得られたLi_3Bi結晶構造の回折Ｘ線強度分布を示すグラフである。

[0025] 結晶構造因子Ｆは、以下の関係式（１）によって求められた。

$$F=\Sigma f_i \exp(2\pi i r_i \Delta k) \cdots (1)$$

ここで、

r_iは結晶中の原子の位置ベクトルを表し、

f_iはr_iの位置にある原子の原子散乱因子を表し、かつ

Δｋは散乱前後におけるＸ線の波数ベクトルの差を表す。

[0026] 積分回折強度Ｉは、以下の関係式（２）によって求められた。

$$I = I_e L |F|^2 N^2 \cdots (2)$$

ここで、

I_eは１個の電子の散乱強度を表し、

Ｎは結晶中の単位格子の数を表し、

Ｌは吸引因子を含み、かつ実験条件に依存する係数を表す。

[0027] 本開示による熱電変換材料は、Li_3Bi結晶において、元素Ｌｉサイトの一部が空孔により置換されることにより生じた欠陥、または元素Ｂｉの一部が元素Ｓｉによって置換された欠陥を有している。これらの欠陥により、結晶構造に格子変形が生じうる。このため、本開示による熱電変換材料の回折Ｘ線強度分布のピークは、図２に示され、かつ非特許文献１に開示されたLi_3Bi結晶物質のピークに対して若干シフトしていると予測される。

[0028] （安定組成範囲の計算方法）

本発明者らは、密度汎関数法（以下、「ＤＦＴ」という）に基づいた計算により、Li_3Bi結晶物質のバンド構造を計算した。その結果、本発明者らは、Li_3Bi結晶物質は半導体であるという結果を得た。ＤＦＴによる計算には、本発明者らは、第一原理電子状態計算プログラム（Vienna Ab initio Simulation Package、入手先:https://www.vasp.at/）を使用した。このプログラムは、以下において、「ＶＡＳＰ」と称される。

[0029] 性能指数ＺＴの最大化を図るためには、半導体に欠陥を導入し、ｐ型またはｎ型のキャリアを生じさせる必要がある。キャリアを生じさせることにより、熱電変換材料の両端に温度差を与えたときに大きな起電力が得られることが期待される。なお、どのような種類の欠陥を導入すれば高いキャリア濃度が得られるかは自明ではない。性能指数ＺＴを高めるためには、高いキャリア濃度が得られる欠陥の種類を見つけ出す必要がある。

[0030] 非特許文献１および非特許文献８に開示されているLi_3Bi結晶物質は欠

陥を含まないので、Li_3Bi結晶物質のキャリアは乏しい。そのため、Li_3Bi結晶物質は高い性能指数ＺＴを有することは予想されない。性能指数ＺＴを高めるために、本発明者らは、例えば、Li_3Biの結晶構造において空孔を生じさせる欠陥、または、他の元素による置換を検討した。

[0031] 本発明者らは、ｐ型のキャリアを生じさせるための欠陥として、（ｉ）Li_3Biの結晶構造において空孔を生じさせる欠陥、および（ｉｉ）元素Ｂｉを他の元素で置換することによって生じる欠陥、の２種類の欠陥を検討した。この検討に当たって、本発明者らは、Li_3Biの結晶構造にこれらの欠陥を導入しても、BiF_3型構造が維持されることを前提とした。言い換えると、以下の計算対象では各結晶構造はBiF_3型構造を有すると本発明者らは仮定した。

[0032] Li_3Bi結晶構造において空孔を生じさせる欠陥に関しては、Ｌｉサイトに空孔を生じさせる場合の欠陥形成エネルギーE_{form}、およびＢｉサイトに空孔を生じさせる場合の欠陥形成エネルギーE_{form}が算出された。

[0033] その結果、Ｌｉサイトに空孔を生じさせる場合はｐ型のキャリア濃度が高い一方、Ｂｉサイトに空孔を生じさせる場合はｐ型のキャリア濃度が低いことを本発明者らは見出した。欠陥形成エネルギーE_{form}の詳細は後述される。

[0034] 元素Ｂｉを他の元素で置換することによって生じる欠陥に関しては、他の元素の候補として元素Ｓｉ、Ｇａ、およびＰｂを採用することを本発明者らは試した。本発明者らは、元素Ｓｉ、ＧａおよびＰｂを、元素Ｂｉと比較して価数が少なく、かつ元素Ｂｉと比較してイオン半径が大差ないという点から選択した。Ｂｉの一部をＳｎ、Ｇａ、またはＰｂのいずれか１つにより置換したLi_3Bi結晶構造の欠陥形成エネルギーE_{form}を本発明者らは算出した。

[0035] その結果、元素Ｓｉで置換する場合はｐ型のキャリア濃度が高い一方、元素Ｇａまたは元素Ｐｂで置換する場合はｐ型のキャリア濃度が低いことを本発明者らは見出した。

[0036] 以上の考察により、本発明者らは、ｐ型キャリアを生じさせる欠陥として

、Ｌｉサイトに空孔を生じさせる欠陥、および元素Ｂｉに元素Ｓｉで置換することで生じる欠陥の２種類を想到するに至った。

[0037] 本発明者らは、本開示にかかる$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$の安定組成範囲を計算した。安定組成範囲とは、複数の結晶相が形成されていない単一な結晶相が得られる組成範囲を意味する。以下、「単一の結晶相」を「単相」という。$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$の安定組成範囲とは$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質のみが得られる組成範囲を意味する。この範囲外では、$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質以外にも、他の組成の結晶相が析出し、単相の$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質を得ることができない。

[0038] 安定組成範囲の計算は、非特許文献２および３に開示された内容に基づいて行われた。

[0039] 具体的には、まず、$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$において、BiF_3型の結晶構造が安定化するａおよびｂの値の範囲が、非特許文献２に開示されている半導体の欠陥形成理論に基づいた方法により計算された。

[0040] Li_3Biにおける欠陥形成エネルギーE_{form}が、以下の関係式（３）に基づいて評価された。

$$E_{form}(\mu_i, q, E_F) = E_{defect} - E_{pure} - \Sigma n_i \mu_i + q(E_{VBM} + E_F) \cdots (3)$$

ここで、

E_{defect}は欠陥が存在する場合の全エネルギーを表し、

E_{pure}は欠陥が存在しない場合の完全結晶の全エネルギーを表し、

n_iは欠陥によるｉ番目の構成元素の増減量を表し、

μ_iはｉ番目の元素の化学ポテンシャルを表し、

ｑは欠陥が有する電荷量を表し、

E_{VBM}は半導体であるLi_3Biの価電子帯上端の１電子エネルギーを表し、かつ

E_Fは電子のフェルミエネルギーを表す。

[0041] これらのエネルギー値は、一般化勾配近似の範囲内でＤＴＦに計算を適用

することにより評価された。ただし、Ｌｉサイトに空孔が生じるパターン、およびＢｉがＳｉによって置換されるパターンを考慮して、E_{form}は計算された。

[0042] 関係式（３）によって得られた欠陥形成エネルギーE_{form}を用いて、各欠陥の体積密度N_Dがボルツマン分布による以下の関係式（４）に基づいて評価された。

$$N_D(\mu_i, q, E_F) = N_{site} \times exp[-E_{form}(\mu_i, q, E_F) / k_b T] \cdots (4)$$

ここで、

N_{site}は考慮している欠陥が生じうるサイトの体積密度を表し、

k_bはボルツマン定数を表し、かつ

Ｔは絶対温度を表す。

[0043] 各欠陥の電荷ｑ×N_Dと、半導体にドープされたキャリアの電荷Q_eとの総量が０になるという電荷中性条件は常に満たされている。この電荷中性条件から、フェルミエネルギーおよびキャリア濃度が各組成において決定された。このときの価電子帯のキャリア濃度ｐと、伝導体のキャリア濃度ｎとは、以下の関係式（５）～（７）により求められた。

$$p = 1 - \int D_{VB}(E)\,[1 - f(E; E_F)]\,dE \cdots (5)$$

$$n = \int D_{CB}(E)\, f(E; E_F)\, dE \cdots (6)$$

$$f(E; E_F) = 1 / [exp((E - E_F) / k_B T) + 1] \cdots (7)$$

ここで、

D_{VB}（Ｅ）およびD_{CB}（Ｅ）は、それぞれ、ＤＦＴ計算によって得られる価電子帯および伝導帯の電子状態密度を表し、

ｆ（Ｅ；E_F）はフェルミ分布関数を表し、かつ

Ｔは熱電変換特性の評価を実施する絶対温度を表す。

全キャリアの電荷密度Q_eは、数式Q_e＝ｅ×（ｎ－ｐ）に従って算出された。ｅは、１電子の持つ電荷である。

[0044] 非特許文献３と同等の手法を用いて、本発明者らは、各元素の化学ポテン

シャルμ_iのとり得る許容範囲を計算した。さらに関係式（４）により、欠陥密度の範囲が計算された。金属Ｌｉ、金属Ｂｉ、またはＬｉＢｉが生じる範囲は結晶構造が安定化しない範囲であるとの仮定の下、単相の$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質が得られる化学ポテンシャルの範囲は、上述の結晶構造が安定化しない範囲を除いた範囲として決定される。この取りうる化学ポテンシャルの範囲内で、本発明者らは、欠陥密度およびそれに関わる化学式組成を評価した。組成は、各元素の化学ポテンシャルの関数として決定された。例えば、ある化学ポテンシャルの条件において、Li_3Bi結晶内の全Ｌｉサイトのうち５％が欠損して空孔化した場合、組成は、$Li_{2.85}Bi$である。

[0045] 前記の手法に基づいて、$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$のＬｉ原子、Ｂｉ原子、およびＳｉ原子に対する化学ポテンシャルの許容範囲を本発明者らは評価した。その化学ポテンシャルの範囲でＬｉサイトに空孔を生じさせる欠陥の密度およびＢｉサイトを元素Ｓｉで置換することによって生じる欠陥の密度を本発明者らは評価した。

[0046] その結果、$Li_{3-a}Bi$結晶物質に関しては、０≦ａ≦０．６５４の範囲において、単相のBiF_3型結晶が得られるという計算結果が得られた。

[0047] $Li_3Bi_{1-b}Si_b$結晶物質に関しては、０≦ｂ≦０．０２３の範囲において、単相のBiF_3型結晶が得られるという計算結果が得られた。

[0048] $Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質に関しては、０≦ａ≦０．０８５かつ０≦ｂ≦０．０２３の範囲において単相のBiF_3型結晶が得られる範囲が算出された。その結果、（ｉ）０≦ａ≦０．０００１、かつ０≦ｂ≦０．０２３；および（ｉｉ）０．０００１≦ａ≦０．６５４、かつ０≦ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（Ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×Ｌｎ（ａ）－９．５１］の範囲において、単相のBiF_3型結晶が得られるという計算結果が得られた。

[0049] 数式ｂ＝ｅｘｐ［－０．０４６×（Ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×Ｌｎ（ａ）－９．５１］は、（ａ、ｂ）＝（０．０００１、０．０２３）、（０．００２、０．００９）、（０．００７、０．００４）、および（０．０８５、０．０００７）の４点をつなぐなめらかなフィッティング曲線を算出すること

により得られた。化学平衡状態下では、２種類の欠陥濃度ａとｂは$a^A b^B$＝平衡定数で表される質量作用の法則で結ばれる。ｌｎ（ｂ）をｌｎ（ａ）に関する二次多項式で表した前記フィッティング曲線は、狭い組成区間内においては質量作用の法則、すなわちｌｎ（ａ）およびｌｎ（ｂ）の間に線形な関係が存在することを根拠としている。なお、これらの４点は、単相の$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質が得られるａおよびｂの範囲において、固溶限界の組成に対応する。

[0050] 後述されるように、上述のａおよびｂの範囲において単相の$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質が得られるものの、その範囲に属するすべての物質が高い性能指数ＺＴを有するわけではない。

[0051] （熱電変換性能指数の計算方法）

熱電変換効率は、材料の性能指数ＺＴによって決定される。ＺＴは以下の関係式（８）により定義される。

$ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_{lat})$ ・・・（８）

ここで、

Ｓはゼーベック係数を表し、

σは電気伝導率を表し、

Ｔは評価環境の絶対温度を表し、

κ_eは電子の熱伝導率を表し、かつ

κ_{lat}は格子熱伝導率を表す。

Ｓ、σ、およびκ_eについてはＶＡＳＰコードとＢｏｌｔｚＴｒａＰコード（非特許文献４）とを使用し、ボルツマン輸送理論に基づく評価が行われた。σを決定する際のパラメータである電子の緩和時間τは、以下の移動度μに関する関係式（９）と非特許文献５に開示されている理論式（１０）とを連立して解く事により計算された。

$\mu = e\tau / m^*$ ・・・（９）

$\mu = (8\pi)^{1/2} (h / 2\pi)^4 eB / 3m^{*5/2} (k_b T)^{3/2} g^2$ ・・・（１０）

ここで、

ｅは電荷素量を表し、

m^*はキャリアの有効質量を表し、

Ｂは弾性定数を表し、かつ

ｇは変形ポテンシャルを表す。

m^*、Ｂ、およびｇの値は、ＶＡＳＰコードを用いた密度汎関数法により計算された。ｇの値は、非特許文献６に開示されている関係式ｇ＝－Δε／（Δｌ／ｌ）により計算された。Δεは、格子定数ｌをΔｌ変化させた時のバンド端エネルギー準位の変化量である。

[0052] 格子熱伝導率は、非特許文献７に開示されているＤｅｂｙｅ－Ｃａｌｌａｗａｙモデルに基づいた以下の経験式（１１）を用いて計算された。

$$\kappa_L = A_1 M v^3 / V^{2/3} n^{1/3} + A_2 v / V^{2/3} (1 - 1/n^{2/3}) \quad \cdots (11)$$

ここで、

Ｍは平均原子質量を表し、

ｖは縦波音波速度を表し、

Ｖは１原子辺りの体積を表し、かつ

ｎは単位胞内に含まれる原子の数を表す。

計算において、非特許文献５に開示されているA_1およびA_2の値が使用された。

[0053] （性能指数の計算結果）

上記手法により得た$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$のBiF_3型結晶構造が最も安定である組成範囲において、熱電変換特性を本発明者らは評価した。表１は、実施例１～１０、比較例１～３および参考例１～４の３００Ｋにおける熱電変換特性の予測結果を示している。

[0054]

[表1]

	a	b	S (μV/K)	σ (S/cm)	κ (W/mK)	ZT
参考例1	0.0003	0	572	15	0.33	0.44
参考例2	0.004	0	343	215	0.47	1.61
参考例3	0.016	0	238	783	0.89	1.50
参考例4	0.085	0	119	4182	3.38	0.57
実施例1	0	0.0003	556	17.7	0.33	0.50
実施例2	0	0.010	275	494	0.68	1.65
実施例3	0	0.023	210	1118	0.82	1.31
実施例4	0.0001	0.023	210	1117	1.13	1.31
実施例5	0.0002	0.0001	569	15	0.33	0.45
実施例6	0.0003	0.0003	369	155	0.43	1.48
実施例7	0.002	0.001	375	145	0.42	1.45
実施例8	0.002	0.009	272	511	0.69	1.64
実施例9	0.007	0.004	272	506	0.69	1.64
実施例10	0.085	0.0007	119	4182	3.38	0.57
比較例1	0	0	670	1.1	0.32	0.05
比較例2	0.654	0	34	32206	23.9	0.05
比較例3	0.0001	0.00005	590	11	0.32	0.36

[0055] 比較例１の材料は、欠陥を有しないLi_3Bi結晶物質である。

[0056] 参考例１～４および比較例２の材料は、Ｌｉを欠損させた$Li_{3-a}Bi$結晶物質である。

[0057] 実施例１～３の材料は、ＢｉをＳｉによって置換させた$Li_3Bi_{1-b}Si_b$結晶物質である。

[0058] 実施例４～１０および比較例３の材料は、Ｌｉを欠損させ、かつＢｉをＳｉによって置換した$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$結晶物質である。

[0059] 表１に示されるように、参考例１～４に関しては、０．０００３≦ａ≦０．０８５の組成範囲において、Ｓが正値となるｐ型の特性が得られ、かつ比較例１～３を大幅に上回る、０．４４以上の高いＺＴが得られた。

[0060] 実施例１～３に関しては、０．０００３≦ｂ≦０．０２３の組成範囲にお

いてＳが正値となるｐ型の特性が得られ、かつ比較例１～３を大幅に上回る、０．５０以上の高いＺＴが得られた。

[0061] 実施例４～１０に関しては、０．０００１≦ａ≦０．０８５、および０．０００１≦ｂ≦０．０２３の複数の組成条件においてＳが正値となるｐ型の特性が得られ、かつ比較例１～３を大幅に上回る、０．４５上の高いＺＴが得られた。

[0062] 参考例１～４および実施例１～１０の材料のＺＴの値は、３００Ｋにおいていずれも０．４より大きかった。このため、本開示による熱電変換材料は、２００℃以下の低い温度域における熱発電において有用であると本発明者らは考える。

[0063] 図３は、ａ－ｂ平面上における実施例１～１０、比較例１～３および参考例１～４の点をプロットしたグラフである。

[0064] 図３に示される実施例４、実施例８、実施例９、および実施例１０の４つの点（すなわち、（ａ、ｂ）＝（０．０００１、０．０２３）、（０．００２、０．００９）、（０．００７、０．００４）、および（０．０８５、０．０００７））を通過する曲線は、数式：ｂ＝ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］により表される。

[0065] 参考例１、実施例１、および実施例５の３つの点（すなわち、（ａ、ｂ）＝（０．０００３、０）、（０、０．０００３）および（０．０００２、０．０００１）を通過する直線は、数式：ｂ＝－ａ＋０．０００３により表される。

[0066] 図３の斜線部は、以下の３つの数式（ｌ）、（ｌｌ）、および（ｌｌｌ）

０≦ａ≦０．０００１、かつ－ａ＋０．０００３≦ｂ≦０．０２３、 （ｌ）

０．０００１≦ａ≦０．０００３、かつ－ａ＋０．０００３≦ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］ （ｌｌ）、および

０．０００３≦ａ≦０．０８５、かつ０≦ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（

$\ln(a))^2 - 1.03 \times \ln(a) - 9.51]$ （III）

により囲まれた領域である。

産業上の利用可能性

[0067] 本開示の熱電変換材料は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換装置に使用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 化学式$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$で表される組成を有する熱電変換材料。

前記熱電変換材料はBiF_3型の結晶構造を有し、

前記熱電変換材料はｐ型の極性を有し、かつ

以下の数式（Ｉ）～（ＩＩＩ）のいずれか１つが充足される。

０≦ａ≦０．０００１、かつ－ａ＋０．０００３≦ｂ≦０．０２３　（Ｉ）；

０．０００１≦ａ＜０．０００３、かつ－ａ＋０．０００３≦ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］　（ＩＩ）；または

０．０００３≦ａ≦０．０８５、かつ０＜ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］　（ＩＩ）

[請求項2] 請求項１に記載の熱電変換材料であって、

ａ＝０、かつ０．０００３≦ｂ≦０．０２３である。

[請求項3] 熱電変換材料を用いて電力を得る方法であって、

前記方法では、前記熱電変換材料に温度差を印加して電力を生じる工程を具備し、

前記熱電変換材料は、

化学式$Li_{3-a}Bi_{1-b}Si_b$により表される組成を有し、

BiF_3型の結晶構造を有し、

ｐ型の極性を有し、かつ

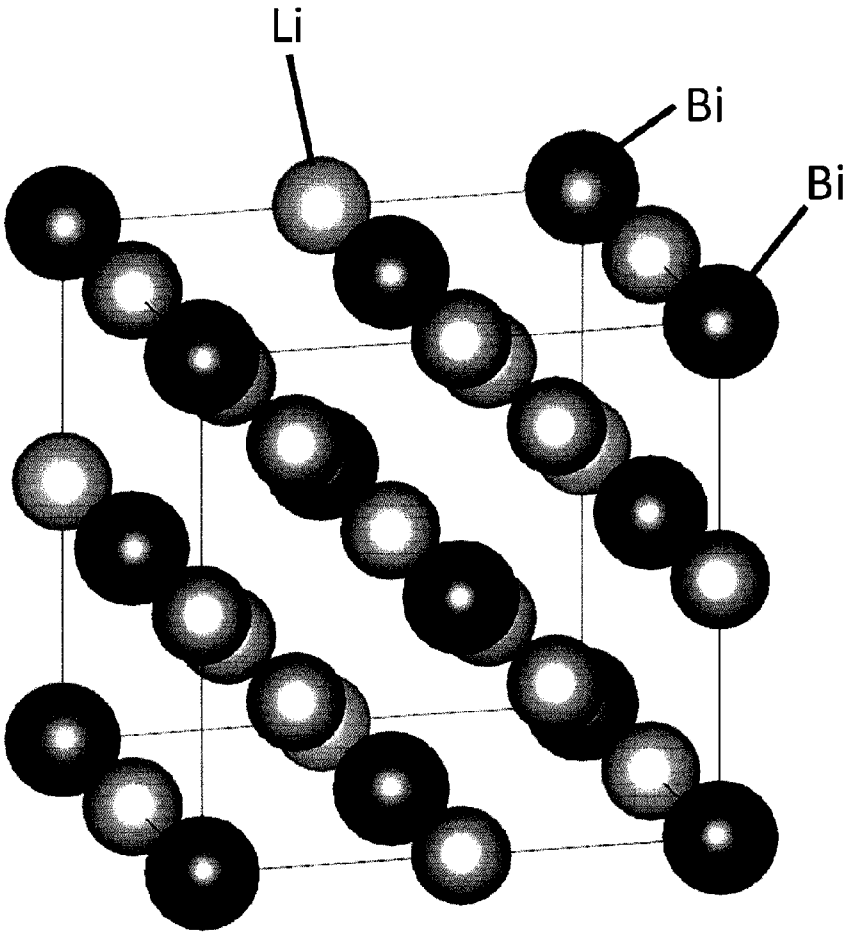
以下の数式（Ｉ）～（ＩＩＩ）のいずれか１つが充足される。

０≦ａ≦０．０００１、かつ－ａ＋０．０００３≦ｂ≦０．０２３　（Ｉ）；

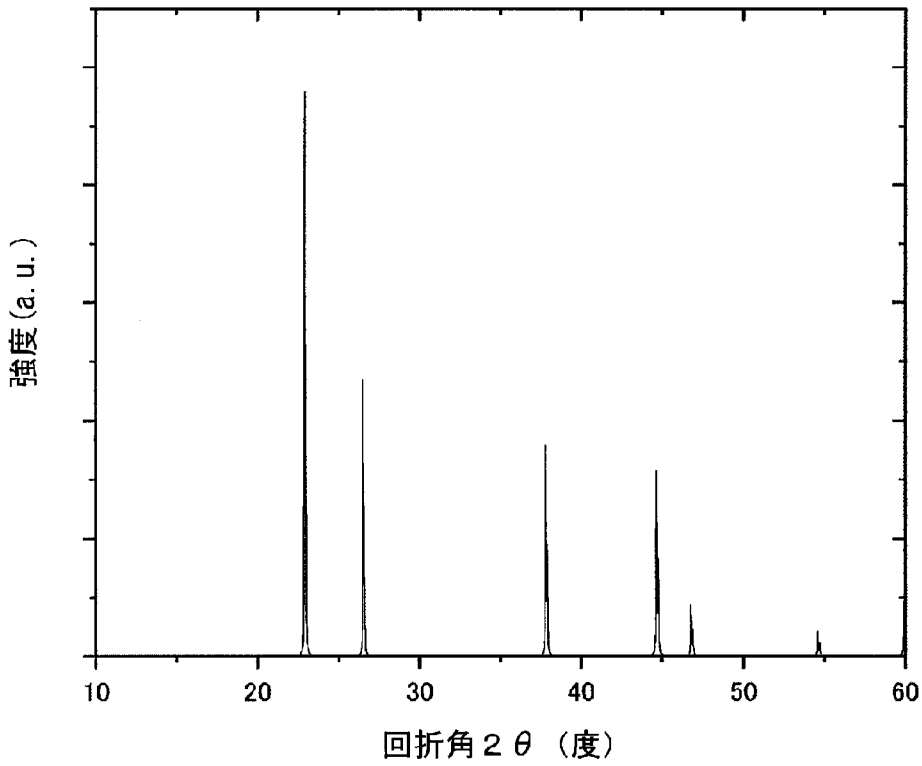
０．０００１≦ａ＜０．０００３、かつ－ａ＋０．０００３≦ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］　（ＩＩ）；または

０．０００３≦ａ≦０．０８５、かつ０＜ｂ≦ｅｘｐ［－０．０４６×（ｌｎ（ａ））^{2}－１．０３×ｌｎ（ａ）－９．５１］　（ＩＩ）

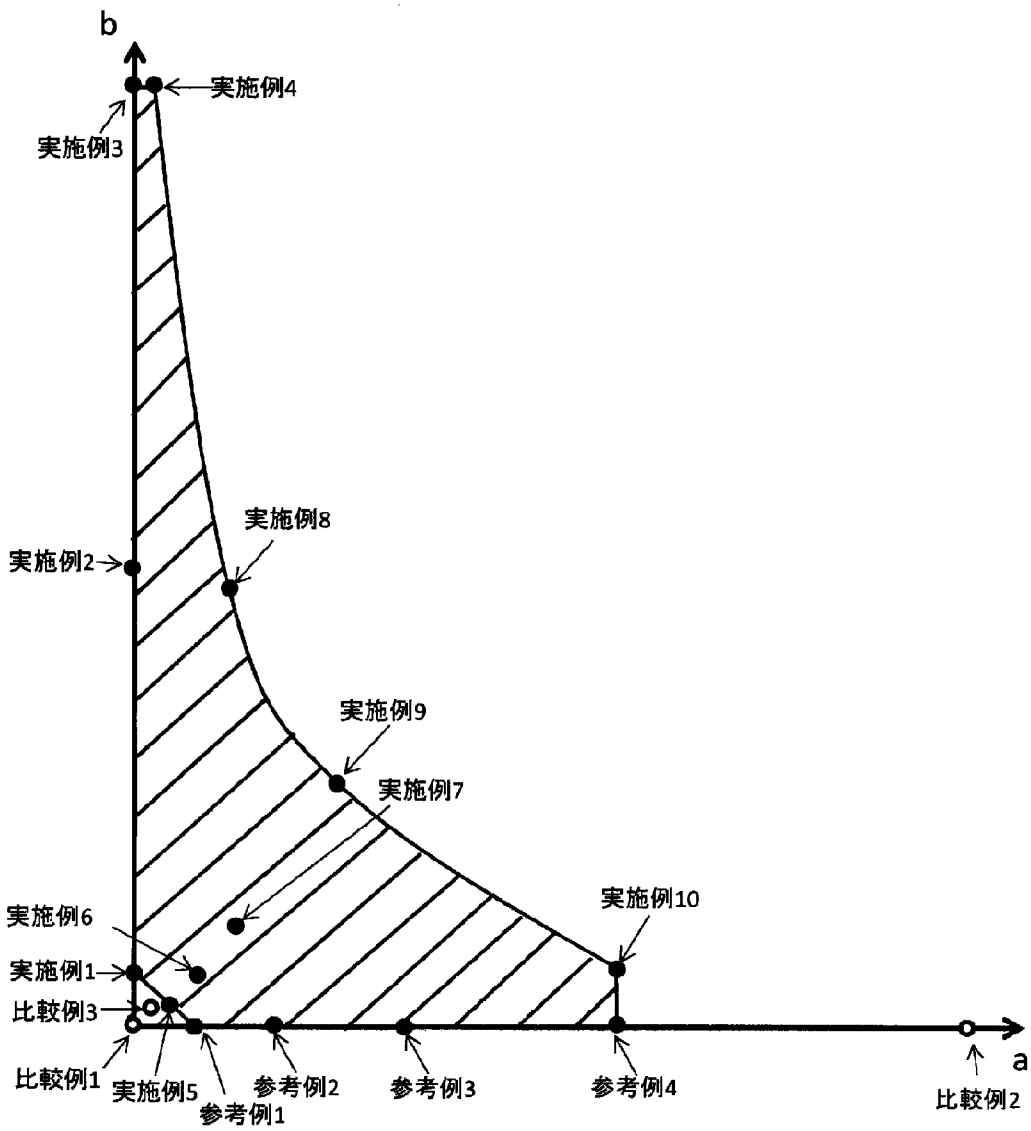
[図1]



[図2]



[図3]


b
実施例4
実施例3
実施例8
実施例2
実施例9
実施例7
実施例10
実施例6
実施例1
比較例3
比較例1
実施例5
参考例1
参考例2
参考例3
参考例4
a
比較例2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/015883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01L35/18(2006.01)i, C01B33/00(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H01L35/18, C01B33/00, H02N11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHOU, Gen-Tao et al., Microwave-assisted solid-state synthesis and characterization of intermetallic compounds of Li3Bi and Li3Sb, Journal of Materials Chemistry, 21 August 2003, vol. 13, no. 10, pp. 2607-2611, in particular, p. 2608	1-3
A	JP 2016-535392 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 10 November 2016, paragraph [0043] & US 2016/0156068 A1, paragraph [0042] & WO 2015/063588 A2 & EP 3063812 A2 & AU 2014343351 A1 & CN 105659415 A & KR 10-2016-0077063 A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03.07.2019	16.07.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１５８８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/18(2006.01)i, C01B33/00(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/18, C01B33/00, H02N11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	ZHOU, Gen-Tao et al., Microwave-assisted solid-state synthesis and characterization of intermetallic compounds of Li_3Bi and Li_3Sb, Journal of Materials Chemistry, 2003.08.21, Vol. 13, No. 10, p. 2607-2611, 特にp. 2608	1-3
A	JP 2016-535392 A (マサチューセッツ　インスティテュート　オブ　テクノロジー) 2016.11.10, 段落［0043］ & US 2016/0156068 A1, 段落［0042］	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０７．２０１９	１６．０７．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｆ　５８９４
田邊　顕人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	& WO 2015/063588 A2 & EP 3063812 A2 & AU 2014343351 A1 & CN 105659415 A & KR 10-2016-0077063 A	