

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5680090号  
(P5680090)

(45) 発行日 平成27年3月4日(2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 35/18 (2006.01)  
H01L 35/34 (2006.01)H01L 35/18  
H01L 35/34

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-532196 (P2012-532196)  
 (86) (22) 出願日 平成22年9月23日 (2010.9.23)  
 (65) 公表番号 特表2013-506312 (P2013-506312A)  
 (43) 公表日 平成25年2月21日 (2013.2.21)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2010/049906  
 (87) 國際公開番号 WO2011/038055  
 (87) 國際公開日 平成23年3月31日 (2011.3.31)  
 審査請求日 平成25年8月15日 (2013.8.15)  
 (31) 優先権主張番号 200910196619.3  
 (32) 優先日 平成21年9月28日 (2009.9.28)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 511112319  
 シャンハイ インスティテュート オブ  
 セラミクス チャイニーズ アカデミー  
 オブ サイエンシーズ  
 SHANGHAI INSTITUTE  
 OF CERAMICS, CHINESE  
 ACADEMY OF SCIENCE  
 ES  
 中華人民共和国 200050 シャンハ  
 イ ディンシー ロード ナンバー 12  
 95  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 G A S B 充填スクッテルダイト複合材料、およびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 ( I )

I<sub>y</sub> C<sub>0.4</sub> S<sub>b1.2</sub> ( I )

(式中、

I は、 Y<sub>b</sub>、 E<sub>u</sub>、 C<sub>e</sub>、 L<sub>a</sub>、 N<sub>d</sub>、 B<sub>a</sub> および S<sub>r</sub> の少なくとも 1 つを表し、  
0.05 < y < 1 )

の充填スクッテルダイトマトリックスと、

前記充填スクッテルダイトマトリックス内の G<sub>a</sub> S<sub>b</sub> 粒子と、  
を含んでなる複合材料であって、 0.05 ~ 5 モル% の G<sub>a</sub> S<sub>b</sub> 粒子を含んでなることを 特徴とする複合材料。 10

## 【請求項 2】

前記 G<sub>a</sub> S<sub>b</sub> 粒子が G<sub>a</sub> S<sub>b</sub> ナノ粒子であることを特徴とする、請求項 1 に記載の材料。

## 【請求項 3】

I が Y<sub>b</sub>、 E<sub>u</sub>、 C<sub>e</sub>、 L<sub>a</sub>、 N<sub>d</sub>、 B<sub>a</sub> および S<sub>r</sub> の少なくとも 1 つを表す、 I、 C<sub>o</sub>、 S<sub>b</sub> および G<sub>a</sub> の融解混合物を提供する工程と、

前記融解混合物を急冷して、固体バルク材料を形成する工程と、

前記固体バルク材料を焼きなましして、焼きなましされた固体バルク材料を提供する工程と、

前記焼きなましされた固体バルク材料を粉末へと形成する工程と、  
前記粉末を固化させて、前記複合材料を形成する工程と、  
を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項4】

式(I)

$I_y Co_4 Sb_{12}$  (I)

(式中、

Iは、Yb、Eu、Ce、La、Nd、BaおよびSrの少なくとも1つを表し、  
0.05  $y < 1$ )

の充填スクッテルダイトマトリックスを含んでなる材料の製造方法であって、

10

前記充填スクッテルダイトマトリックス内にGaSb粒子を形成して、0.05~5モル%のGaSb粒子を含んでなる、前記充填スクッテルダイトマトリックスと前記GaSb粒子との複合材料を提供する工程を含んでなることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、2009年9月28日出願の「Filled Skutterudite Based Composite Material and Process For Preparing Same」と題された中国特許出願第200919196619.3号に基づく優先権を主張する。

20

【技術分野】

【0002】

本発明は、熱電材料、特に、優れた熱電特性を有する充填スクッテルダイト(skutterudite)をベースとする複合材料、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

熱電変換技術は、熱エネルギーから電気エネルギーへの直接的な変換を達成する材料のゼーベック(Seebeck)効果を利用するか、または冷却のための材料のペルチエ(Peltier)効果を利用する技術である。部品の操作がいらないこと、信頼性が高いこと、寿命が長いこと、環境に優しいことなどを特徴とすることから、この技術は、余熱を使用する発電、航空宇宙用電源、医療用冷却、冷却用家電製品などの広範囲の種々の分野で使用され得る。熱電変換効率は、主に、材料の無次元性能指数ZTによって決定される( $ZT = S^2 T / \kappa$ 、式中、Sはゼーベック係数を表し、 $\kappa$ は電気伝導率を表し、 $\kappa$ は熱伝導率を表し、そしてTは絶対温度を表す)。材料のZT値が高いことは、熱電変換効率が高いことを意味する。

30

【0004】

p型熱電材料とn型熱電材料とを組み合わせて、熱電デバイスを形成する場合、デバイスの熱電変換効率は、低温端と高温端との間の温度差と、平均Z値に厳密に関連する。最大熱電変換効率は、以下の通りに概算され得る。

【数1】

40

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_l}{T_h} \frac{\left(1 + Z\bar{T}\right)^{1/2} - 1}{\left(1 + Z\bar{T}\right)^{1/2} - \frac{T_l}{T_h}}$$

【0005】

式中、

$$\bar{T} = \frac{(T_h + T_l)}{2}$$

50

## 【0006】

は平均温度であり、 $Z = S^2 /$  は、低温端から高温端までの全温度範囲  $T_1 - T_h$  における p 型半導体および n 型半導体の平均 Z 値を表す。したがって、効率の向上に関して、全温度範囲にわたって、より高い ZT 値を有する材料が望ましい。

## 【0007】

充填スクッテルダイトは、その優れた電気伝達特性と比較的低い熱伝導率のため、高温 (500 ~ 800 K) への媒体での使用に理想的な熱電変換材料であると考えられている。そのような材料の結晶格子熱伝導率は、二十面体カゴ構造に充填された小半径原子によって減少し得る。この構造においては、小半径原子が、リン族の周辺原子と弱い結合を形成することができ、それによって、外乱効果が生じ、そしてフォノンが効果的に散乱される。したがって、充填された原子の種類および量は、典型的に、材料の熱電特性を最適化するために変更される。しかしながら、結晶格子熱伝導率の減少は、一般に、キャリア濃度の実質的な増加を伴って、材料のゼーベック係数の低下を導く。したがって、充填された原子の種類および量を単に変更することのみによって、充填スクッテルダイトの熱電特性をさら改善することは困難である。

10

## 【0008】

第 2 相は、一般に、材料の結晶格子熱伝導率の最大減少が達成できるように、フォノンの散乱中心として熱電マトリックス中に導入される。一般に、第 2 相は、第 2 相ナノ粒子である。フォノンが比較的広い度数分布を特徴とするため、異なる径の第 2 相粒子が相当する波の種々のフォノンを効果的に散乱し得る。粒径 50 ~ 300 nm の粒子は、一般に、キャリアの伝達特性に実質的な影響を及ぼさないと考えられている。しかしながら、第 2 相粒子が 10 ~ 20 nm の径まで微細化されている場合、低エネルギーの電子が濾去されるまで第 2 ナノ相がキャリアを散乱させ得る。低エネルギーの電子は、材料のゼーベック係数への関与が比較的低く、それらを激しく散乱させた後は、ゼーベック係数の有意な増加を導くことができる。他方、全体の熱伝導率は変化しないか、またはわずかに減少する。その結果、材料の ZT 値は増加する。ナノ粒子による低エネルギー電子の濾過については図 1 に概略的に示す。

20

## 【0009】

フォノンおよび電子の散乱において、理想的な効果を達成するために、第 2 相粒子を充填スクッテルダイトマトリックス材料に均一に導入することができる。第 2 ナノ相は、一般に、以下のプロセスの 1 つによって導入される。

30

## 【0010】

(1) 機械的混合。カツヤマらは、 $\text{CoSb}_3$  複合材料よりも良好な特性を有する  $\text{CoSb}_3 / \text{FeSb}_2$  および  $\text{CoSb}_3 / \text{NiSb}$  複合材料を製造するために、ボールミーリングを使用した (非特許文献 1、非特許文献 2)。このプロセスには単純であるという長所があるが、その中にドーピングされた第 2 ナノ相は、一般に、いくぶん大きい径を特徴としており、ナノスケールでの均一分布を達成することが困難である。したがって、第 2 ナノ相のフォノンの散乱への寄与は制限された。

## 【0011】

(2) 热電マトリックス成分の酸化。クサカベらによると、マトリックスの熱伝導率を低下させ、ゼーベック係数を増加させる酸化によって、 $\text{CoSb}_3$  粉末の粒子表面上に酸化物薄層が得られた (1999 年 7 月 27 日出願の特許文献 1)。しかしながら、実際には、熱電マトリックスの酸化を正確に制御するために、温度、酸素分圧などのプロセスパラメーターを調節することは非常に困難である。言い換えると、その電気特性を犠牲にすることなく、マトリックスの粒状表面上に酸化物層を形成するために適切なプロセス条件を選択することは容易でない。

40

## 【0012】

(3) 現場沈殿による第 2 ナノ相、例えば、 $\text{Sb}$  の形成 (非特許文献 3)。このプロセスはマトリックス中のナノスケール  $\text{Sb}$  の均一分散を促進することができるが、 $\text{Sb}$  は、その低い融点 (約 631) および高い蒸気圧 (0.01 kPa) のために使用中に蒸発

50

する傾向がある。さらに、金属相として、Sbは、材料に最適な熱電特性を与えるために適切な濃度よりも非常に高いキャリア濃度を複合材料にもたらすため、複合材料の電気伝達特性が低下する。現場プロセスは、マトリックス中ナノ粒子の均一な分散を促進することができるにもかかわらず、今のところ、現場で安定な第2ナノ相を形成するために適切な成分、ならびに適切なプロセスを発見することが困難である。

## 【0013】

Johnsonら(特許文献2)によると、超結晶格子の準安定構造を有するスクッテルダイト材料の熱電特性は改善され得る。しかしながら、この典型的な薄板状構造は、一般に、三次元構造化材料ではなく、二次元構造化材料(例えば、薄膜)で得ることができる。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0014】

【特許文献1】米国特許第5,929,351号明細書

【特許文献2】米国特許第5,994,639号明細書

## 【非特許文献】

## 【0015】

【非特許文献1】J. Appl. Phys., 88, 3484, 2000

【非特許文献2】J. Appl. Phys., 93, 2758, 2003

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 92, 202114, 2008

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0016】

上記を考慮して、当該技術において、優れた熱電特性を与える、安定な第2相粒子を有するナノスケール充填スクッテルダイト複合材料、およびその製造方法に対するニーズがある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

第1の実施形態は、優れた熱電特性を与える、安定な第2相粒子を有するナノスケール充填スクッテルダイト複合材料に関する。

30

## 【0018】

さらなる実施形態は、優れた熱電特性を与える、安定な第2相粒子を有するナノスケール充填スクッテルダイト複合材料の製造方法に関する。

## 【0019】

さらなる実施形態は、熱電材料のZT値を増加させる方法に関する。

## 【0020】

なおさらなる実施形態は、充填スクッテルダイトマトリックスを含んでなる材料の製造方法に関する。

## 【0021】

開示された複合材料は、式(I)

40

$I_y Co_4 Sb_{12}$  (I)

(式中、Iは、Yb、Eu、Ce、La、Nd、BaおよびSrの少なくとも1つを表し、0.05 < y < 1)の充填スクッテルダイトマトリックスと；前記充填スクッテルダイトマトリックス内にGaaSb粒子とを含んでなり、この複合材料は、0.05~5モル%のGaaSb粒子を含んでなる。

## 【0022】

一実施形態において、yは、0.1~0.5の値を有する。

## 【0023】

一実施形態において、GaaSb粒子は、GaaSbナノ粒子である。

## 【0024】

50

一実施形態において、G a S b 粒子は、2 nm ~ 50 nmの平均粒度を有するG a S b ナノ粒子である。

【0025】

一実施形態において、G a S b 粒子は、5 nm ~ 30 nmの平均粒度を有するG a S b ナノ粒子である。

【0026】

一実施形態において、G a S b ナノ粒子は、充填スクッテルダイトマトリックス中で現場沈殿して、第2相G a S b ナノ粒子を形成する。

【0027】

一実施形態において、G a S b 粒子は充填スクッテルダイトマトリックスの結晶性塊で粒内分布するか、または充填スクッテルダイトマトリックスの結晶境界で粒間分布するか、あるいは両方である。

【0028】

一実施形態において、IはY bである。

【0029】

一実施形態において、IはCe、Baまたはそれらの組み合わせである。

【0030】

一実施形態において、複合材料は、0.1 ~ 2.0モル%のG a S b 粒子を含んでなる。

【0031】

一実施形態において、複合材料は、1.0 ~ 2.0モル%のG a S b 粒子を含んでなる。

【0032】

複合材料の製造方法は、IがY b、Eu、Ce、La、Nd、BaおよびSrの少なくとも1つを表す、I、Co、SbおよびGaの融解混合物を提供する工程と、融解混合物を急冷して、固体バルク材料を形成する工程と、固体バルク材料を焼きなましして、焼きなましされた固体バルク材料を形成する工程と、焼きなましされた固体バルク材料を粉末へと形成する工程と、粉末を固化させて、前記複合材料を形成する工程とを含んでなる。

【0033】

一実施形態において、融解混合物は融解しており、1000 ~ 1200 の融解温度で混合される。

【0034】

一実施形態において、急冷の間、空気、水、食塩水、油または液体窒素から選択される急冷媒体を使用する。

【0035】

一実施形態において、50 ~ 10<sup>6</sup> /秒の冷却速度の急冷の間、融解紡糸技術を使用する。

【0036】

一実施形態において、400 ~ 850 の焼きなまし温度で焼きなましを実行する。

【0037】

一実施形態において、焼きなましされた固体バルク材料を粉末へと粉碎する。

【0038】

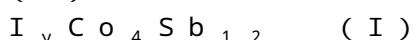
一実施形態において、粉末を加圧焼結によって焼結して、複合材料を形成する。

【0039】

一実施形態において、粉末を加圧焼結または放電プラズマ焼結によって焼結して、複合材料を形成する。

【0040】

式(I)



(式中、Iは、Y b、Eu、Ce、La、Nd、BaおよびSrの少なくとも1つを表し

10

20

30

40

50

、 $0.05 \leq y < 1$  の充填スクッテルダイトマトリックスを含んでなる熱電材料の ZT 値を増加させる方法も開示されており、この方法は、充填スクッテルダイトマトリックス内に GaSb 粒子を形成して、スクッテルダイトマトリックスと、 $0.05 \sim 5$  モル% の含有量を有する GaSb 粒子との複合材料を与える工程を含んでなる。

【0041】

一実施形態において、複合材料は、 $0.1 \sim 2.0$  モル% の GaSb 粒子を含んでなる。

【0042】

一実施形態において、複合材料は、 $1.0 \sim 2.0$  モル% の GaSb 粒子を含んでなる。

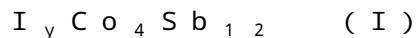
10

【0043】

一実施形態において、充填された原子 I の比率は、 $0.1 \leq y \leq 0.5$  である。

【0044】

また式 (I)



(式中、I は、Yb、Eu、Ce、La、Nd、Ba および Sr の少なくとも 1 つを表し、 $0.05 \leq y < 1$  の充填スクッテルダイトマトリックスを含んでなる材料の製造方法を提供することも開示されており、この方法は、充填スクッテルダイトマトリックス中に GaSb 粒子を形成して、スクッテルダイトマトリックスと、 $0.05 \sim 5$  モル% の含有量を有する GaSb 粒子との複合材料を与える工程を含んでなる。

20

【0045】

一実施形態において、複合材料は、 $0.1 \sim 2.0$  モル% の GaSb 粒子を含んでなる。

【0046】

一実施形態において、複合材料は、 $1.0 \sim 2.0$  モル% の GaSb 粒子を含んでなる。

【0047】

一実施形態において、充填された原子 I の比率は、 $0.1 \leq y \leq 0.5$  である。

【図面の簡単な説明】

【0048】

30

【図1】ナノ粒子による低エネルギー電子の濾過を示す概略図である。

【図2】GaSb の相マップを示す。

【図3】充填スクッテルダイトをベースとするナノスケール GaSb の熱電複合材料の製造のプロセスフローチャートを示す。

【図4】実施例1に従って製造された  $Yb_{0.26} Co_4 Sb_{12}$  粉末 (a) および  $Yb_{0.26} Co_4 Sb_{12} / 1.2$  モル% GaSb 複合材料粉末 (b) の XRD パターンを示す。ここでは、GaSb の回折ピーク (111) および (220) を観察することができる。

【図5】実施例1に従って製造された  $Yb_{0.26} Co_4 Sb_{12} / 1.2$  モル% GaSb 材料の断面の FESEM (電界放射型走査電子顕微鏡) 画像を示す。粒径  $10 \sim 20$  nm の GaSb 粒子がマトリックス中に分散している。

40

【図6】温度の関数として、実施例1に従って製造された  $Yb_{0.26} Co_4 Sb_{12} / 1.2$  モル% GaSb 热電複合材料の電気伝導度を示す。図中、 $\sigma$  で表される電気伝導度は、GaSb 粒子による低エネルギー電子の散乱により、ある程度まで減少する。

【図7】温度の関数として、実施例1に従って製造された  $Yb_{0.26} Co_4 Sb_{12} / 1.2$  モル% GaSb 热電複合材料のゼーベック係数を示す。図中、 $S$  で表されるゼーベック係数は、マトリックス内の GaSb 粒子による低エネルギー電子の有効な濾過のため増加し、電子の状態密度が増加する。

【図8】温度の関数として、実施例1に従って製造された  $Yb_{0.26} Co_4 Sb_{12} / 1.2$  モル% GaSb 热電複合材料の力率を示す。図中、 $P_F$  で表される複合材料の力率

50

(S<sup>2</sup>)は、ゼーベック係数の比較的大きな増加により、全温度帯で増加する。

【図9】温度の関数として、実施例1に従って製造されたYb<sub>0.26</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/1.2モル%GaSb熱電複合材料の全体的な熱伝導率を示す。図中、で表される複合材料の全体的な熱伝導率は、電子熱伝導率の減少により、減少する。

【図10】温度の関数として、実施例1に従って製造されたYb<sub>0.26</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/1.2モル%GaSb熱電複合材料のZT値を示す。材料のZT値は、GaSbナノ粒子の導入のため、全温度帯で実質的に増加する。

【発明を実施するための形態】

【0049】

現場配合法を使用する製造方法を変更することによって得られ、そしてGaSb相マップ(図2を参照のこと)に従って、完全に非混和性であるGaSbおよびSbの共結晶化を利用する、優れた特性を有する熱電変換材料が開示される。 10

【0050】

現場配合法を使用して、そしてGaSb相マップ(図2を参照のこと)に従って、完全に非混和性であるGaSbおよびSbの共結晶化を利用して、優れた特性を有し、値が増加した熱電変換材料が得られる。一実施形態において、マトリックスを高温で融解した後、冷却間に、径が2~50nm、好ましくは5~30nmである第2相GaSbがマトリックスに容易に生じる熱電複合材料が得られる。優れた特性を有する熱電変換材料は、放電プラズマ焼結(SPS)またはホットプレス焼結(hot pressed sintering)によっても得ることもできる。複合材料は、内部のGaSbナノ粒子(特に、現場で生じ、5~30nmの径を有するGaSbナノ粒子)を特徴とし、そしてフォノンおよび低エネルギー電子を同時に散乱させ、全温度帯で材料の熱電特性を向上させることができる。 20

【0051】

本明細書に使用される場合、「配合材料」は、一般に、例えば、当該技術で既知のいずれかの従来のプロセスを使用して、化学量論的に計量される。

【0052】

本明細書に使用される場合、「パッケージ」とは、一般に、所望の通り、金属材料の真空密封を指す。例えば、活性金属材料は、材料が材料自体とのみ反応するように、材料に湿気および酸素のない真空環境を保証する当該技術で既知のいずれかの従来のプロセスを使用して、石英ガラス管などのデバイス中で真空密封されてもよく、その後、溶解および焼きなましされる。 30

【0053】

本明細書に使用される場合、「融解」は、その成分の最も低い共融点よりも高い温度まで、出発材料を加熱することを指す。具体的には、融解温度は1000~1200であってもよい。一般に、出発材料がその成分の最も低い共融点よりも高い温度まで加熱された後、その構成要素は、高い均質性を有する液体混合相を形成する。

【0054】

本明細書に使用される場合、「急冷」は、一般に、空気、水、飽和食塩水、油または液体窒素から選択される急冷媒体中での、あるいはいずれの急冷媒体も用いない急冷プロセスを指す。急冷の冷却速度は、50~10<sup>6</sup>/秒であってもよい。具体的な急冷プロセスとしては、融解紡糸などが含まれる。しかしながら、高温融解物を低温に迅速に冷却することができ、そして均一に分布した低温固体の構成要素を、可能な限り高温での状態に近い状態に保持することができる限り、急冷プロセスについて特定の制限はない。具体的には、本発明の急冷プロセスは、高温の種を、比較的高い冷却速度で、炉中冷却以外の非従来的な冷却方法で、室温またはそれより低い温度まで冷却し得る当該技術で既知の様々なプロセスを含んでなる。 40

【0055】

本明細書に使用される場合、「焼きなまし」は限定されないが、400~850の焼きなまし温度および1~300時間の焼きなまし時間を伴う。プロックがある温度まで加熱された後に、長期間プロックの温度を保持して、次いで、室温までゆっくり冷却するこ 50

とができる限り、焼きなましプロセスについて特定の制限はない。実施形態に従って、ナノスケール複合材料が形成される焼きなましプロセスにおいて、固相反応が生じる。

【0056】

本明細書に使用される場合、「固化」または「焼結」は、加圧焼結を含んでなる。具体的には、「加圧焼結」は、放電プラズマ焼結(SPS)およびホットプレス焼結を含んでなる。加圧焼結プロセスの一例において、焼結温度は500～650であり、保持時間は5～120分であり、そして圧力は10～100MPaである。

【0057】

本明細書に使用される場合、「放電プラズマ焼結」(SPS)は、温度を迅速に上昇させて、短時間保持することができる、当該技術の従来の加圧焼結プロセスである。具体的には、加熱速度は、一般に、50～100／分であり、そして保持時間は、3～15分である。

10

【0058】

本明細書に使用される場合、「ホットプレス焼結」は、温度をゆっくり上昇させて、長時間保持することができる、当該技術の従来の加圧焼結プロセスである。具体的には、加熱速度は、一般に、5～15／分であり、そして保持時間は、30～120分である。

【0059】

以下の記載に、様々な実施形態を詳述する。

【0060】

充填スクッテルダイトマトリックス

20

本発明の充填スクッテルダイトマトリックスは、式(I)：

$$I_y C_0_4 S b_{1_2} \quad (I)$$

(式中、

Iは、Yb、Eu、Ce、La、Nd、BaおよびSrの少なくとも1つを表し、

0.05  $y < 1$ 、好ましくは、0.1  $y < 0.5$ )

として示される。

【0061】

実施形態において、Iは、Ybであるか、あるいは、Iは、Ce、Baまたはそれらの組み合わせである。

【0062】

30

一実施形態において、本開示の複合材料のマトリックスとしてのn型充填スクッテルダイトは、以下の特徴を有するエネルギー帯構造を有する。

【0063】

(1) 重複にドーピングした半導体であり、そのフェルミ準位は伝導帯に入る。

【0064】

(2) 充填された原子の量および原子価状態が変化すると、伝導帯のフェルミ準位の位置は変化する。

【0065】

n型充填スクッテルダイトマトリックスのエネルギー帯構造の特徴によって、電子が複合材料全体において絶対支配的キャリアであると断定される。いくつかのp型半導体ナノ粒子がn型充填スクッテルダイトマトリックスに分散された場合、マトリックスの電子伝達状態は変化する。それらの真空エネルギー準位が参照系とされる場合、p型半導体のフェルミ準位はその伝導帯底部に近いため、p型半導体の伝導帯底部は、充填スクッテルダイトのフェルミ準位に近く、そのため、2つの材料の間の界面で均衡のとれた電子エネルギー帯構造が発達した後、高さがp型半導体の禁制帯幅に等しいポテンシャル障壁が形成される。充填スクッテルダイトマトリックスの電子は、伝達の間、ポテンシャル障壁を横断しなければならず、その後、充填スクッテルダイトの伝導帯からp型半導体の伝導帯に移動することができる。したがって、低エネルギーの電子は濾去される。ポテンシャル障壁を横断する高エネルギーの電子は、ゼーベック係数により関与するため、複合材料のゼーベック係数は、実質的に増加する。

40

50

## 【0066】

## G a S b 粒子

複合材料は、0.05～5モル%、好ましくは、0.1～2.0モル%、より好ましくは、1.0～2.0モル%のG a S b 粒子を含んでなる。

## 【0067】

G a S b 粒子は、G a S b ナノ粒子であることができる。

## 【0068】

G a S b 粒子の平均粒度は、2～50nm、例えば、5nm～30nmの範囲にあることができる。

## 【0069】

G a S b 粒子は充填スクッテルダイトマトリックスの結晶性塊で粒内分布するか、または充填スクッテルダイトマトリックスの結晶境界で粒間分布するか、あるいは両方である。

## 【0070】

一実施形態において、材料中のG a S b ナノ粒子は、充填スクッテルダイトマトリックス中で現場沈殿して、第2相G a S b ナノ粒子を形成する。

## 【0071】

本開示に従って、複合材料の充填スクッテルダイトマトリックス中に分散するp型半導体は、G a S b 粒子から構成され、G a S b は約0.7eVの禁制帯幅を有するp型半導体である。G a S b と充填スクッテルダイトとの間の界面には、約0.7eVの高さを有するポテンシャル障壁が形成され得る。したがって、充填スクッテルダイトマトリックス中の低エネルギー電子は、伝達の間、ポテンシャル障壁によって濾去され、したがって、材料の熱電特性は実質的に改善される。

## 【0072】

G a S b 粒子には、限定されないが、変性の目的でいずれかのプロセスによって製造されるか、または形成されるいずれものG a S b 固溶体が含まれる。

## 【0073】

## 複合材料およびそれらの製造方法

複合材料の製造方法は、Iが、Y b、E u、C e、L a、N d、B a およびS r から選択される少なくとも1つである、I、C o、S b およびG a を化学量論的に計量し、パッケージする工程と、Iが、Y b、E u、C e、L a、N d、B a およびS r から選択される少なくとも1つである、I、C o、S b およびG a の融解混合物を形成する工程と、融解混合物を急冷して、固体バルク材料を形成する工程と、固体バルク材料を焼きなましして、焼きなましされた固体バルク材料を得る工程と、焼きなましされた固体バルク材料を粉末へと形成する工程と、この粉末を固化して、複合材料を形成する工程とを含む。

## 【0074】

融解混合物は、1000～1200 の溶融温度を有することができる。

## 【0075】

急冷媒体は、空気、水、食塩水、油から選択することができ、または液体窒素を急冷に使用する。あるいは、融解紡糸技術などを含む他の急冷プロセスが使用される。

## 【0076】

焼きなましに関して、400～850 の焼きなまし温度を使用することができる。

## 【0077】

一実施形態において、焼きなましされた固体バルク材料は粉末に粉碎される。

## 【0078】

さらなる実施形態において、粉末を加圧焼結によって焼結して、複合材料を形成する。例えば、粉末をホットプレス焼結技術または放電プラズマ焼結によって焼結して、複合材料を形成することができる。

## 【0079】

融解の前に、I、C o、S b およびG a の混合物を、一般に、当該技術で既知の従来法

10

20

30

40

50

で、配合およびパッケージしてもよい。

【0080】

配合工程の一例において、高度に純粋なアルゴンから構成され、酸素および湿気の含有量が厳密に制御された、すなわち、 $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $CH_2O < 5 \text{ ppm}$ である不活性雰囲気で充填されたグローブボックス内で、単一物質の形態の高度に純粋な金属またはこれらの金属の化合物を化学量論的に計量する。

【0081】

パッケージ工程において、計量された出発材料を、高温不活性層が内部に位置する石英管中に配置し、そして出発材料が充填されたグローブボックスを真空化した後、アルゴンプラズマ火炎を使用してパッケージした。高温不活性層は、出発材料と石英管との間の反応を防ぐためのカーボンフィルム層、グラファイトるつぼまたはタンタルるつぼの1つから選択される。パッケージの間、石英管の気体圧力は、その後の焼きなまし反応に望ましいように、 $0.1 \sim 40000 \text{ Pa}$ の範囲で制御される。

10

【0082】

パッケージされた石英管を、融解炉中、 $0.5 \sim 3$  /分の速度で、 $1000 \sim 1200$ までゆっくり加熱する。次いで、出発材料を $1 \sim 48$ 時間、融解状態に保持し、完全で均等な混合を達成する。その後、石英管を、空気、水、飽和食塩水、油または液体窒素の1つから選択される急冷媒体で急冷する。

20

【0083】

急冷された石英管を、 $1 \sim 300$ 時間、 $400 \sim 850$ の炉で焼きなましすることができる。

【0084】

焼きなまし後に得られたブロックを粉末に粉碎し、次いで、 $5 \sim 120$ 分間、 $500 \sim 650$ および $10 \sim 100 \text{ MPa}$ で、ホットプレス焼結または放電プラズマ焼結によって加圧焼結することができる。

【0085】

充填スクッテルダイト熱電マトリックス中、現場で生じた第2ナノ相 $GaSb$ は、 $5 \sim 30 \text{ nm}$ の径の結晶性塊の形態で分布するか、あるいは充填スクッテルダイトマトリックスの結晶性塊で粒内分布するか、または充填スクッテルダイトマトリックスの結晶境界で粒間分布するか、あるいは両方である。

30

【0086】

技術的効果

熱電複合材料は、ゼーベック係数の実質的増加、全体的な熱伝導率の減少、したがって、全温度帯において $10 \sim 30\%$ まで増加し得る $ZT$ 値の実質的増加を示す。

【0087】

$GaSb$ ナノ粒子の存在しないマトリックス材料と比較すると、熱電複合材料の理論的な熱電変換効率は、 $14.8\% \sim 16.1\%$ 増加し得る。

【0088】

一実施形態において、粒径が $5 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲で制御され得る。

【0089】

40

一実施形態において、調整において不純物が生じないことが確実にされ得る。

【0090】

以下の具体的な実施例を参照して、本発明をより詳細に説明する。これらの実施例が、本発明の範囲を限定することなく、本発明を例示する目的のみのために提供されることは理解されるべきである。一般に、以下の実施例において、具体的な条件が実験に与えられない場合は、従来の条件、例えば、プロセスマニュアルで記載される条件、または製造業者によって提案される条件に従う。特に明記しない限り、全ての比率と百分率は、モル比（または原子比）に基づく。

【0091】

他に定義されるか、明示されない限り、本明細書に使用される全ての専門的および科学

50

的な用語は、当業者に知られている意味を有する。加えて、本明細書に引用されるものと類似または同等のいずれのプロセスまたは材料も本発明で使用してもよい。

【0092】

熱電特性の測定方法は、G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Springer, 2001" (Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Development, G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Springer, 2001) に従って実行してもよい。

【実施例】

【0093】

実施例1

グローブボックス中、高度に純粋なYb、Co、Sb、Gaブロックを、それぞれ、0.26:4:12:0および0.26:4:12.2:0.2のモル比で配合した。それらの出発材料を、内壁がカーボンフィルムで蒸着された石英管中で密封し、そしてグローブボックスを真空化しながら、アルゴンプラズマ火炎を使用してパッケージした。パッケージされた石英管を2/分の加熱速度で1100まで加熱し、次いで、20時間、この温度に保持した。その後、石英管を飽和食塩水中で急冷した。急冷された結晶棒を石英管と一緒に240時間、730で焼きなましし、それら、 $Yb_{0.26}Co_4Sb_{1.2}$ および $Yb_{0.26}Co_4Sb_{1.2}/1.2$ モル%GaSbを含むブロックを得た。粉末に粉碎した後、ブロックを5分間、600および50MPaで放電プラズマ焼結した。得られた材料の相分析、微細構造および熱電特性を図4~9に示した。

【0094】

実施例2

グローブボックス中、高度に純粋なYb、Co、Sb、Gaブロックを、0.26:4:12.3:0.3のモル比で配合した。出発材料を、内部にタンタル箔のつぼが配置された石英管中で密封し、そしてグローブボックスを真空化しながら、アルゴンプラズマ火炎を使用してパッケージした。パッケージされた石英管を3/分の加熱速度で1200まで加熱し、次いで、10時間、この温度に保持した。その後、石英管を飽和食塩水中で急冷した。急冷された結晶棒を石英管と一緒に300時間、750で焼きなましし、 $Yb_{0.26}Co_4Sb_{1.2}/1.8$ モル%GaSbを含むブロックを得た。粉末に粉碎した後、ブロックを10分間、600および60MPaで放電プラズマ焼結した。得られた熱電複合材料の最大ZT値は、1.35(850K)であった。

【0095】

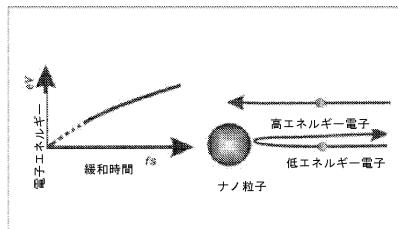
実施例3

グローブボックス中、高度に純粋なCe、Ba、Co、SbブロックおよびGaSb粉末を、0.08:0.12:4:12:0.05のモル比で配合した。出発材料を、内部にグラファイトのつぼが配置された石英管中で密封し、そしてグローブボックスを真空化しながら、アルゴンプラズマ火炎を使用してパッケージした。パッケージされた石英管を0.5/分の加熱速度で1150まで加熱し、次いで、48時間、この温度に保持した。その後、石英管を油浴中で急冷した。急冷された結晶棒を石英管と一緒に200時間、760で焼きなましし、 $Ce_{0.08}Ba_{0.12}Co_4Sb_{1.2}/0.3$ モル%GaSbを含むブロックを得た。粉末に粉碎した後、ブロックを30分間、580および30MPaでホットプレス焼結した。得られた熱電複合材料の最大ZT値は、1.41(800K)であった。

【0096】

本開示において言及される全ての参考文献は、それらがそれぞれ独立して参照によって本明細書に組み込まれるように、参照によって本明細書に組み込まれる。加えて、上記で教示された内容を読んだ当業者は、本発明に様々な変更または修正を行うことができるこことを認識するであろう。これらの同等物は、添付の本願の請求項によって定義される範囲に含まれることが意図される。

【図1】

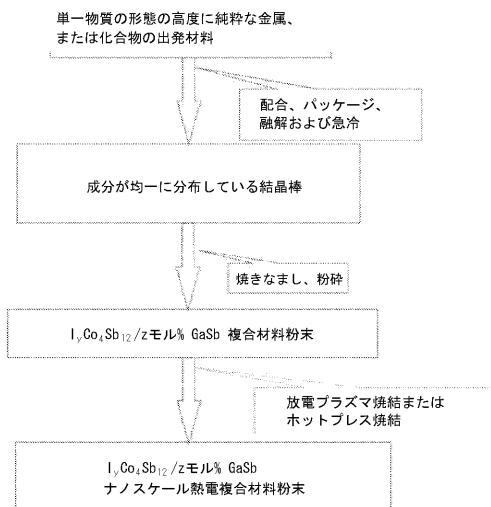


【図2】

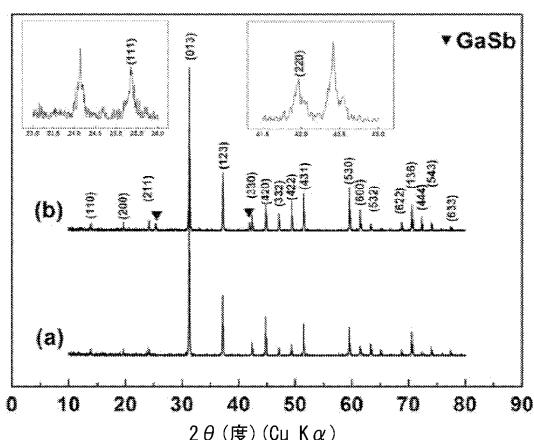
## MISSING UPON FILING

Fig. 2

【図3】



【図4】



【図5】

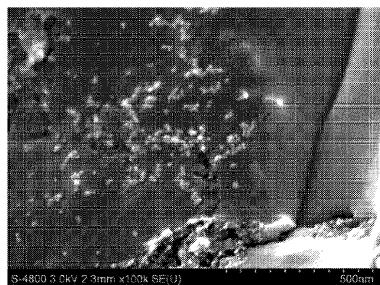
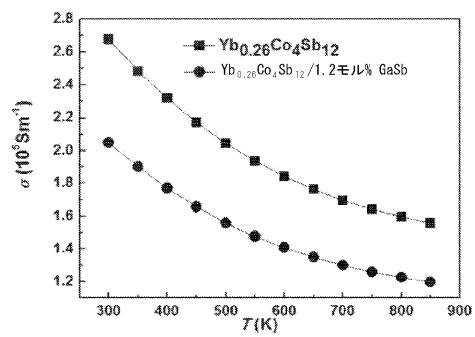
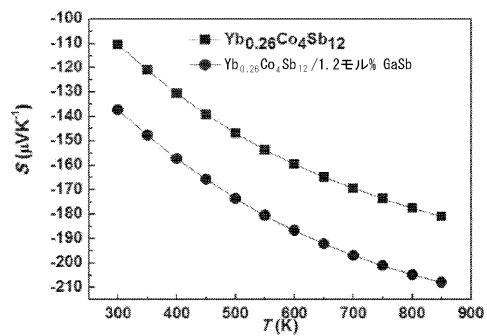


Fig. 5

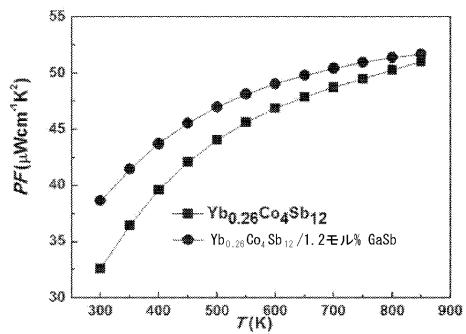
【図6】



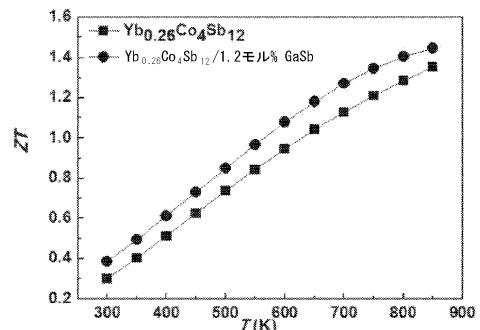
【図7】



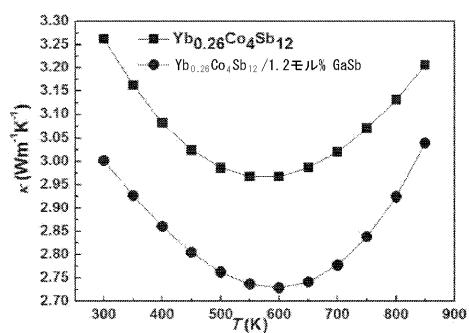
【図8】



【図10】



【図9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 チェン , リードン

中華人民共和国 200336 シャンハイ ティエンシャン ロード レーン 177 ナンバ  
- 32 ルーム 302

(72)発明者 チェン , シーホン

中華人民共和国 200051 チャンニン ディストリクト ファンユイ ロード 222 5  
0 - 5 - 202

(72)発明者 ハア , リン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14845 ホースヘッズ バリントン ロード 26

(72)発明者 ホアン , シアンヤン

中華人民共和国 200439 ヤンプウ ディストリクト シャンハイ サンメン ロード 3  
18 - 26 - 302

(72)発明者 シォン , チェン

中華人民共和国 200050 チャンニン ディストリクト アンホア ロード 390

(72)発明者 デヤン , ウエンチン

中華人民共和国 200336 シャンハイ ティエンシャン ロード レーン 202 ナンバ  
- 1 ルーム 102

審査官 安田 雅彦

(56)参考文献 米国特許第05994639(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01L 35/14 - 34