

(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
2025年3月6日(06.03.2025)



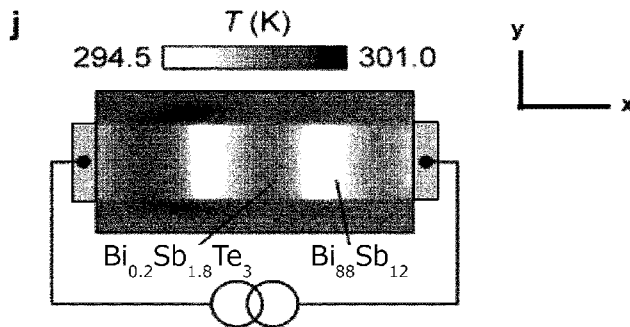
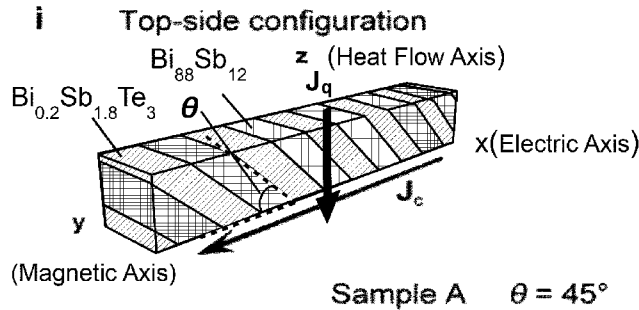
(10) 国際公開番号

WO 2025/047008 A1

- (51) 国際特許分類:
H10N 15/00 (2023.01) *F25B 21/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018450
- (22) 国際出願日: 2024年5月20日(20.05.2024)
- (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 2023-137280 2023年8月25日(25.08.2023) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 内田 健一 (UCHIDA Kenichi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 平井 孝昌 (HIRAI Takamasa); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). セペリ アミン ホセイン (SEPEHRI AMIN Hossein); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 追川 康之 (OIKAWA Yasuyuki); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(54) Title: HYBRID HORIZONTAL THERMOELECTRIC TEMPERATURE MODULATION ELEMENT AND TEMPERATURE MODULATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: ハイブリッド横型熱電温度変調素子およびこれを用いた温度変調方法



(57) Abstract: The present invention provides a horizontal thermoelectric conversion element having a thermoelectric temperature modulation performance that can be on par with that obtained through the conventional Peltier effect, in comparison. The present invention is provided with: a first electrode and a second electrode which are disposed so as to face each other; and a laminate which is held between the first and the second electrodes and which is electrically connected to both the first and second electrodes. The laminate has a structure in which layers of a first thermoelectric material and layers



WO 2025/047008 A1

(74) 代理人: 小島 浩嗣 (KOJIMA Hirotsumu);
〒1620041 東京都新宿区早稲田鶴巻町537番
地 アリガクリエートビル5階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

of a second thermoelectric material are alternately laminated, and the value of at least one of Peltier coefficient, electrical conductivity, or thermal conductivity is different between the first thermoelectric material and the second thermoelectric material. At least one of the first and second thermoelectric materials exhibits a vertical magnetic thermoelectric effect or a horizontal magnetic thermoelectric effect. The laminate surfaces of the first layers and the second layers are inclined with respect to the direction in which the first electrode and the second electrode face each other. By having a current supplied between the first and second electrodes and having a magnetic field applied in a direction in which the magnetic thermoelectric effect is to be generated, a temperature difference is generated in a direction perpendicular to the current.

(57) 要約: 熱電温度変調の性能が従来のペルチェ効果と比較して比肩できる横型熱電変換素子を提供する。互いに対向して配置された第1の電極および第2の電極と、第1および第2の電極に挟持され、かつ第1および第2の電極の双方に電気的に接続された積層体とを備え、前記積層体は、第1の熱電材料の層と、第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有し、第1の熱電材料と第2の熱電材料はペルチェ係数、電気伝導率、又は熱伝導率の少なくとも一つが異なる値を有し、第1又は第2の熱電材料の少なくとも一方が縦型磁気熱電効果または横型磁気熱電効果を発現し、第1の層および第2の層の積層面は、第1の電極と第2の電極とが対向する方向に対して傾斜しており、第1および第2の電極間に供給される電流、並びに磁気熱電効果を発生させる方向に印加される磁場により、電流と垂直な方向に温度差が発生する。

明 細 書

発明の名称：

ハイブリッド横型熱電温度変調素子およびこれを用いた温度変調方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁気熱電効果と異方的な積層構造由来の横型熱電変換とをハイブリッド化した、ハイブリッド横型熱電温度変調素子およびこれを用いた温度変調方法に関する。

背景技術

[0002] 熱電変換は、物質中における熱エネルギーと電気エネルギーの直接変換である。

熱電材料に外部電源によって電位差を与えると、熱電材料の両端に温度差を発生できる。これをペルチェ効果と呼び、熱電冷却と温度変調が行われる（非特許文献1参照）。

なお、熱電材料に温度差を与えると、キャリア（電子・ホール）の運動エネルギーが高温端のほうが大きい為に、熱拡散によって低温端に偏り、熱電材料の両端に電位差が発生する。これをゼーベック効果と呼び、熱電対の他、熱電発電として利用される。

[0003] ペルチェ効果は異なる導体を接合し、電圧をかけ電流を流すと、接合面で熱の吸収・放出が起こるものであり、ゼーベック効果の相反現象である（非特許文献1参照）。そして、ペルチェ効果を用いた熱電変換モジュールでは、n型とp型の熱電対列をマトリクス状に並べて直列接続させることで、熱電冷却・加熱量を高めると共に、大面積化を実現するのが従来の基本構造である。

しかしながら、従来のゼーベック／ペルチェ素子は3次元的な複雑なモジュール構造（ Π 型構造）を有しているため、

- ・壊れやすい、
- ・コストが高い、

・多数の異物質接合点があるので界面電気抵抗・界面熱抵抗が大きくなり、材料の性能指数から期待される効率がモジュールでは発揮できない、という課題があった。

[0004] 他方で、入力となる電圧・電流と出力となる温度勾配方向とを直交させる横型熱電変換素子が開発されている。横型熱電変換素子であれば、 Π 型のモジュール構造が不要になるので、以上の課題を解決可能である（非特許文献2参照）。

しかしながら、従来の横型熱電変換素子では、ペルチェ素子と比較して、熱電冷却／熱電加熱の性能が未だ低いという課題があった。

[0005] 次に、横型熱電変換素子の1類型として、2種類の導体が交互かつ斜めに積層された人工多層体（以下、人工傾斜型多層積層体）が知られている（非特許文献2参照）。

人工傾斜型多層積層体では、それぞれの導体が等方的な伝導特性を示す場合であっても、伝導電子とホールとの異方的な伝導が生じ、熱電輸送テンソルの非対角項が有限となるため横型熱電変換として機能する（非特許文献3参照）。このような人工的な複合材料における横型熱電変換は古くから研究されており、適切な構成材料の選択や切断角度・素子形状の最適化により、横熱電能と無次元性能指数 ZT を設計可能である。人工傾斜型多層積層体に関する多くの研究は焼結接合したバルク材料において行われており、 0.2 を超える ZT が達成されている。マクロスケールの焼結体のみならず類似の傾斜構造を有するナノメートルスケールの超格子においても横型熱電変換が実証されており、しばしば $(p \times n)$ 型多層膜と呼ばれる（非特許文献4参照）。

[0006] 熱電変換用多層積層構造は、例えば特許文献1に開示されているように、 Bi と金属の多層積層構造（ Bi_2Te_3 ）が知られている（段落[0081]参照）。また、特許文献2では、横方向の熱電発電を駆動する傾斜超格子構造（ $InAs/GaSb$ ）が開示され、背景技術としてネルンスト・エッチングスハウゼン効果と積層合成デバイスが挙げられている（段落[000

8] 参照)。

しかしながら、特許文献1、2では、人工傾斜型多層積層体において磁性に由来する磁気熱電効果をハイブリッド化することについての記述はない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：WO2008/056466号公報

特許文献2：US特許第8829324号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：福田克史、『ペルチェモジュールの実用』、伝熱2005年5月第18頁～第21頁(J. HTSJ, Vol.44, No. 186)

非特許文献2：公益社団法人応用物理学会ホームページ>GX：グリーンTRANSフォーメーションに挑む応用物理>横型熱電変換／内田健—<https://www.jsap.or.jp/columns/gx/e3-5>

非特許文献3：H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010).

非特許文献4：Y. Tang, B. Cui, C. Zhou, and M. Grayson, “p×n-Type Transverse Thermoelectrics: A Novel Type of Thermal Management Material,” J. Electron. Mater. 44, 2095 (2015).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従来公知の横型熱電変換素子では、一般的な熱電素子であるペルチェ素子と比較して、熱電温度変調の性能が劣るといった課題があった。

[0010] 本発明は、上記従来技術の問題点を解決し得るもので、熱電温度変調の性能がペルチェ素子と比較して同程度又はより高性能の横型熱電変換素子およびこれを用いた温度変調方法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

[0011] 本発明者は、人工傾斜型多層積層体に磁気熱電効果を示す材料を組み込め

ば、従来の異方的多層構造由来の磁場に依存しない寄与と磁場・磁化に依存した磁気熱電効果の寄与によるハイブリッド熱電変換が可能になり、熱電温度変調の性能が既存のペルチェ素子と比較して比肩できるか、又はより高性能の横型熱電変換素を提供できる可能性が存在するのではないかと考え、本発明を想到するに至った。

〔1〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子は、例えば図3A、図3C、図9Aに示すように、互いに対向して配置された第1の電極および第2の電極と、前記第1および第2の電極に挟持され、かつ前記第1および第2の電極の双方に電氣的に接続された積層体と、を備える熱電温度変調素子において、

前記積層体は、第1の熱電材料の層と、第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有し、前記第1の熱電材料と前記第2の熱電材料はペルチェ係数、電気伝導率、又は熱伝導率の少なくとも一つが異なる値を有し、前記第1又は第2の熱電材料の少なくとも一方が縦型磁気熱電効果または横型磁気熱電効果を発現し、前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層の積層面は、前記第1の電極と前記第2の電極とが対向する方向に対して傾斜しており、第1および第2の電極間に供給される電流、並びに磁気熱電効果を発生させる方向に印加される磁場により、前記熱電温度変調素子における前記対向する方向に垂直な方向に温度差が発生するものである。

[0012] 〔2〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕において、好ましくは、前記縦型磁気熱電効果は、 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する磁気ペルチェ効果、又は自発磁化に由来する異方性磁気ペルチェ効果であり、前記横型磁気熱電効果は、 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する正常エッチングスハウゼン効果、又は自発磁化に由来する異常エッチングスハウゼン効果であるとよい。縦型磁気熱電効果および横型磁気熱電効果の熱電能が $5\mu\text{V}/\text{K}$ 未満の場合は、傾斜積層構造に由来する横型熱電効果に対する増強効果として十分でないという不

都合があるが、動作自体に支障はない。

〔3〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕又は〔2〕において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層（ $0 \leq x \leq 50$ ）であり、前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層（ $0 \leq y \leq 2$ ）であるとよい。更に好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層（ $5 \leq x \leq 25$ ）であり、前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層（ $1.5 \leq y \leq 1.95$ ）であるとよい。 x が50を超える場合は、磁気熱電効果が低下するという不都合がある。前記第2の熱電材料として最適な特性は前記第1の熱電材料に何を用いるかに依存するため、前記第1の熱電材料の熱電特性に応じて最適な組成を選択できるという利点がある。

〔4〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕又は〔2〕において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 Co_2MnGa 層であり、前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層（ $0 \leq y \leq 2$ ）であるとよい。または、前記第2の熱電材料の層は、 Bi_2Te_3 層（ $y=0$ ）であってもよい。前記第2の熱電材料として最適な特性は前記第1の熱電材料に何を用いるかに依存するため、前記第1の熱電材料の熱電特性に応じて最適な組成を選択できるという利点がある。

〔5〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕又は〔2〕において、好ましくは、前記外部磁場は、永久磁石、電磁石、又は永久磁石および電磁石により、前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層に印加されるとよい。

〔6〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層を磁気熱電効果を示す材料、前記第2の熱電材料の層を永久磁石材料とし、永久磁石の自発磁化によって外部磁場を印加しなくても前記第1の熱電材料に磁場を印加でき、前記第1の熱電材料の前記磁気熱電効果を発現させることができるとよい。

〔7〕本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔6〕において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層（ $0 \leq x \leq 50$ ）であ

り、前記第2の熱電材料の層は、 SmCo_5 系磁石、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石、アルニコ磁石、及びフェライト磁石からなる群から選択される1種類又は2種類以上の永久磁石材料であるとよい。更に好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($5 \leq x \leq 25$) であるとよい。 x が50を超える場合は、磁気熱電効果が低下するという不都合がある。

[8] 本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕において、好ましくは、前記積層面の前記方向に対する傾斜角 θ が 10° 以上 80° 以下であるとよい。傾斜角 θ が 10° 未満の場合、および傾斜角 θ が 80° を超える場合は、傾斜積層に由来する横型熱電効果が十分に発揮されないことがあり得る。

[9] 本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕において、好ましくは、前記ハイブリッド横型熱電温度変調素子の性能指数が0.1以上であるとよい。性能指数が0.1未満の場合は、ハイブリッド型熱電変換素子として十分な性能が発揮できていない可能性がある。

[10] 本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子〔1〕において、好ましくは、前記磁気熱電効果を発生させる方向に印加される磁場は、0.1T以上であるよい。

[0013] [11] 本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法は、横型熱電変換素子に電流を供給すると共に、磁気熱電効果を発生させる方向に磁場を印加して、前記横型熱電変換素子の電流供給方向と垂直な方向に温度差を発生させる、横型熱電変換素子を用いた温度変調方法であって、

前記横型熱電変換素子は、

互いに対向して配置された第1の電極および第2の電極と、

前記第1および第2の電極に挟持され、かつ前記第1および第2の電極の双方に電氣的に接続された積層体と、を備え、

前記積層体は、第1の熱電材料の層と、第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有し、前記第1の熱電材料と前記第2の熱電材料はペルチェ

係数、電気伝導率、又は熱伝導率の少なくとも一つが異なる値を有し、前記第1又は第2の熱電材料の少なくとも一方が縦型磁気熱電効果または横型磁気熱電効果を発現し、前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層の積層面は、前記第1の電極と前記第2の電極とが対向する方向に対して傾斜しており、前記第1および第2の電極を介して電流を供給すると共に、磁気熱電効果を発生させる方向に印加される磁場により、前記横型熱電変換素子における前記対向する方向に垂直な方向に温度差を発生させるものである。

[0014] [12] 本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法[11]において、好ましくは、前記縦型磁気熱電効果は、 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する磁気ペルチェ効果、又は自発磁化に由来する異方性磁気ペルチェ効果であり、前記横型磁気熱電効果は、 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する正常エッチングスハウゼン効果、又は自発磁化に由来する異常エッチングスハウゼン効果であるとよい。縦型磁気熱電効果および横型磁気熱電効果による熱電能が $5\mu\text{V}/\text{K}$ 未満の場合は、傾斜積層構造に由来する横型熱電効果に対する増強効果として十分でないという不都合がある。

[13] 本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法[11]又は[12]において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$) であり、前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$) であるとよい。更に好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($5 \leq x \leq 25$) であり、前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($1.5 \leq y \leq 1.95$) であるとよい。 x が50を超える場合は、磁気熱電効果が低下するという不都合がある。前記第2の熱電材料として最適な特性は前記第1の熱電材料に何をを用いるかに依存するため、前記第1の熱電材料の熱電特性に応じて最適な組成を選択できるという利点がある。

〔14〕本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法〔11〕又は〔12〕において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 Co_2MnGa であり、前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層（ $0 \leq y \leq 2$ ）であるとよい。または、前記第2の熱電材料の層は、 Bi_2Te_3 層（ $y=0$ ）であってもよい。前記第2の熱電材料として最適な特性は前記第1の熱電材料に何をを用いるかに依存するため、前記第1の熱電材料の熱電特性に応じて最適な組成を選択できるという利点がある。

〔15〕本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法〔12〕において、好ましくは、前記外部磁場は、永久磁石、電磁石、又は永久磁石および電磁石により、前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層に印加されるとよい。

〔16〕本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法〔11〕において、好ましくは、前記第1の熱電材料の層を磁気熱電効果を示す材料、前記第2の熱電材料の層を永久磁石材料とし、永久磁石の自発磁化によって外部磁場を印加しなくても前記第1の熱電材料に磁場を印加でき、前記第1の熱電材料の前記磁気熱電効果を発現させることができるとよい。

〔17〕本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法〔16〕において、好ましくは、前記第1の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層（ $0 \leq x \leq 50$ ）であり、前記永久磁石層は、 SmCo_5 系磁石、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石、アルニコ磁石、及びフェライト磁石からなる群から選択される1種類又は2種類以上の永久磁石材料であるとよい。更に好ましくは、前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層（ $5 \leq x \leq 25$ ）であるとよい。 x が50を超える場合は、磁気熱電効果が低下するという不都合がある。

〔18〕本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法〔11〕において、好ましくは、前記横型熱電変換素子の性能指数が0.1以上であるとよい。性能指数が0.1未満の場合は、ハイブリッド型熱電変換素子として十分な性能が発揮できていない可能性がある。

〔19〕本発明の横型熱電変換素子の温度変調方法〔11〕において、好ま

しくは、前記磁気熱電効果を発生させる方向に印加される磁場は、0.1 T 以上であるよい。

[0015] 本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子によれば、前記磁気熱電効果を示す第1の熱電材料の層と第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有していると共に、第1の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$) であり、第2の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$) であるので、第1の熱電材料の層が磁気ペルチェ効果または正常エッチングスハウゼン効果の少なくとも一方により、印加される磁場の増加とともに横型熱電発電特性を向上させることができる。 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層を磁性体に置き換えた場合には、異方性磁気ペルチェ効果または異常エッチングスハウゼン効果の少なくとも一方により、磁化過程とともに横型熱電発電特性を向上させることができる。

また、本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子によれば、磁気熱電効果を示す第1の熱電材料の層と、残留磁化を有し前記磁気熱電効果は無磁場下で駆動可能な第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有していると共に、第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$) であり、第2の熱電材料の層はSmCo₅系磁石、Sm₂Co₁₇系磁石、Nd₂Fe₁₄B系磁石、アルニコ磁石、及びフェライト磁石からなる群から選択される1種類又は2種類以上の永久磁石であるので、第2の熱電材料の層が磁化していない状態と比較して、磁化させた状態で磁気ペルチェ効果や正常エッチングスハウゼン効果により横型熱電発電特性を向上させることができる。 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層を磁性体に置き換えた場合には、異方性磁気ペルチェ効果または異常エッチングスハウゼン効果の少なくとも一方により、磁化過程とともに横型熱電発電特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、単体材料における磁気熱電効果を体系的に分類した図である。

[図2A]図2Aは、熱電効果を冷却・加熱現象に注目して測定するのに適したロックインサーモグラフィ測定装置の構成図である。

[図2B]図2Bは、ロックインサーモグラフィ測定における入力電流と出力温

度変化信号の波形図である。

[図2C]図2Cは、ロックインサーモグラフィ測定装置で測定した振幅と位相の観測図である。

[図3A]図3Aは、人工傾斜型多層積層体におけるゼロ磁場での横型熱電変換の可視化の説明図で、試料の構成斜視図と撮像面の定常温度画像を表している。

[図3B]図3Bは、人工傾斜型多層積層体におけるゼロ磁場での横型熱電変換の可視化の説明図で、ロックインサーモグラフィ測定装置で測定した側面方向の正味の熱流が生成される場合の振幅と位相の観測図を表している。

[図3C]図3Cは、人工傾斜型多層積層体におけるゼロ磁場での横型熱電変換の可視化の説明図で、試料の構成斜視図と撮像面の定常温度画像を表している。

[図3D]図3Dは、人工傾斜型多層積層体におけるゼロ磁場での横型熱電変換の可視化の説明図で、ロックインサーモグラフィ測定装置で測定した頂上面から底面へ貫流する正味の熱流が生成される場合の振幅と位相の観測図を表している。

[図4]図4は、磁場に対して偶の依存性を示す成分（対称成分）と奇の依存性を示す成分（反対称成分）の分離を表している。

[図5]図5は、磁場に対して偶の依存性を示す磁気ペルチェ効果の寄与を表している。

[図6]図6は、磁場に対して奇の依存性を示す正常エッチングスハウゼン効果の寄与を表している。

[図7]図7は、平均温度変調の磁場依存性を表している。

[図8]図8は、定常状態の熱電冷却を表している。

[図9A]図9Aは、横型熱電変換用の永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体の構成斜視図である。

[図9B]図9Bは、横型熱電変換用の永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体における温度変化の振幅と位相の観測図である。

[図9C]図9Cは、横型熱電変換用の永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体における永久磁石層の磁気特性および横型熱電変換特性を表している。

[図10A]図10Aは、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の熱電発電出力の磁場依存性を表すもので、多層積層体の底面に対する傾斜角 θ が 45° であるサンプルAに7.9Kの温度差 ΔT を付けたときの結果を表している。

[図10B]図10Bは、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の熱電発電出力の磁場依存性を表すもので、多層積層体の底面に対する傾斜角 θ が 21° であるサンプルBに9.8Kの温度差 ΔT を付けたときの結果を表している。

[図11A]図11Aは、人工傾斜型多層積層体の一例を示す長方形に切り出した横型熱電素子の構成図である。

[図11B]図11Bは、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の熱電発電出力の磁場依存性を測定する場合の構成を表す斜視図である。

[図11C]図11Cは、図11Bの装置における温度差 ΔT と起電力 V の相関図において、外部磁場 H 依存性を示す図である。

[図11D]図11Dは、図11Bの装置における、外部磁場 H と起電力 V の相関図において、温度差 ΔT 依存性を示す図である。

[図12A]図12Aは、 Co_2MnGa 系人工傾斜型多層積層体の熱電発電出力の磁場依存性を測定する場合の構成を表す斜視図である。

[図12B]図12Bは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の温度差 ΔT を変えたときの横方向起電力の磁場依存性を測定した結果である。

[図12C]図12Cは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の温度差 ΔT を変えたときの横方向起電力の磁場依存性を測定した結果である。

[図12D]図12Dは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 及び $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の横方向電界の温度勾配依存性を測定

した結果である。

発明を実施するための形態

[0017] (熱電変換で用いる技術用語の定義)

まず、本明細書で使用する技術用語について、定義をする。

熱電変換は、物質中における熱エネルギーと電気エネルギーの直接変換現象であり、発電現象と冷却・加熱（温度変調）現象の間では、入力と出力が交代するだけであり、無次元性能指数 ZT による評価が可能である。即ち、熱電変換を用いたモジュールを温度差のあるところに適用すると、ゼーベック効果に由来した起電力により電力を得ることができる。他方、熱電変換を用いたモジュールを外部電源に接続して直流電流を印加すると、ペルチェ効果に由来する吸発熱に伴い、温度差が生ずる。ここで、 ZT は材料固有の物性値である電気抵抗率 ρ と熱伝導率 κ と、ゼーベック係数 S を用いて、次のように表される。

$$ZT = S^2 T / (\rho \kappa) \quad (1)$$

ここで、ゼーベック係数 S は、ゼーベック効果における温度差 1 K あたりの熱起電力を表す。ゼーベック係数が異なる物質を接合し、温度差を付けると、夫々の物質で熱起電力が発生し、開放電圧として両物質における起電力の差電圧が生じる。（村田正行、『熱電変換の基礎』、マイクロ・ナノ熱工学の進展、第2編『熱工学におけるマイクロ・ナノ現象』、第9章『熱電変換』、301～309頁（2021）参照）

[0018] 次に、熱電変換素子には、大別して、縦型熱電変換素子と横型熱電変換素子がある。

縦型熱電変換素子 (longitudinal thermoelectric conversion element) は、熱電変換現象が電流と熱流で同じ方向に生ずるものである。横型熱電変換素子 (transverse thermoelectric conversion element) は、熱電変換現象が電流と熱流で直交方向に生ずるものである。

(磁気熱電効果に関する技術用語の定義)

ここで磁気熱電効果とは、外部磁場や磁性体の自発磁化に依存した熱電効

果である。図1は、磁気熱電効果を体系的に分類した図であり、(A)は外部磁場に由来する電子輸送現象、(B)は自発磁化に由来する電子輸送現象を縦効果と横効果に分けて、入力を電流と熱流、出力を電流と熱流に分けて、各欄に現象の名称を付したものである。(内田健一、『熱流・電流・スピンの変換現象』、マイクロ・ナノ熱工学の進展、第1編『マイクロ・ナノ熱工学基礎理論』、第3章『固体のエネルギー輸送現象』、62～71頁(2021)参照)

[0019] 外部磁場に由来する電子輸送現象では、縦効果で入力を熱流、出力を電流とする熱電変換現象は磁気ゼーベック効果と呼ばれ、縦効果で入力を電流、出力を熱流とする熱電変換現象は磁気ペルチェ効果と呼ばれている。横効果で入力を熱流、出力を電流とする熱電変換現象は正常ネルンスト効果と呼ばれ、横効果で入力を電流、出力を熱流とする熱電変換現象は正常エッチングスハウゼン効果と呼ばれている。

自発磁化に由来する電子輸送現象では、縦効果で入力を熱流、出力を電流とする熱電変換現象は異方性磁気ゼーベック効果と呼ばれ、縦効果で入力を電流、出力を熱流とする熱電変換現象は異方性磁気ペルチェ効果と呼ばれている。横効果で入力を熱流、出力を電流とする熱電変換現象は異常ネルンスト効果と呼ばれ、横効果で入力を電流、出力を熱流とする熱電変換現象は異常エッチングスハウゼン効果と呼ばれている。

[0020] なお、図1では熱電変換現象ではなく、入力と出力が同じ電流又は熱流である場合に関しても、各欄に現象の名称を付してある。

外部磁場に由来する電子輸送現象では、縦効果で入力を電流、出力も電流とする現象は磁気抵抗効果といい、縦効果で入力を熱流、出力も熱流とする現象は磁気熱抵抗効果(又はマギーリーギールデュック効果)と呼ばれている。横効果で入力を電流、出力も電流とする現象は正常ホール効果といい、横効果で入力を熱流、出力も熱流とする現象は熱ホール効果(又はリーギールデュック効果)と呼ばれている。

自発磁化に由来する電子輸送現象では、縦効果で入力を電流、出力も電流

とする現象は異方性磁気抵抗効果といい、縦効果で入力を熱流、出力も熱流とする現象は異方性磁気熱抵抗効果と呼ばれている。横効果で入力を電流、出力も電流とする現象は異常ホール効果といい、横効果で入力を熱流、出力も熱流とする現象は異常熱ホール効果と呼ばれている。

[0021] 次に、熱発電現象に注目して、図1Aの外部磁場に由来する電子輸送現象の縦効果として磁気ゼーベック効果、図1Bの自発磁化に由来する電子輸送現象の縦効果として異方性磁気ゼーベック効果を説明する。また、図1Aの外部磁場に由来する電子輸送現象の横効果として正常ネルンスト効果、図1Bの自発磁化に由来する電子輸送現象の横効果として異常ネルンスト効果を説明する。

磁気ゼーベック効果 (Magneto-Seebeck effect) は、外部磁場に由来する電子輸送現象で、温度勾配と同じ方向に発生する熱起電力が磁場強度に依存して変化する現象である。Felix Spathelf et al., “Magneto-Seebeck effect in bismuth”, *Physical Review B* 105, 235116 (2022)参照。通常、磁場方向に対して偶の依存性を示す。

異方性磁気ゼーベック効果 (Anisotropic magneto-Seebeck effect) は、自発磁化に由来する電子輸送現象で、温度勾配と同じ方向に発生する熱起電力が温度勾配と磁化の相対角に依存して変化する現象である。Minoru Hashizume et al., “Anisotropic magneto-Seebeck effect in the antiferromagnetic semimetal FeGe₂”, *Physical Review B* 104, 115109 (2021), Ken-ichi Uchida et al., “Observation of anisotropic magneto-Peltier effect in nickel”, *Nature* 558, 95 (2018) 参照。通常、磁化方向に対して偶の依存性を示す。

[0022] 正常ネルンスト効果 (ONE : Ordinary Nernst effect) は、外部磁場に由来する電子輸送現象で、伝導電子・ホールに働くローレンツ力によって発生するもので、温度勾配と外部磁場の外積方向に熱起電力が発生する現象である。典型的な金属における正常ネルンスト効果は非常に小さな熱起電力しか生成しないが、Bi系半金属などは正常ネルンスト効果により高い熱電変

換性能を示すことが知られている（例えば、BiSb合金では1 Tの外部磁場を印加した際に100–200 Kで $ZT > 0.3$ に到達）。しかし、正常ネルンスト効果による熱電発電を利用するためには、外部磁場を印加しなければならないことが欠点となる。通常、磁場方向に対して奇の依存性を示す。

[0023] 異常ネルンスト効果（ANE: Anomalous Nernst effect）は、自発磁化に由来する電子輸送現象で、磁性体において温度勾配と磁化の外積方向に熱起電力が発生する現象である。磁化が一方向に揃っていれば、外部磁場を印加しなくても動作する。異常ネルンスト効果のメカニズムは正常ネルンスト効果とは異なり、電子のバンド構造に由来する仮想的な磁場やスピンの依存した不純物散乱などが起源となる。強磁性を示す純金属であるFe、Ni、Coにおける異常ネルンスト効果による横熱電能（異常ネルンスト係数）はわずか $0.1 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度であるが、 Co_2MnGa などの磁性ホイスラー合金においてはトポロジカル電子構造に由来した $6 \mu\text{V}/\text{K}$ を超える横熱電能が室温を含む温度領域で観測されている。通常、磁化方向に対して奇の依存性を示す。

[0024] 次に、冷却・加熱現象に注目して、図1 Aの外部磁場に由来する電子輸送現象の縦効果として磁気ペルチェ効果、図1 Bの自発磁化に由来する電子輸送現象の縦効果として異方性磁気ペルチェ効果を説明する。また、図1 Aの外部磁場に由来する電子輸送現象の横効果として正常エッチングスハウゼン効果、図1 Bの自発磁化に由来する電子輸送現象の横効果として異常エッチングスハウゼン効果を説明する。

磁気ペルチェ効果（Magneto-Peltier effect）は、外部磁場に由来する電子輸送現象で、入力電流と同じ方向に発生する熱流が磁場強度に依存して変化する現象である。通常、磁場方向に対して偶の依存性を示す。

異方性磁気ペルチェ効果（Anisotropic magneto-Peltier effect）は、自発磁化に由来する電子輸送現象で、入力電流と同じ方向に発生する熱流が電流と磁化の相対角に依存して変化する現象である。Ken-ichi Uchida et al.,

“Observation of anisotropic magneto-Peltier effect in nickel”, Nature 558, 95 (2018) 参照。通常、磁化方向に対して偶の依存性を示す。

[0025] 正常エッチングスハウゼン効果（O E E : Ordinary Ettingshausen effect）は、外部磁場に由来する電子輸送現象で、入力電流と外部磁場の外積方向に熱流が発生する現象である。典型的な金属における正常エッチングスハウゼン効果は非常に小さな温度勾配しか生成しないが、Bi系半金属などは正常エッチングスハウゼン効果により高い熱電変換性能を示すことが知られている（例えば、BiSb合金では1 Tの外部磁場を印加した際に100–200 Kで $ZT > 0.3$ に到達）。しかし、正常エッチングスハウゼン効果による冷却・加熱現象に利用するためには、外部磁場を印加しなければならないことが欠点となる。通常、磁場方向に対して奇の依存性を示す。

[0026] 異常エッチングスハウゼン効果（A E E : Anomalous Ettingshausen effect）は、自発磁化に由来する電子輸送現象で、磁性体において入力電流と磁化の外積方向に熱流が発生する現象である。磁化が一方向に揃っていれば、外部磁場を印加しなくても動作する。異常エッチングスハウゼン効果のメカニズムは正常エッチングスハウゼン効果とは異なり、電子のバンド構造に由来する仮想的な磁場やスピンの依存した不純物散乱などが起源となる。Co₂MnGaなどの磁性ホイスラー合金やSmCo₅などの永久磁石において大きな異常エッチングスハウゼン効果が観測されている。通常、磁化方向に対して奇の依存性を示す。

実施例

[0027] 以下図面を用いて本発明の実施例を説明する。

図2Aは、熱電効果を冷却・加熱現象に注目して測定するのに適したロックインサーモグラフィ測定装置の構成図である。図において、ロックインサーモグラフィ測定装置は、熱電効果の測定対象となる試料10、並びに電磁石20、電流源30、赤外線カメラ40、及び信号処理システム50を備えている。

試料10は、熱電効果の測定対象となるもので、大略直方体形状をしてお

り、具体的な形状は図9Aに示すようなゼロ磁場で異なる傾斜角を持つ人工傾斜型多層積層体で構成されている。三次元直交座標系 $x y z$ において、 x 軸方向は試料10の長手方向、 y 軸方向は試料10の幅方向であって、電磁石20による外部磁場 H の印加方向、 z 軸方向は試料10の厚み方向であって、赤外線カメラ40による撮像方向を示している。

電磁石20は、試料10の断面の幅方向 y に磁界 H を印加するもので、磁性材料よりなるコアと、このコアに巻回された導電性材料よりなる巻線を有している。なお、電磁石20に代えて永久磁石を用いても良く、また電磁石20と共に永久磁石を用いても良い。

電流源30は、試料10の長手方向 x に電流 J_c を流している。ロックインサーモグラフィ測定においては、電流源30は、交流の矩形波電流を印加するために用いられる。

赤外線カメラ40は、電磁石20のN極とS極との間に位置する試料10を z 軸方向から撮影するものであり、例えばFEI社製の型式名ELITEやInfraTec社製の型式名ImageIRを用いるとよい。

信号処理システム50は、赤外線カメラ40から送られる熱画像信号と、電流源30から送られる参照信号とを用いて、フーリエ解析を行うと共に、ロックイン振幅信号 A とロックイン位相信号 ϕ とを抽出するものである。信号処理システム50には、ハードウェアとしてはコンピュータを用いることができる。

[0028] 図2Bは、入力電流と出力温度変化信号の波形図である。入力信号は、周波数 f の逆数の時間周期($1/f$)、振幅 J_c 、デューティ比0.5の矩形波周期電流である。出力信号は、入力電流の周期に同期した熱電効果信号に、時間変化がない有限のジュール熱信号が重畳している。ロックインサーモグラフィにより入力信号の周波数に同期した温度変化成分だけを抽出することで、熱電効果信号のみをイメージング測定することができる。

[0029] 図2Cは、ロックインサーモグラフィ測定装置で測定した温度変化の振幅と位相の観測図である。図中、ロックイン振幅信号像 A とロックイン位相信

号像 ϕ は、赤外線カメラ40での撮像面となる試料10の平面画像である。試料10の平面画像の濃淡によって、振幅の強弱や位相の進み具合や遅れ具合を表している。平面画像の濃淡に繰り返しパターンが現れているのは、人工傾斜型多層積層体における物質接合界面が繰り返し現れることに起因している。

[0030] 図3Aは、人工傾斜型多層積層体におけるゼロ磁場での横型熱電変換の可視化の説明図で、長手方向の断面は矩形になっている。多層積層体は、試料10の x - y 平面内で傾斜して積層されている。

図3A(a)は試料の構成斜視図である。三次元直交座標系 x - y - z において、 x 軸方向は外部電流が供給される電流軸方向、 y 軸方向は外部磁場 H の印加される磁界方向を示す磁気軸方向、 z 軸方向は試料の厚み方向を示している。この配置において、傾斜構造由来の横型熱電効果により生成される正味の熱流方向は y 軸方向である。外部磁場 H の印加される磁場方向は、三次元直交座標系 x - y - z の y 軸方向に限定されるものではなく、磁気熱電効果により温度変調が現れる方向であれば、 y 軸方向とは厳密に一致している必要はなく、適宜の許容範囲内であればよく、例えば、 y 軸方向に対して $\pm 30^\circ$ の範囲内であればよい。

[0031] 多層積層体は、試料10の x - y 平面内で傾斜して積層されている。試料10の x - z 平面では、平行に積層されている。図3A(a)では、多層積層体の x - y 平面内の傾斜角 θ が 45° になっている、サンプルAを用いている。多層積層体の電流軸方向 x の両端にはインジウム電極が設けられている。

図3A(b)は試料10の x 軸方向に対に設けられた第1の電極と第2の電極の間に駆動電流を流した場合の撮像面(x - y 平面)に現れる定常温度画像を示している。 x - y 平面では、第1の熱電材料としての $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{1.12}$ 層と第2の熱電材料としての $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 層が積層されており、1Aの電流を定常的に流した際、 $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{1.12}$ 層の温度分布は $293.5\text{K}\sim 296\text{K}$ であり、 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 層の温度分布は $298\text{K}\sim 302\text{K}$ になっている。

[0032] 図3B(c)は試料のロックイン振幅信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、5 Hz、1 Hz、0.5 Hz、0.1 Hzを順に示している。振幅信号が大きなところ（濃部）は温度変化が大きく、振幅信号が小さな領域（淡部）では温度変化が小さいことを示す。周波数 f が低くなるほど、試料内の温度変化が大きくなっていることがわかる。

[0033] 図3B(d)は試料のロックイン位相信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、5 Hz、1 Hz、0.5 Hz、0.1 Hzを順に示している。定常状態では、参照信号との位相差 0° が発熱を意味し、位相差 180° が吸熱を意味する。周波数が高い状態では熱拡散の影響により、参照信号との位相差が空間的に連続的に変化する一方で、周波数 f が低くなるほど、定常状態に近づき、位相信号像 ϕ の空間分布が小さくなっている。0.1 Hzではわずかに熱拡散の影響が残るものの、領域上部で冷却が、領域下部で発熱が生じていることがわかる。さらに、素子の中央部では、素子の傾斜積層構造の傾斜角を反映した温熱分布が形成されている。

[0034] 図3B(e)は、図3B(c)で示した濃淡信号の試料側面近傍における値を、横軸を試料の長手方向の位置、縦軸を振幅値 A として示したもので、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、1 Hz、0.1 Hzを順に示している。例えば $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると、10 Hzでは0.9 K、1 Hzでは2.8 K、0.1 Hzでは4.0 Kとなっている。

図3B(f)は、図3B(d)で示した濃淡信号の試料側面近傍における値を、横軸を試料の長手方向の位置、縦軸を位相値 ϕ として示したもので、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、1 Hz、0.1 Hzを順に示している。10 Hz、1 Hzでは定常状態に達していない熱拡散の影響のため、参照信号からの位相差が連続的に変化していることがわかる。0.1 Hzでは領域のほぼ全体で位相差が 180° であり、吸熱が生じていることがわかる。

[0035] 図3B(g)は、図3B(e)で示した各周波数 f に対する振幅値を異物

質の接合1ペア分の範囲で平均した値 A_{ave} (K) を示したものである。振幅値の平均値 A_{ave} (K) は、10 Hzでは0.2 K、5 Hzでは0.3 K、2 Hzでは0.5 K、1 Hzでは1.0 K、0.5 Hzでは1.3 K、0.2 Hzでは1.6 K、0.1 Hzでは1.6 Kとなっている。

図3 B (h) は、図3 B (f) で示した各周波数 f に対する位相値を異物質の接合1ペア分の範囲で平均した値 ϕ_{ave} (deg) を示したものである。位相値の平均値 ϕ_{ave} (deg) は、10 Hzでは260°、5 Hzでは260°、2 Hzでは250°、1 Hzでは240°、0.5 Hzでは220°、0.2 Hzでは200°、0.1 Hzでは190°となっている。

[0036] 図3 C、Dは、人工傾斜型多層積層体におけるゼロ磁場での横型熱電変換の可視化の説明図で、 z 軸方向である、頂上面から底面へ貫流する正味の熱流 J_q が生成される場合を表している。

図3 C (i) は試料の構成斜視図である。三次元直交座標系 $x y z$ において、 x 軸方向は外部電流が供給される電流軸方向、 y 軸方向は外部磁場 H の印加される磁界方向を示す磁気軸方向、 z 軸方向は試料の厚み方向を示している。この配置において、熱電効果により生成される正味の熱流方向は z 軸方向である。外部磁場 H の印加される磁場方向は、三次元直交座標系 $x y z$ の y 軸方向に限定されるものではなく、磁気熱電効果により温度変調が現れる方向であれば、 y 軸方向とは厳密に一致している必要はなく、適宜の許容範囲内であればよく、例えば、 y 軸方向に対して $\pm 30^\circ$ の範囲内であればよい。

多層積層体は、試料10の $x z$ 平面内で傾斜して積層されている。試料10の $x y$ 平面では、平行に積層されている。図3 C (i) では、多層積層体の底面に対する傾斜角 θ が 45° になっている、サンプルAを用いている。多層積層体の電流軸方向 x の両端にはインジウム電極が設けられている。

[0037] 図3 C (j) は、試料10の x 軸方向に設けられた第1の電極と第2の電極の間に駆動電流を流した場合に、熱流方向である撮像面($x y$ 平面)に現れる定常温度画像を示している。 $x y$ 平面では、第1の熱電材料として

の $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層と第2の熱電材料としての $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 層が積層されており、1 Aの電流を定常的に流した際、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層の温度分布は295 K～296 Kであり、 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 層の温度分布は298 K～300 Kになっている。

[0038] 図3D(k)は試料のロックイン振幅信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、5 Hz、1 Hz、0.5 Hz、0.1 Hzを順に示している。周波数 f が低くなるほど、試料内の温度変化が大きくなっていることがわかる。

図3D(l)は試料のロックイン位相信号像 ϕ で、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、5 Hz、1 Hz、0.5 Hz、0.1 Hzを順に示している。周波数 f が低くなるほど、位相信号像 ϕ の変化量が少なくなっており、0.1 Hzでは180°付近の領域が支配的に分布している。これは、定常状態に近い状態では、試料表面全体が冷却されていることを示している。

[0039] 図3D(k)と図3D(l)とを参照して、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に温度変化振幅の最大値が現れる位置を検討すると、位相信号像 ϕ が180°付近となる領域で、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に最大値が現れる。即ち、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層では、電流軸方向 x の位相信号像 ϕ が180°付近となる一部領域で温度変化振幅の最大値が生じるものであり、例えば $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層の電流軸方向 x の幅のうち四分の一から二分の一の領域で、最大値に達する。他方で、磁気軸方向 y 軸方向では温度変化分布の依存性は見られない。

[0040] 図3D(m)は、図3D(k)で示した濃淡信号を、横軸を試料の長手方向の位置、縦軸を振幅値 A として示したもので、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、1 Hz、0.1 Hzを順に示している。例えば $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると、10 Hzでは1.0 K、1 Hzでは3.5 K、0.1 Hzでは5.5 Kとなっている。

図3D(n)は、図3D(l)で示した濃淡信号を、横軸を試料の長手方向、縦軸を位相値 ϕ として示したもので、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、1 Hz、0.1 Hzを順に示している。10 Hz、1 Hzでは定常

状態に達していない熱拡散の影響のため、参照信号からの位相差が連続的に変化していることがわかる。0.1 Hzでは領域のほぼ全体で位相差が180°であり、吸熱が生じていることがわかる。

[0041] 図3D(o)は、図3D(m)で示した電流の各周波数 f に対する振幅値を異物質の接合1ペア分の範囲で平均した値 A_{ave} (K)を示したものである。振幅値の平均値 A_{ave} (K)は、10 Hzでは0.2 K、5 Hzでは0.4 K、2 Hzでは0.7 K、1 Hzでは1.2 K、0.5 Hzでは1.8 K、0.2 Hzでは2.1 K、0.1 Hzでは2.5 Kとなっている。

図3D(p)は、図3D(n)で示した各周波数 f に対する位相値を異物質の接合1ペア分の範囲で平均した値 ϕ_{ave} (deg)を示したものである。位相値の平均値 ϕ_{ave} (deg)は、10 Hzでは260°、5 Hzでは260°、2 Hzでは250°、1 Hzでは240°、0.5 Hzでは220°、0.2 Hzでは200°、0.1 Hzでは190°となっている。

[0042] 図3A(a)、図3C(i)に示した試料は、交互に積層された $Bi_{88}Sb_{12}/Bi_{0.2}Sb_{1.8}Te_3$ 多層積層体を放電プラズマ焼結法で作製したもので、各材料の厚さは約1 mmであり、印加電流振幅=1 Aとなっている(図8を除く)。

ロックインサーモグラフィを用いることで、異なる材料間の界面での局所的な熱の放出と吸収が、横方向の熱電変換としてどのように機能するかが明らかになる。

[0043] 磁気熱電効果による変調は、ロックインサーモグラフィ測定を磁場 H を印加して実行することで測定される。図4は、ロックインサーモグラフィ画像を磁場対称成分および反対称成分に分離した結果を示すもので、図4(a)は印加磁束密度 $\mu_0 H$ が+0.8 Tでの原画像、図4(b)は印加磁束密度 $\mu_0 H$ が-0.8 Tでの原画像、図4(c)は印加磁束密度強度 $\mu_0 |H|$ が0.8 Tでの磁場対称成分、図4(d)は印加磁束密度強度 $\mu_0 |H|$ が0.8 Tでの磁場反対称成分を示すもので、各々試料のロックイン振幅信号像とロックイン位相信号像を対にして表している。なお、矩形波の周期電流の周波

数 f は 1. 0 Hz の場合を示している。

[0044] 磁場対称成分は、振幅値 A_{even} (K) と位相値 ϕ_{even} (deg) から構成される。磁場対称成分は、負の印加磁場でのロックインサーモグラフィ画像信号を、正の印加磁場でのロックインサーモグラフィ画像信号と複素加算し、加算された画像信号を 2 で割ることによって抽出される。

[数1]

$$A_{\text{even}} = |A(+H)e^{-i(\kappa+H)} + A(-H)e^{-i(\kappa-H)}|/2 \quad \dots (2)$$

$$\phi_{\text{even}} = -\arg[A(+H)e^{-i(\kappa+H)} + A(-H)e^{-i(\kappa-H)}] \quad \dots (3)$$

[0045] 磁場反対称成分は、振幅値 A_{odd} (K) と位相値 ϕ_{odd} (deg) から構成される。磁場反対称成分は、負の印加磁場でのロックインサーモグラフィ画像信号を、正の印加磁場でのロックインサーモグラフィ画像信号から複素減算し、減算された画像信号を 2 で割ることによって抽出される。

[数2]

$$A_{\text{odd}} = |A(+H)e^{-i(\kappa+H)} - A(-H)e^{-i(\kappa-H)}|/2 \quad \dots (4)$$

$$\phi_{\text{odd}} = -\arg[A(+H)e^{-i(\kappa+H)} - A(-H)e^{-i(\kappa-H)}] \quad \dots (5)$$

[0046] 図 4 (a) では、磁場対称成分と磁場反対称成分を峻別してない原画像の振幅値 A (K) と位相値 ϕ (deg) を示している。原画像の振幅値 A (K) の像は、図 3 D (k) の 1 Hz の場合と同様に、 $B i_{88} S b_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると、4. 0 K となっている。また、 $B i_{88} S b_{12}$ 層の電流軸方向 x の幅のうち四分の一から二分の一の領域で、最大値が生じているが、 $B i_{88} S b_{12}$ 層の全領域で温度変化が生じている。他方で、磁気軸方向 y 軸方向では温度変化分布の依存性は見られない。原画像の位相値 ϕ (deg) の像は、図 3 D (l) の 1 Hz の場合と同様に、位相信号像 ϕ は約 0° と約 180° の領域が交互に分布している。

図 4 (b) では、磁場対称成分と磁場反対称成分を峻別してない原画像の

振幅値 A (K) と位相値 ϕ (deg) を示しており、図 4 (a) と同様である。

[0047] 図 4 (c) では、磁場対称成分である振幅値 A_{even} (K) と位相値 ϕ_{even} (deg) を示しており、図 4 (a) と同様である。

図 4 (d) では、磁場反対称成分である振幅値 A_{odd} (K) と位相値 ϕ_{odd} (deg) を示しており、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると 0.3 K となっている。また、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層の全領域で温度変化が生じており、温度変化振幅の最大値が生じている領域は $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層の電流軸方向 x の幅のうち半分程度である。他方で、磁気軸方向 y 軸方向では温度変化分布の依存性は見られない。 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる位相信号像 ϕ の値は 180° 近傍となっている。

[0048] 図 5 は、磁気ペルチェ効果の寄与の説明図で、熱画像中の白い長方形で囲った領域が $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ と $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ の境界に対応する。磁場対称成分は、人工傾斜型多層積層体における磁気ペルチェ効果の寄与を示している。図 5 (a) は磁場対称成分の振幅信号像、図 5 (b) は位相信号像、図 5 (c) は磁場対称成分の振幅値 A_{even} (K) の磁場依存性を示すグラフで、横軸は磁場 $\mu_0 |H|$ 、縦軸は振幅値 A_{even} (K) である。図 5 (d) は磁場対称成分の位相値 ϕ_{even} (deg) の磁場依存性を示すグラフで、横軸は磁束密度 $\mu_0 |H|$ 、縦軸は位相値 ϕ_{even} (deg) である。

[0049] 図 5 (a) は磁場対称成分の振幅信号像で、図 4 (c) を再掲したものである。

図 5 (b) は磁場対称成分の位相信号像で、図 4 (c) を再掲したものである。

図 5 (c) では、磁場 $\mu_0 |H|$ が 0.0 T、0.2 T、0.4 T、0.6 T、0.8 T、及び 1.0 T の場合、対応する夫々の振幅値 A_{even} (K) は 3.3 K、3.4 K、3.5 K、3.7 K、3.8 K、及び 3.9 K となっている。

図 5 (d) では、磁場 $\mu_0 |H|$ が 0.0 T、0.2 T、0.4 T、0.6

T、0.8 T、及び1.0 Tの場合、対応する位相値 ϕ_{even} (deg) は概ね 210° と同一の値を示している。

このように、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 界面付近の温度変調信号は、磁気ペルチェ効果により、印加磁場の増加とともに増加する。

[0050] 図6は、正常エッチングスハウゼン効果の寄与の説明図で、図6(a)は試料のロックイン振幅信号像 A_{odd} (K)で、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、5 Hz、1 Hz、0.5 Hz、0.1 Hzを順に示している。周波数 f が低くなるほど、温度振幅が高くなっており、例えば $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると、10 Hzでは0.090 K、5 Hzでは0.13 K、1 Hzでは0.25 K、0.5 Hzでは0.3 K、0.1 Hzでは0.4 Kとなっている。

図6(b)は試料のロックイン位相信号像 ϕ_{odd} (K)で、矩形波の周期電流の周波数 f が10 Hz、5 Hz、1 Hz、0.5 Hz、0.1 Hzを順に示している。周波数 f が低くなるほど、定常状態に近づき、位相信号像 ϕ の空間分布が小さくなっている。0.1 Hzではわずかに熱拡散の影響が残るものの、試料表面全体で位相が 180° 近傍となり、冷却されていることがわかる。

[0051] 図6(c)は磁場反対称成分の振幅値 A_{odd} (K)の周波数依存性を示すグラフで、横軸は周波数 f 、縦軸は振幅値 A_{odd} (K)である。振幅値 A_{odd} (K)は、10 Hzでは0.07 K、5 Hzでは0.1 K、2 Hzでは0.15 K、1 Hzでは2.0 K、0.5 Hzでは0.24 K、0.2 Hzでは0.28 K、0.1 Hzでは0.32 Kとなっている。

図6(d)は磁場反対称成分の位相値 ϕ_{odd} (deg)の周波数依存性を示すグラフで、横軸は周波数 f 、縦軸は位相値 ϕ_{odd} (deg)である。位相値 ϕ_{odd} (deg)は、10 Hzでは 240° 、5 Hzでは 240° 、2 Hzでは 230° 、1 Hzでは 220° 、0.5 Hzでは 210° 、0.2 Hzでは 200° 、0.1 Hzでは 190° となっている。

[0052] 図6(e)は磁場反対称成分の振幅値 A_{odd} (K)の磁場依存性を示すグラ

フで、横軸は磁場 $\mu_0 | H |$ 、縦軸は振幅値 A_{odd} (K)である。磁場 $\mu_0 | H |$ が0.2 T、0.4 T、0.6 T、0.8 T、及び1.0 Tの場合、対応する夫々の振幅値 A_{odd} (K)は0.12 K、0.17 K、0.20 K、0.21 K、及び0.22 Kとなっている。

図6 (f) は磁場反対称成分の位相値 ϕ_{odd} (deg) の磁場依存性を示すグラフで、横軸は磁場 $\mu_0 | H |$ 、縦軸は位相値 ϕ_{odd} (deg) である。磁場 $\mu_0 | H |$ が0.2 T、0.4 T、0.6 T、0.8 T、及び1.0 Tの場合、対応する位相値 ϕ_{odd} (deg) は概ね 210° と同一の値を示している。

[0053] 磁場反対称成分は、人工傾斜型多層積層体における正常エッチングスハウゼン効果の寄与を示している。正常エッチングスハウゼン効果の寄与は、主に $Bi_{88}Sb_{12}$ 層に現れ、磁場Hの増加とともに増加する。正常エッチングスハウゼン効果寄与の磁場依存性は、 $Bi_{88}Sb_{12}$ の正常ネルンスト効果による熱起電力の磁場依存性と一致している（図6 (e) を参照）。

[0054] 図7 は、平均温度変調の磁場依存性の説明図で、図7 (a) は、多層積層体の底面に対する傾斜角 θ が 45° になっているサンプルAについて、矩形波の周期電流の周波数 f が0.1 Hzの場合の平均振幅値 A_{ave} (K)を示すグラフで、横軸は磁場 $\mu_0 | H |$ 、縦軸は平均振幅値 A_{ave} (K)である。磁場 $\mu_0 | H |$ が-1.0 Tから1.0 Tまで増加する場合、対応する振幅値 A_{ave} (K)は2.2 Kから2.68 Kまで増加する。

図7 (b) は、多層積層体の底面に対する傾斜角 θ が 45° になっているサンプルAと、当該傾斜角 θ が 21° になっているサンプルBについて、矩形波の周期電流の周波数 f が0.1 Hzの場合の横型熱電変換による温度変化の磁場印加による変化率 δ を示すグラフで、横軸は磁場 $\mu_0 | H |$ である。磁場 $\mu_0 | H |$ が-1.0 Tから1.0 Tまで増加する場合、サンプルAについて対応する変化率 δ は-8%から12%まで増加し、サンプルBについて対応する変化率 δ は-9%から15%まで増加する。

[0055] ここで、横型熱電変換による温度変化の磁場印加による変化率 δ は、振幅

値 A_{ave} のゼロ磁場時の値と 0.8 T の磁場を印加した時の値の比から計算され、次式で表される。

$$\delta = [A_{ave} (0.8\text{T}) - A_{ave} (0\text{T})] / A_{ave} (0\text{T})$$

$B_{i_{88}} S_{b_{12}} / B_{i_{0.2}} S_{b_{1.8}} T_{e_3}$ 人工傾斜型多層積層体の平均振幅 A_{ave} は、構造由来の信号と磁気ペルチェ効果、および正常エッチングスハウゼン効果の重ね合わせにより磁場を印加することで増強できる。

磁場に依存した電流誘起温度差の変化率 δ は、傾斜角度 θ を変更することで調整でき、その値は磁場にも依存する。

[0056] 図8は、定常状態の熱電冷却の説明図で、図8(a)は横軸が試料の電流軸方向 x に印加される定電流 I 、縦軸が定常状態の平均温度変化 ΔT である。サンプルBについて、磁場 $\mu_0 |H|$ が -0.8 T の場合、定電流 I が 4 A の時、最大の平均温度変化 ΔT として -4 K が得られる。磁場 $\mu_0 |H|$ が $+0.8\text{ T}$ の場合、定電流 I が 5 A の時、最大の平均温度変化 ΔT として -6 K が得られる。

図8(b)は横軸が試料の電流軸方向 x に印加される定電流 $|I|$ 、縦軸が熱電効果による温度変化 ΔT_{TE} の説明図である。サンプルBについての熱電効果は、磁場 $\mu_0 |H|$ が $+0.8\text{ T}$ の場合、定電流 I が 7 A の時、最大の平均温度変化 ΔT_{TE} として -19 K が得られる。磁場 $\mu_0 |H|$ が -0.8 T の場合、定電流 I が 7 A の時、最大の平均温度変化 ΔT_{TE} として -16 K が得られる。熱電効果では、定電流 I の増加に比例して温度変化 ΔT_{TE} が増大する。

図8(c)は横軸が試料の電流軸方向 x に印加される定電流 $|I|$ 、縦軸がジュール熱による温度変化 ΔT_J である。サンプルBについてのジュール熱は磁場の符号に依存せず、磁場 $\mu_0 |H|$ が $\pm 0.8\text{ T}$ の場合、定電流 I が 7 A の時、温度変化 ΔT_J として $+14\text{ K}$ が得られる。ジュール熱では、定電流 I の二乗に比例して温度変化 ΔT_J が増大する。

[0057] ここで、図中の測定点の表示に関しては、磁束密度 $\mu_0 H$ が $+0.8\text{ T}$ での定常状態温度変化 ΔT について◆、磁束密度 $\mu_0 H$ が -0.8 T での定常状態

温度変化 ΔT について Δ で表している。熱電効果又はジュール熱による室温からの定常温度変化 ΔT_{TE} 、 ΔT_J については、次式が成立する。

[数3]

$$\Delta T_{TE} = (\Delta T_+ - \Delta T_-)/2 \quad \dots (6)$$

$$\Delta T_J = (\Delta T_+ + \Delta T_-)/2 \quad \dots (7)$$

ここで、 $\Delta T (+)$ は正の電流を印加した時の平均温度変化 ΔT 、 $\Delta T (-)$ は負の電流を印加した時の平均温度変化 ΔT である。

[0058] $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体により、定常状態の熱電冷却が可能になる。定常冷却は正の磁場を印加することで強化でき、熱電冷却とジュール加熱の競合の結果、 $J_c = +5 \text{ A}$ で最大 -6 K 程度の温度変化が得られる。熱電冷却とジュール熱の大小関係は素子の熱的境界条件に依存するため、熱設計を最適化することで、同一の素子においてもより大きな熱電冷却を得ることも可能である。

[0059] 図9に示した実施例では、 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 層を永久磁石である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石に置き換えたもので、第1の熱電材料としての $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層と第2の熱電材料としての $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石層の人工傾斜型多層積層体を試料としている。

図9Aは、横型熱電変換用の永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体の構成斜視図を表している。人工傾斜型多層積層体は、試料10の xz 平面内で傾斜角 θ で傾斜して積層されている。生成される熱流 J_q は、 z 軸方向である、頂上面から底面へ貫流する方向である。磁化 M は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石層の磁化方向であり、人工傾斜型多層積層体の積層面の法線方向を向いている。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石層の磁化 M により、電磁石等を用いなくても、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に磁場 H が印加される。

[0060] 図9Bは、横型熱電変換用の永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体にお

ける電流誘起温度変化値の振幅と位相の観測図を表している。図9B(c)は図9Aの側面を測定した結果、図9B(d)は図9Aの上面を測定した結果である。

図9B(c)左上と左下の図面が、図9Aの側面に対する $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{NdFeB}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体試料のロックイン振幅信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が 10Hz 、 1.0Hz の時の結果を順に示している。 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると、 10Hz では 120mK 、 1Hz では 220mK となっている。

図9B(c)右上と右下の図面が、図9Aの側面に対する $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{NdFeB}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体のロックイン位相信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が 10Hz 、 1.0Hz を順に示している。熱拡散の影響により、参照信号との位相差が空間的に連続的に変化している。

[0061] 図9B(c)を参照して、温度変化振幅は $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{NdFeB}$ 系磁石界面近傍で最大値を示す。低周波数領域では、試料10の x y 平面内で傾斜した領域について、大略中央部で温度振幅が小さく、 y 軸の両縁部近傍で、温度振幅が大きくなっている。

[0062] 図9B(d)左上と左下の図面が、図9Aの上面に対する $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{NdFeB}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体のロックイン振幅信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が 10Hz 、 1.0Hz を順に示している。 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層に現れる温度変化振幅の最大値についてみると、 10Hz では 120mK 、 1Hz では 220mK となっている。

図9B(d)右上と右下の図面が、図9Aの上面に対する $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{NdFeB}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体のロックイン位相信号像で、矩形波の周期電流の周波数 f が 10Hz 、 1.0Hz を順に示している。熱拡散の影響により、参照信号との位相差が空間的に連続的に変化している。

[0063] 図9B(d)を参照して、温度変化振幅は $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{NdFeB}$ 系磁石界面近傍で最大値を示す。例えば $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 層の電流軸方向 x の幅のうち四分の一から二分の一の領域で、温度変化の最大値が得られる。他方で、

磁気軸方向 y 軸方向では温度変化分布の依存性は見られない。

[0064] 図9Cは、横型熱電変換用の $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体の磁気特性および横型熱電変換特性を表している。

図9C(e)は、人工傾斜型多層積層体に用いたものと同じ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石に関するヒステリシス曲線で、横軸が印加磁場 $\mu_0 H$ 、縦軸が試料の磁化 $\mu_0 M$ を示しており、印加磁場 $\mu_0 H$ が $\pm 2.5 \text{ T}$ の範囲内で飽和磁化が $\pm 1.2 \text{ T}$ のループ曲線を描いている。このように、横型熱電変換用の $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体では、大きな保磁力および残留磁化が得られていることがわかる。

図9C(f)は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系永久磁石を消磁させた状態と着磁させた状態における温度変化の平均振幅値を示している。着磁方向は図9Aに示されるように、人工傾斜型多層積層体の積層方向に直交する方向である。図9C(f)の温度変化は図9Aの上面を測定した結果であり、横軸を周波数 (Hz)、縦軸を温度変化の平均振幅値 (mK) で示したものである。図9に示される結果は全て、磁場を印加していない、即ち印加磁束密度 $\mu_0 H$ が 0 T の場合を示している。矩形波の周期電流の周波数 f が 10 Hz 、 5 Hz 、 2 Hz 、 1.0 Hz 、 0.5 Hz に対して、磁化していない状態での温度変化の平均振幅値 (mK) は、夫々 25 、 38 、 70 、 105 、 130 mK となっている。これに対して、の時の結果を順に示している。磁化した状態での温度変化の平均振幅値 (mK) は、夫々 26 、 40 、 75 、 110 、 145 mK となっている。

図9C(g)は、横軸を周波数 (Hz)、縦軸を $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系永久磁石を生じさせた状態と着磁させた状態における平均振幅値の変化率 δ で示したものである。矩形波の周期電流の周波数 f が 10 Hz 、 5 Hz 、 2 Hz 、 1.0 Hz 、 0.5 Hz に対して、変化率 δ は、夫々 8 、 8 、 8 、 8 、 9% となっている。

[0065] 図9A～図9Cは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石と $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の組み合わせに基づくもので、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ は大きな磁気熱電効果を示すため、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

4 Bを消磁させた状態と着磁させた状態とで、いずれも磁場を印加せず測定しているにもかかわらず、着磁させた状態の方が磁気熱電効果により明らかに信号が増強され、ハイブリッド横型熱電変換を実現できている。図9C (g)より、着磁により8%程度温度変化信号が増大したことがわかる。

横型熱電変換用の永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体をこのように構成することで、永久磁石を組み込む有用性を含みつつ、磁気熱電効果（磁気ペルチェ効果や正常・異常エッチングスハウゼン効果など）で出力を増強することが出来る。

[0066] 次に、人工傾斜型多層積層体に基づくハイブリッド磁気熱電効果素子の製造方法を説明する。

実施例に用いた $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体および $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石人工傾斜型多層積層体はいずれも、放電プラズマ焼結法により作製した。ここで、放電プラズマ焼結法（SPS法：Spark plasma sintering）とは、機械的な加圧とパルス通電加熱とによって、被加工物の焼結・接合・合成を行う加工法である。一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加えて、パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱および粒子間に発生する放電プラズマエネルギーなどを複合的に焼結の駆動力としている。

[0067] 以上の実施例では、電流を入力として生成された温度変化信号を測定していたが、温度勾配を入力として同様の原理によりハイブリッド横型熱電発電を行うこともできる。

図10は、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体における熱起電力 V_{out} と出力電力 P_{out} の負荷電流 I_{load} 依存性を、様々な磁場値で測定した結果を表すもので、(a)は ΔT が7.9 KにおけるサンプルA、(b)は ΔT が9.8 KにおけるサンプルBに対する測定結果を表している。出力電力 P_{out} は、次式から推定された。

[数4]

$$P_{out} = |V_{out} * I_{load}| \dots (8)$$

正の磁場を印加することにより、出力電力 P_{out} が増強しており、磁気熱電効果により発電出力も向上できることが示された。

[0068] なお、上記の実施例においては、人工傾斜型多層積層体におけるハイブリッド横型熱電温度変調素子構造として、第1の熱電材料の層として $Bi_{100-x}Sb_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$)、第2の熱電材料の層として $Bi_{2-y}Sb_yTe_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$) の場合を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、別の物質の組合せとしても良い。

この場合、縦型磁気熱電効果として、 $5 \mu V/K$ 以上の熱電能変化を示すとよく、例えばBi、Bi系合金がある。また、横型磁気熱電効果として、 $5 \mu V/K$ 以上の熱電能変化を示すとよく、例えばBi、Bi系合金、 Co_2MnGa 、 Co_2MnAl 、 $SmCo_5$ がある。上記を組み合わせた結果、ハイブリッド横型熱電温度変調素子としての性能指数が0.1以上であるとよい。

[0069] ここで、ハイブリッド横型熱電温度変調素子に用いられる第1の熱電材料の層と第2の熱電材料の層の個別の熱電能、電気抵抗率 ρ 、並びに熱伝導率 κ の測定に関しては次のように行う。

熱電能の測定に関しては、例えばJIS R 1650-1 ファインセラミックス熱電材料の測定方法 第1部：熱電能に規定された熱電能の測定方法や、特許第6202580号公報 (WO2015/025586A1) に開示された測定方法を用いるとよい。

電気抵抗率 ρ の測定に関しては、直流四端子法や交流2端子法を用いるとよい。熱伝導率 κ の測定に関しては、例えば、試料に定常的な温度勾配を与え、試料の各位置における温度を熱電対やサーモグラフィによって測定することで算出する定常法や、熱拡散率・比熱容量・密度を夫々レーザーフラッ

シュ法・示差走査熱量計・アルキメデス法で測定し、1次の積をとることで算出する方法を用いるとよい。

熱伝導率 κ の計算に関しては、例えばJIS R 1650-3 ファインセラミックス熱電材料の測定方法 第3部：熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の熱伝導率の計算の項に記載された次の式により求めるとよい。

[数5]

$$\kappa = \alpha \cdot C \cdot \rho / (1 + \nu)^3 \quad \dots (9)$$

ここに、 κ ：熱伝導率[W/(m・K)]

α ：熱拡散率(m²/s)

C ：比熱容量[J/(kg・K)]

ρ ：室温における試料のかさ密度(kg/m³)

ν ：線膨張

[0070] 人工傾斜型多層積層体における熱電能や性能指数は、磁気熱電効果を考慮しない場合、以下のように算出される。互いに直交する層平行方向（//）と層垂直方向（⊥）に基底ベクトルをとった場合のゼーベックテンソルは、次式のように表される。この時点でゼーベックテンソルの非対角項は0である。

[数6]

$$S = \begin{pmatrix} S_{//} & 0 \\ 0 & S_{\perp} \end{pmatrix}, \quad S_{//} \neq S_{\perp} \quad \dots (10)$$

この材料を図11Aのように、層状構造とのなす角が θ となるよう、長さ l 、厚さ d の長方形に切り出したものが人工傾斜型多層積層体である。各辺の向きをそれぞれ x 軸、 z 軸とし、 z 軸方向の厚さ d に渡って温度差 ΔT を加えたときに、素子の x 軸方向における両端の間に生じる起電力を ΔV_x とす

る。入出力の向きである x 軸および z 軸に沿ってゼーベックテンソルを書き直した場合、その横熱電能 S_{xz} は次式で表され、有限の値をとる。

[数7]

$$S_{xz} = 1/2 (S_{//} - S_{\perp}) \sin 2\alpha \quad \dots (11)$$

ここで (1) 式を用いて起電力を求めると、

[数8]

$$\Delta V_x = \int_{-l/2}^{l/2} E_x dx = -\frac{l\Delta T}{2d} (S_{//} - S_{\perp}) \sin 2\alpha \quad \dots (12)$$

となる。

[0071] 人工傾斜型多層積層体における横型熱電効果による無次元性能指数は次のように定義される。

[数9]

$$Z_{xz}T = \frac{S_{xz}^2}{\rho_{xx} \kappa_{zz}} T \quad \dots (13)$$

ここで、電気抵抗率 ρ_{xx} 及び熱伝導率 κ_{zz} は、例えば H. Zhou et al., “Geometrical Optimization and Transverse Thermoelectric Performances of Fe/Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} Artificially Tilted Multilayer Thermoelectric Devices” *Micromachines* 13, 233 (2022) に記載された (3) ~ (9) 式に準拠して推定するとよい。

[0072] <BiSb/BiSbTe 積層体の巨大な異方性>

今回用いた第1の熱電材料 (BiSb : Bi₈₈Sb₁₂) と第2の熱電材料 (BiSbTe : Bi_{0.2}Sb_{1.8}Te₃) は多結晶体であり、それぞれの材料自体は等方的である。しかし、図11Aのように積層体とし等価回路を計算すると、積層体のマクロな熱電特性は以下のように層平行方向 (//) と

層垂直方向（ \perp ）に関して異方的になる。

[数10]

$$S_{//} = \frac{tS_{\text{BiSbTe}} + (1-t)S_{\text{BiSb}}}{\frac{\rho_{\text{BiSbTe}}}{t} + \frac{\rho_{\text{BiSb}}}{1-t}}, \quad S_{\perp} = \frac{tS_{\text{BiSbTe}} + (1-t)S_{\text{BiSb}}}{\frac{\kappa_{\text{BiSbTe}}}{t} + \frac{\kappa_{\text{BiSb}}}{1-t}} \quad \dots(14)$$

$$\rho_{//} = \frac{1}{\frac{t}{\rho_{\text{BiSbTe}}} + \frac{1-t}{\rho_{\text{BiSb}}}}, \quad \rho_{\perp} = t\rho_{\text{BiSbTe}} + (1-t)\rho_{\text{BiSb}} \quad \dots(15)$$

$$\kappa_{\perp} = t\kappa_{\text{BiSbTe}} + (1-t)\kappa_{\text{BiSb}}, \quad \kappa_{//} = \frac{1}{\frac{t}{\kappa_{\text{BiSbTe}}} + \frac{1-t}{\kappa_{\text{BiSb}}}} \quad \dots(16)$$

[0073] ここで t は BiSbTe の厚さの割合 $t_{\text{BiSbTe}} / (t_{\text{BiSb}} + t_{\text{BiSbTe}})$ である。今回用いた BiSb と BiSbTe の熱電特性は、表1に示すように互いに大きく異なっている。これにより、積層体の熱電特性に巨大な異方性が発現することとなる。

[表1]

Material	Bi _{0.4} Sb _{1.2}		Bi _{0.2} Sb _{1.2} Te ₂	
	0 T	0.8 T	0 T	0.8 T
σ (10^5 S/m)	5.88	4.90	1.38	1.38
κ (W/mK)	4.7	4.3	1.0	1.0
S_S (10^6 V/K)	-86.7	-108.6	171.0	170.4
S_N (10^6 V/K)	n.a.	-15.6	n.a.	-1.7
$Z_S T$ at 300 K	0.29	0.40	1.23	1.22
$Z_N T$ at 300 K	n.a.	8.3×10^{-3}	n.a.	1.2×10^{-4}

ここで、 σ 、 κ 、 S_S 、 S_N 、 $Z_S T$ 、及び $Z_N T$ はそれぞれ、電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数、ネルンスト係数、ゼーベック効果による性能指数、及びネルンスト効果による性能指数である。ゼーベック係数とペルチェ係数、およびネルンスト係数とエッチングスハウゼン係数の間にはオンサーガーの相反定理が成り立ち、ゼーベック係数とネルンスト係数に絶対温度を乗算すると、それぞれペルチェ係数とエッチングスハウゼン係数が得られる。

[0074] 本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子においても、人工傾斜型多層積層体全体としての熱伝導率は(16)式、電気抵抗率 ρ の逆数である電気伝導率 σ は(15)式から計算可能である。熱伝導率や電気伝導率の磁場・磁化依存性を考慮するのみでよく、式自体は同様である。

一方で横熱電能 S_{xz} に関しては、磁気ゼーベック・ペルチェ効果の寄与はそのままの式でゼーベック・ペルチェ係数の磁場・磁化依存性として考慮可能であるが、ネルンスト・エッチングスハウゼン効果の寄与が含まれておらず、解析的に計算することは困難である。そこでハイブリッド横型熱電温度変調素子の性能指数算出においては、 S_{xz} のみ直接実測する必要がある。

[0075] 図11Bは、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の熱電発電出力の磁場依存性を測定する場合の構成斜視図を表している。人工傾斜型多層積層体の頂部となる $x-y$ 平面にヒータを設けて、 z 軸方向の温度勾配を生成している。人工傾斜型多層積層体の x 軸方向に生ずる起電力は、電圧計 V によって測定される。 y 軸方向には外部磁場 H が印加される。

図11Cは、図11Bの装置における温度差 ΔT と起電力 V の相関図において、外部磁場 H 依存性を示す図である。温度差 ΔT を1.4 K、3.6 K、5.7 K、7.9 Kとするとき、外部磁場 H が0 Tの場合は、起電力 V が夫々 -0.45 mV、 -1.1 mV、 -1.8 mV、 -2.5 mVとなっている。外部磁場 H が0.8 Tの場合は、起電力 V が夫々 -0.5 mV、 -1.2 mV、 -1.95 mV、 -2.7 mVとなっている。外部磁場 H が -0.8 Tの場合は、起電力 V が夫々 -0.4 mV、 -1.0 mV、 -1.65 mV、 -2.3 mVとなっている。このように、印加する外部磁場 H に応じて、起電力 V が増減する。起電力 V の温度差 ΔT 依存性は線形であり、その傾きと試料サイズから、横熱電能 S_{xz} を算出することができる。

図11Dは、図11Bの装置における、外部磁場 H と起電力 V の相関図において、温度差 ΔT 依存性を示す図である。

[0076] Co_2MnGa 系人工傾斜型多層積層体の横方向熱電発電出力の測定結果について説明する。

[0077] $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 及び $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ からなる人工傾斜型多層積層体は、SPSにより作製した Co_2MnGa 円板と Bi-Sb-Te 粉末または Bi-Te 粉末を交互に積層し、SPSによって接合することで作製した。

[0078] 図12Aは、 Co_2MnGa 系人工傾斜型多層積層体の熱電発電出力の磁場依存性を測定する場合の構成斜視図を表している。人工傾斜型多層積層体の頂部となる平面にヒータを設けて、厚さ方向に温度勾配を生成している。温度勾配 ∇T に垂直な試料の短軸方向に磁場 H を印加して、温度勾配 ∇T と磁場 H に垂直な試料の長軸方向に発生する起電力 V_T を測定した。

[0079] 図12Bは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の温度差 ΔT を変えたときの横方向起電力 V_T の磁場 H 依存性を測定した結果である。温度差 ΔT を1.8 K、3.7 K、5.6 K、7.6 K、9.5 Kとするとき、外部磁場 H が0.8 Tの場合は、起電力 V_T がそれぞれ-0.68 mV、-1.37 mV、-2.08 mV、-2.80 mV、-3.55 mVとなっている。外部磁場 H が-0.8 Tの場合は、起電力 V_T がそれぞれ-0.70 mV、-1.43 mV、-2.17 mV、-2.91 mV、-3.68 mVとなっている。このように、印加する外部磁場 H に応じて、起電力 V_T が増減する。起電力 V_T の温度差 ΔT 依存性は線形であり、その傾きと試料サイズから、横熱電能 S_{xz} を算出することができる。

[0080] 図12Cは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の温度差 ΔT を変えたときの横方向起電力 V_T の磁場 H 依存性を測定した結果である。温度差 ΔT を1.7 K、3.5 K、5.2 K、7.0 K、8.8 Kとするとき、外部磁場 H が0.8 Tの場合は、起電力 V_T がそれぞれ0.22 mV、0.44 mV、0.67 mV、0.90 mV、1.13 mVとなっている。外部磁場 H が-0.8 Tの場合は、起電力 V_T がそれぞれ0.19 mV、0.39 mV、0.60 mV、0.80 mV、1.00 mVとなっている。このように、印加する外部磁場 H に応じて、起電力 V_T が増減する。起電力 V_T の温度差 ΔT 依存性は線形であり、その傾きと試料サイズから、横熱電能 S_{xz} を算出することができる。

[0081] 図12Dは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 及び $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の横方向電界 E_T の温度勾配 ∇T 依存性を測定した結果である。温度勾配 ∇T に垂直な試料の短軸方向に印加した磁場 H を掃引しながら長軸方向に発生する起電力 V_T を測定し、試料の長さ l で正規化して横方向電界 $E_T = V_T / l$ を求めた。印加した磁場 H が+0.8 Tと-0.8 Tにおける起電力 V_T から求めた横方向電界 E_T は、温度勾配 ∇T に比例し、その傾き、即ち横熱電能 S_T は、印加磁場 H に応じて変化している。実測から求めた横熱電能 S_T とシミュレーションによって求めた電気伝導率 σ 及

び熱伝導率 κ から無次元性能指数 ZT を求めると、絶対温度 300K において、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の場合、磁場 H が $+0.8\text{T}$ と -0.8T のときそれぞれ 0.088 と 0.095 、 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体の場合、磁場 H が $+0.8\text{T}$ と -0.8T のときそれぞれ 0.010 と 0.008 であった。

Co_2MnGa 系人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換の無次元性能指数 ZT の外部磁場 H 印加による変調量は、これまでに報告された単一磁性材料における異常ネルンスト効果による無次元性能指数 ZT の最高値 ($\sim 7 \times 10^{-4}$) よりも数倍大きい。

以上のように、異常ネルンスト効果を人工傾斜型多層積層体に組み込み、ハイブリッド横型熱電温度変調素子として構成することで、異常ネルンスト効果単体の熱電変換性能よりも数倍大きな性能の変調を誘起することができる。

[0082] 図3から図9の実施例においては、本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子の温度変調現象（冷却・加熱現象）を直接測定し、ロックインサーモグラフィ画像信号の観測を通じて、磁気ペルチェ効果と正常エッチングスハウゼン効果を測定している。

[0083] また、上記の本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子の温度変調現象の立証に関しては、磁気ペルチェ効果又は正常エッチングスハウゼン効果の場合を立証しているが、自発磁化に由来する電子輸送現象では、異方性磁気ペルチェ効果又は異常エッチングスハウゼン効果を測定することで熱電変換素子の温度変調現象（冷却・加熱現象）の測定を通じて立証できる。異常エッチングスハウゼン効果によるハイブリッド横型熱電温度変調については、図12に示した実施例により相反現象である異常ネルンスト効果の寄与が確認されたため、実証されたこととなる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明のハイブリッド横型熱電温度変調素子によれば、磁気熱電効果を示す第1の熱電材料の層と第2の熱電材料の層、または磁気熱電効果を示す第

1の熱電材料の層と残留磁化を有し前記磁気熱電効果が無磁場下で駆動可能な第2の熱電材料の層とが交互に積層されているので、印加される磁場の増加や磁化させた状態で磁気ペルチェ効果又は正常・異常エッチングスハウゼン効果などの磁気熱電効果により温度変調現象を増強させることができる。従来のペルチェモジュールのような三次元的な複雑な接合構造がないので、素子の耐久性向上・低コスト化・吸発熱の高密度化に効果的である。

符号の説明

- [0085] 10 試料
- 20 電磁石
- 30 定電流源
- 40 赤外線カメラ
- 50 信号処理システム

請求の範囲

[請求項1]

互いに対向して配置された第1の電極および第2の電極と、
前記第1および第2の電極に挟持され、かつ前記第1および第2の電極の双方に電氣的に接続された積層体と、を備える熱電温度変調素子において、

前記積層体は、第1の熱電材料の層と、第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有し、前記第1の熱電材料と前記第2の熱電材料はペルチェ係数、電気伝導率、又は熱伝導率の少なくとも一つが異なる値を有し、前記第1又は第2の熱電材料の少なくとも一方が縦型磁気熱電効果または横型磁気熱電効果を発現し、

前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層の積層面は、前記第1の電極と前記第2の電極とが対向する方向に対して傾斜しており、

前記第1および第2の電極間に供給される電流、並びに磁気熱電効果を発生させる方向に印加される磁場により、前記熱電温度変調素子における前記対向する方向に垂直な方向に温度差が発生する、

ハイブリッド横型熱電温度変調素子。

[請求項2]

前記縦型磁気熱電効果は、 $5 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する磁気ペルチェ効果、又は自発磁化に由来する異方性磁気ペルチェ効果であり、

前記横型磁気熱電効果は、 $5 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する正常エッチングスハウゼン効果、又は自発磁化に由来する異常エッチングスハウゼン効果である、

請求項1に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。

[請求項3]

前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$) であり、

前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$) である、

- 請求項1又は2に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項4] 前記第1の熱電材料の層は、 Co_2MnGa 層であり、
前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$)
である、
請求項1又は2に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項5] 前記外部磁場は、永久磁石、電磁石、又は永久磁石および電磁石により、前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層に印加される請求項2に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項6] 前記第2の熱電材料の層は、残留磁化を有し、前記第1の熱電材料の層における前記磁気熱電効果が無磁場下で駆動可能であり、前記磁気熱電効果により横型熱電変換特性を向上させる永久磁石層である、
請求項1に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項7] 前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$)
であり、
前記第2の熱電材料の層は、 SmCo_5 系磁石、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石、アルニコ磁石、及びフェライト磁石からなる群から選択される1種類又は2種類以上の永久磁石材料である、
請求項6に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項8] 前記積層面の前記方向に対する傾斜角 θ が 10° 以上 80° 以下である請求項1に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項9] 前記熱電温度変調素子の性能指数が0.1以上である請求項1に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項10] 前記磁気熱電効果が発生させる方向に印加される磁場は、0.1T以上である請求項1に記載のハイブリッド横型熱電温度変調素子。
- [請求項11] 横型熱電変換素子に電流を供給すると共に、この電流供給方向と垂直な方向に磁場を印加して、前記横型熱電変換素子の電流供給方向と磁場印加方向と垂直な方向に温度差を発生させる、横型熱電変換素子を用いた温度変調方法であって、

前記横型熱電変換素子は、
互いに対向して配置された第1の電極および第2の電極と、
前記第1および第2の電極に挟持され、かつ前記第1および第2の電極の双方に電氣的に接続された積層体と、を備え、

前記積層体は、第1の熱電材料の層と、第2の熱電材料の層とが交互に積層された構造を有し、前記第1の熱電材料と前記第2の熱電材料はペルチェ係数、電気伝導率、又は熱伝導率の少なくとも一つが異なる値を有し、前記第1又は第2の熱電材料の少なくとも一方が縦型磁気熱電効果または横型磁気熱電効果を発現し、

前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層の積層面は、前記第1の電極と前記第2の電極とが対向する方向に対して傾斜しており、

前記第1および第2の電極を介して電流を供給すると共に、この電流供給方向と垂直な方向に磁場を印加して、前記横型熱電変換素子における前記対向する方向に垂直な方向に温度差を発生させる、横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。

[請求項12]

前記縦型磁気熱電効果は、 $5 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する磁気ペルチェ効果、又は自発磁化に由来する異方性磁気ペルチェ効果であり、

前記横型磁気熱電効果は、 $5 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上の熱電能変化を示すと共に、外部磁場に由来する正常エッチングスハウゼン効果、又は自発磁化に由来する異常エッチングスハウゼン効果である、

請求項11に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。

[請求項13]

前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{1.00-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 5.0$) であり、

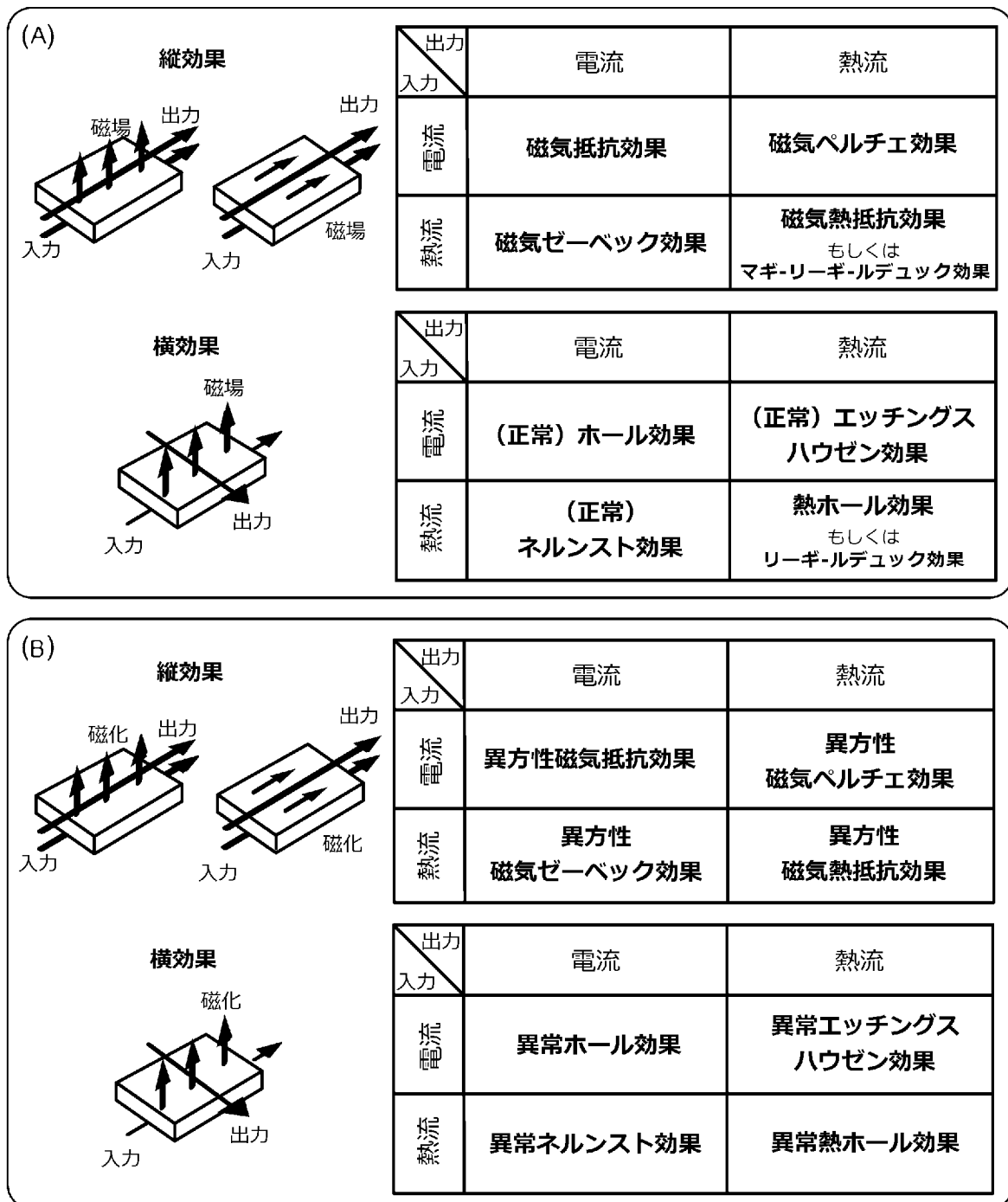
前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$) である、

請求項11又は12に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方

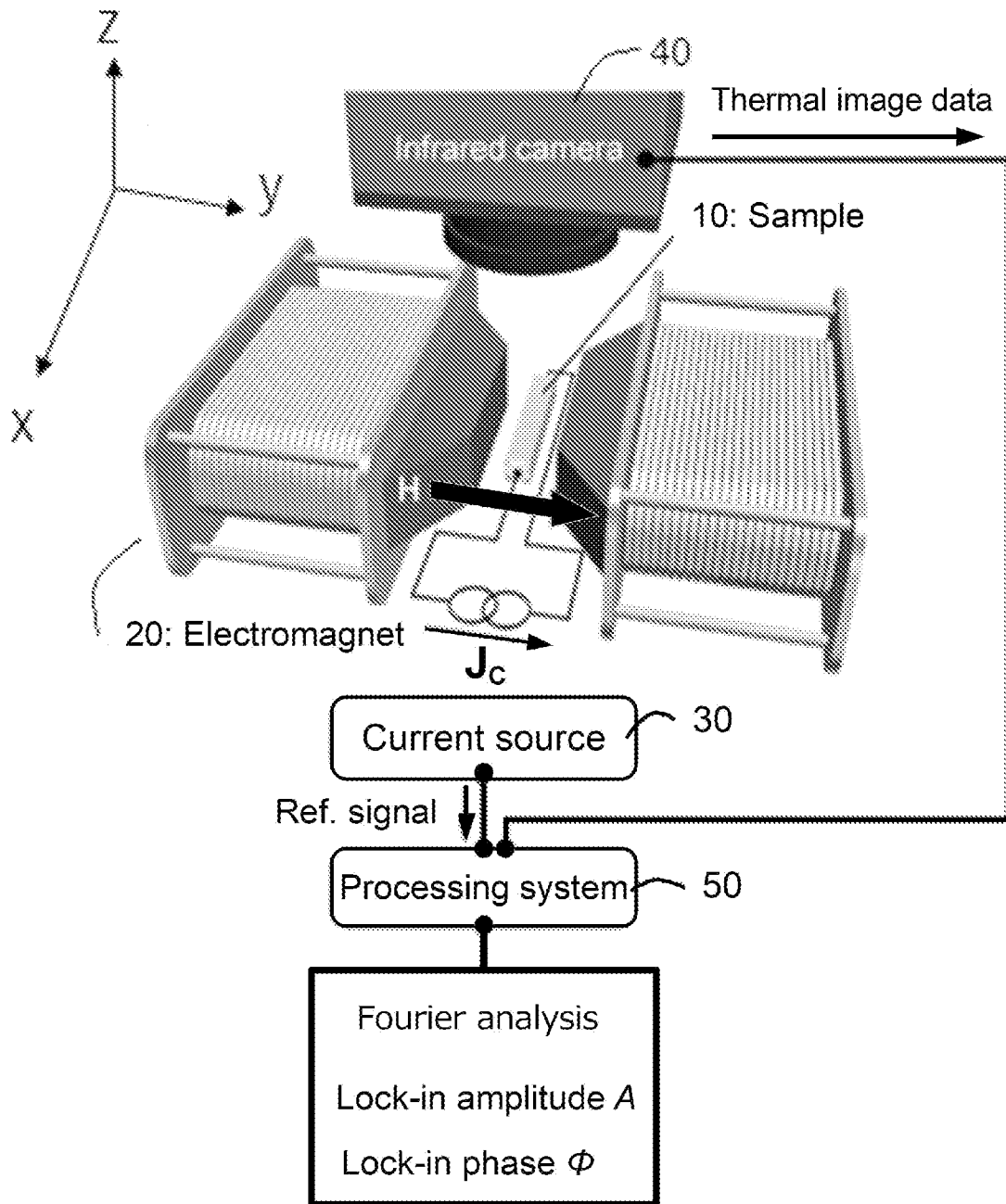
法。

- [請求項14] 前記第1の熱電材料の層は、 Co_2MnGa 層であり、
前記第2の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ 層 ($0 \leq y \leq 2$)
である、
請求項11又は12に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。
- [請求項15] 前記外部磁場は、永久磁石、電磁石、又は永久磁石および電磁石により、前記第1の熱電材料の層および前記第2の熱電材料の層に印加される請求項11又は12に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。
- [請求項16] 前記第2の熱電材料の層は、磁化していない状態と比較して、磁化させた状態で磁気熱電効果により前記横型熱電変換素子の出力を増強させる永久磁石層である、
請求項11に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。
- [請求項17] 前記第1の熱電材料の層は、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ 層 ($0 \leq x \leq 50$)
であり、
前記第2の熱電材料の層は、 SmCo_5 系磁石、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石、アルニコ磁石、及びフェライト磁石からなる群から選択される1種類又は2種類以上の永久磁石材料である、
請求項16に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。
- [請求項18] 前記横型熱電変換素子の性能指数が0.1以上である請求項11に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。
- [請求項19] 前記磁気熱電効果を生じさせる方向に印加される磁場は、0.1T以上である請求項11に記載の横型熱電変換素子を用いた温度変調方法。

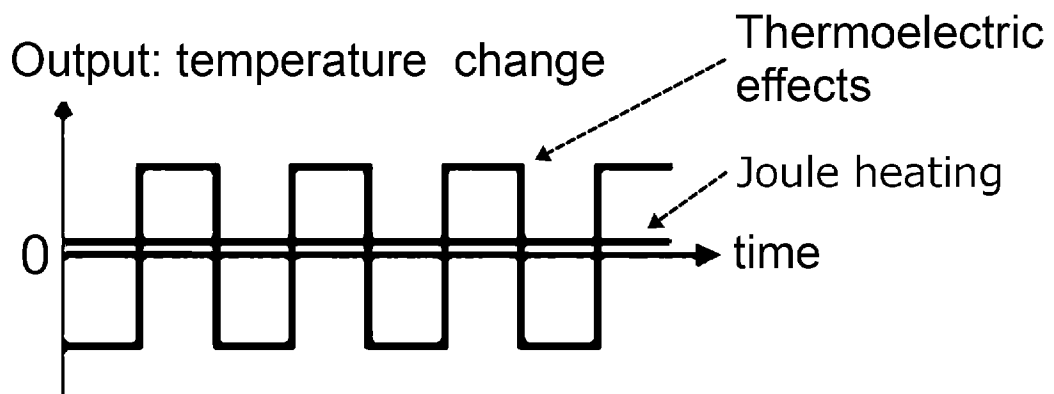
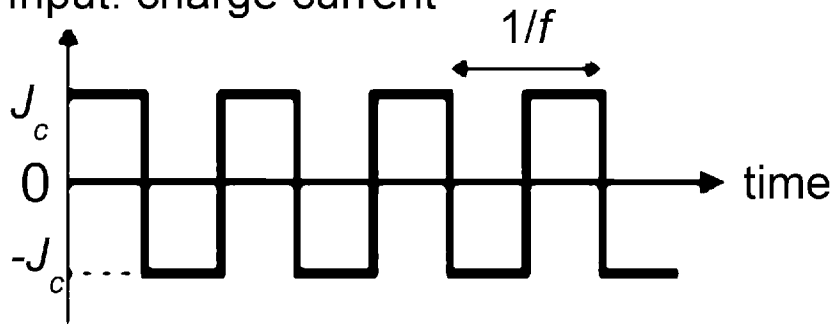
[図1]



[図2A]

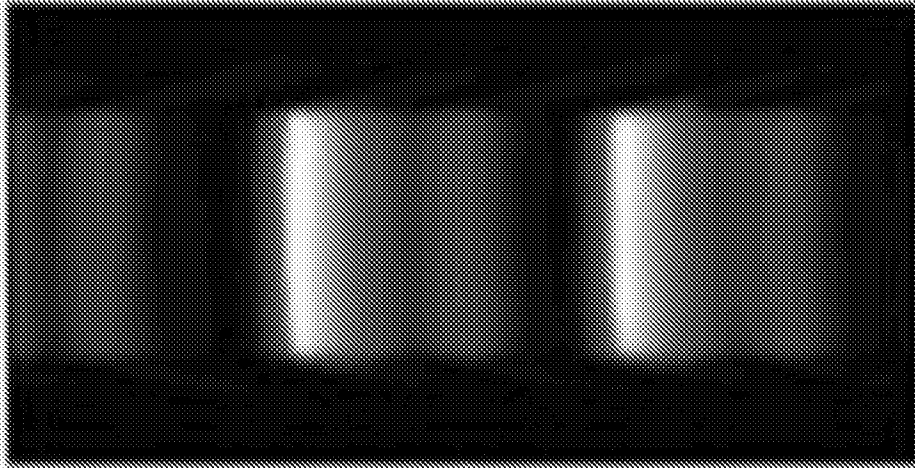


[圖2B]

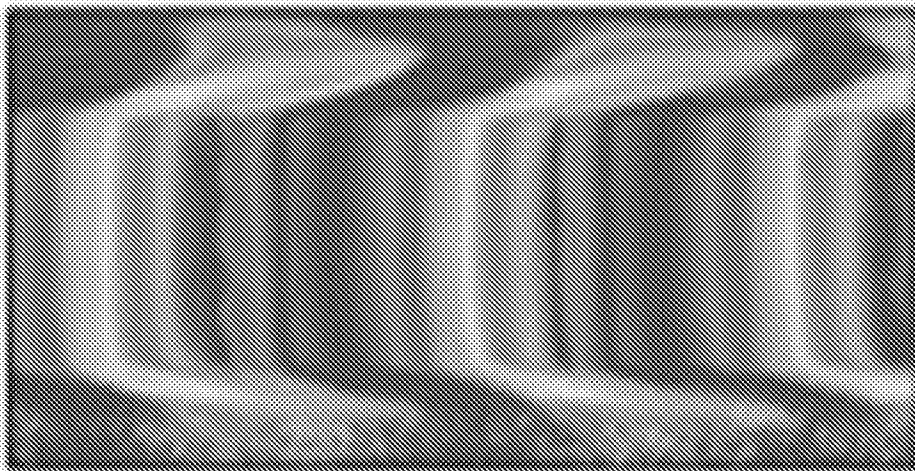
b Input: charge current

[図2C]

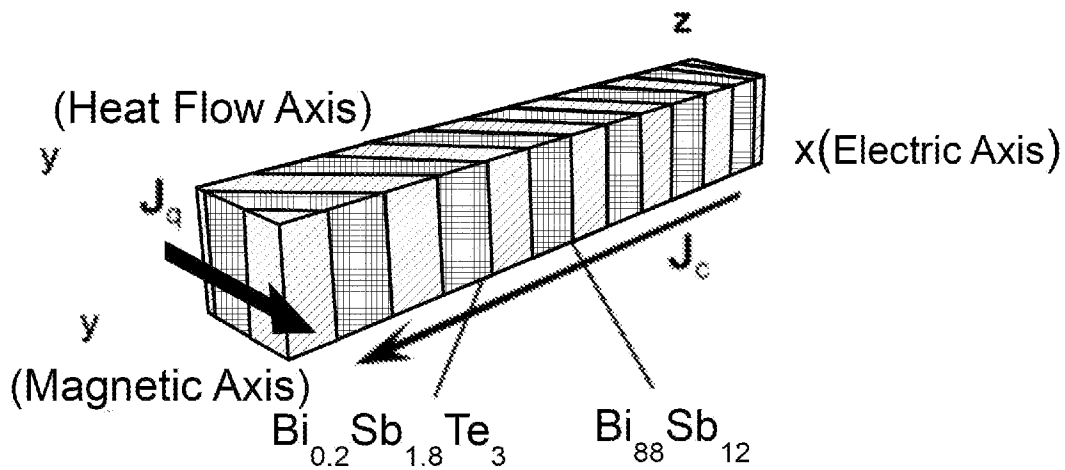
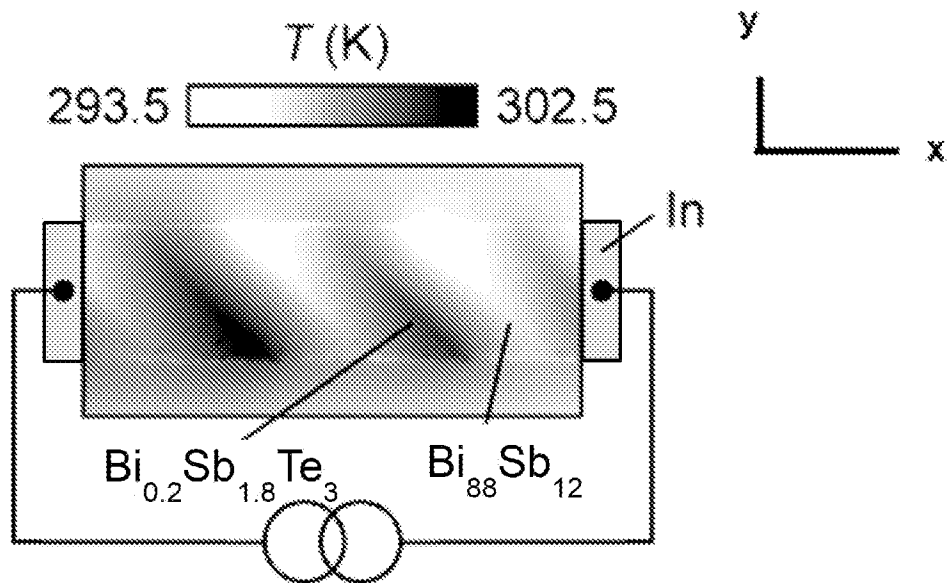
Lock-in amplitude A



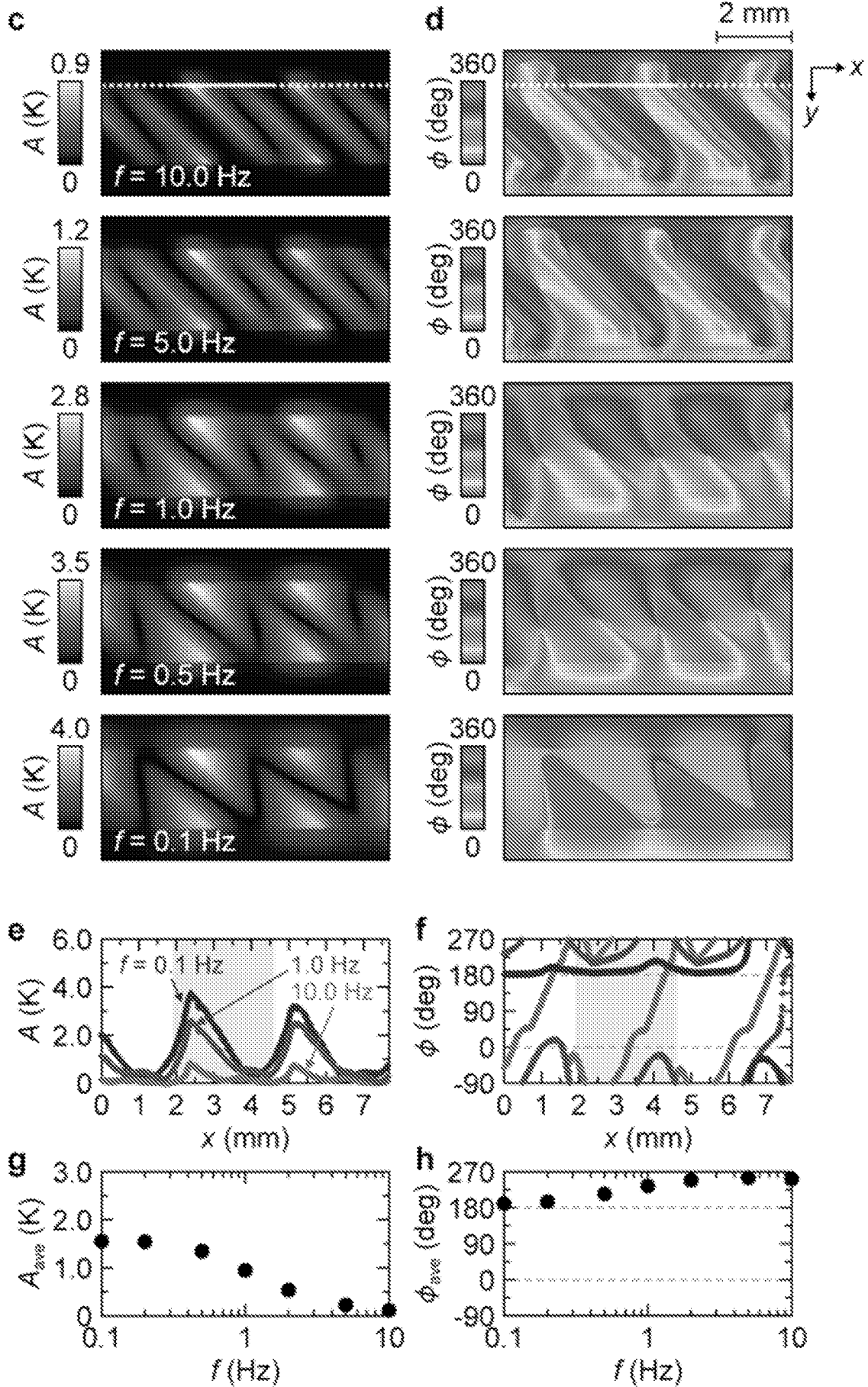
Lock-in phase ϕ



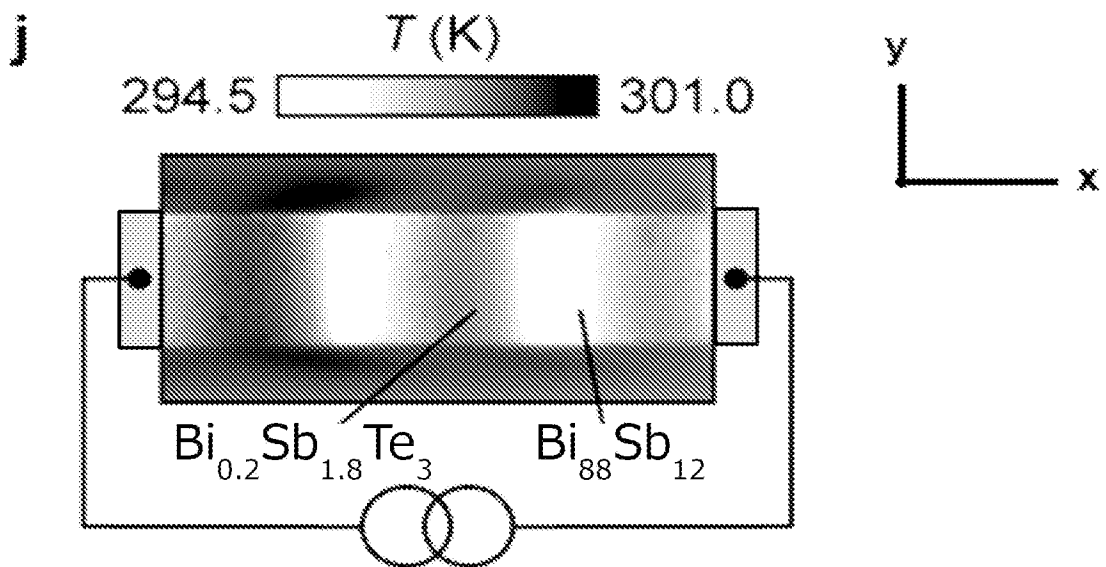
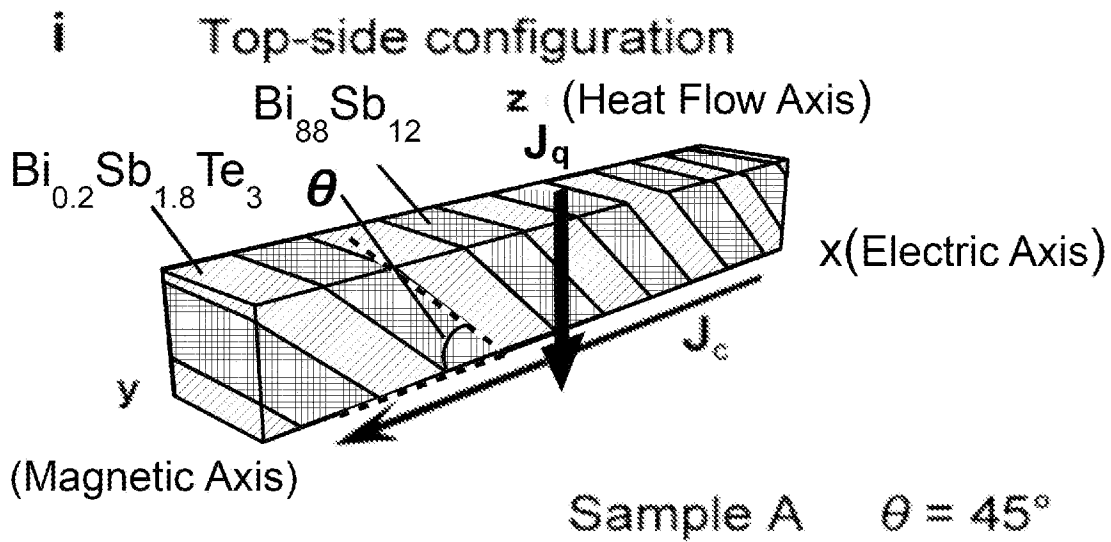
[図3A]

a Cross-section configuration**b**

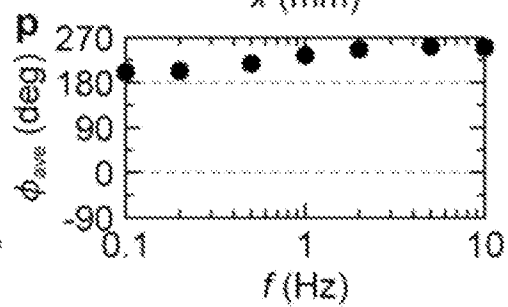
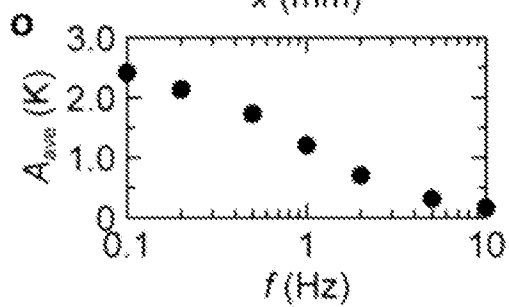
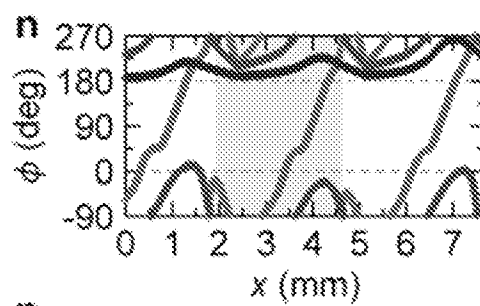
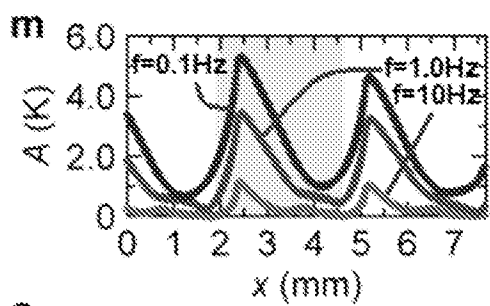
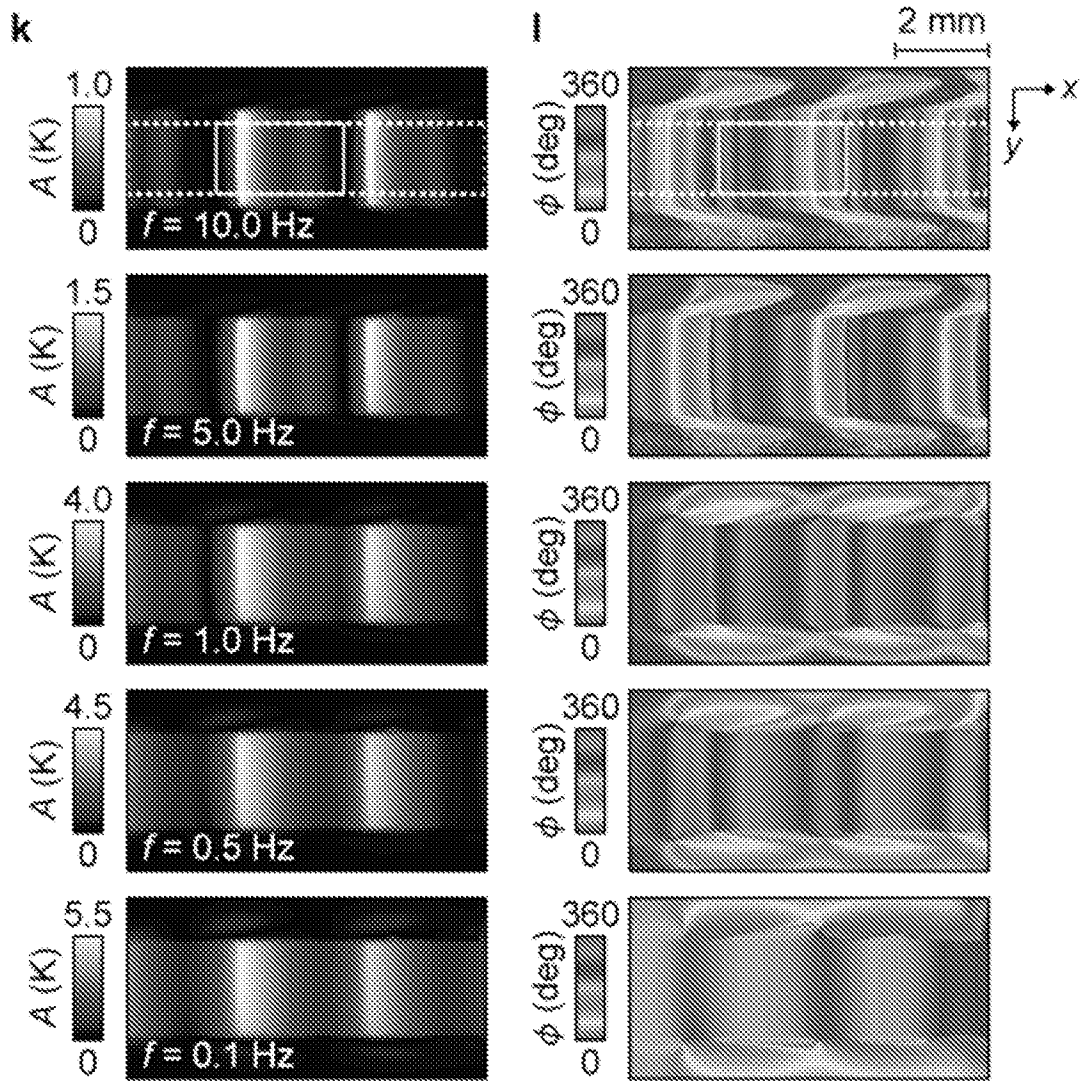
[3B]



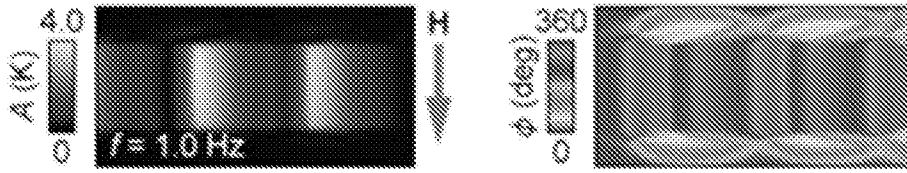
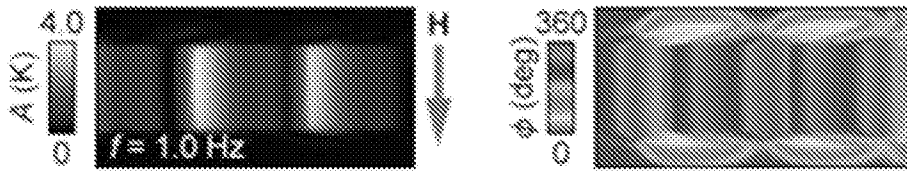
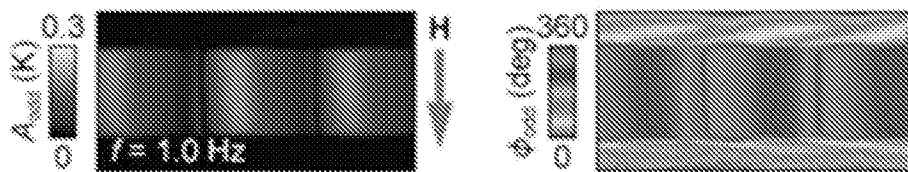
[圖3C]



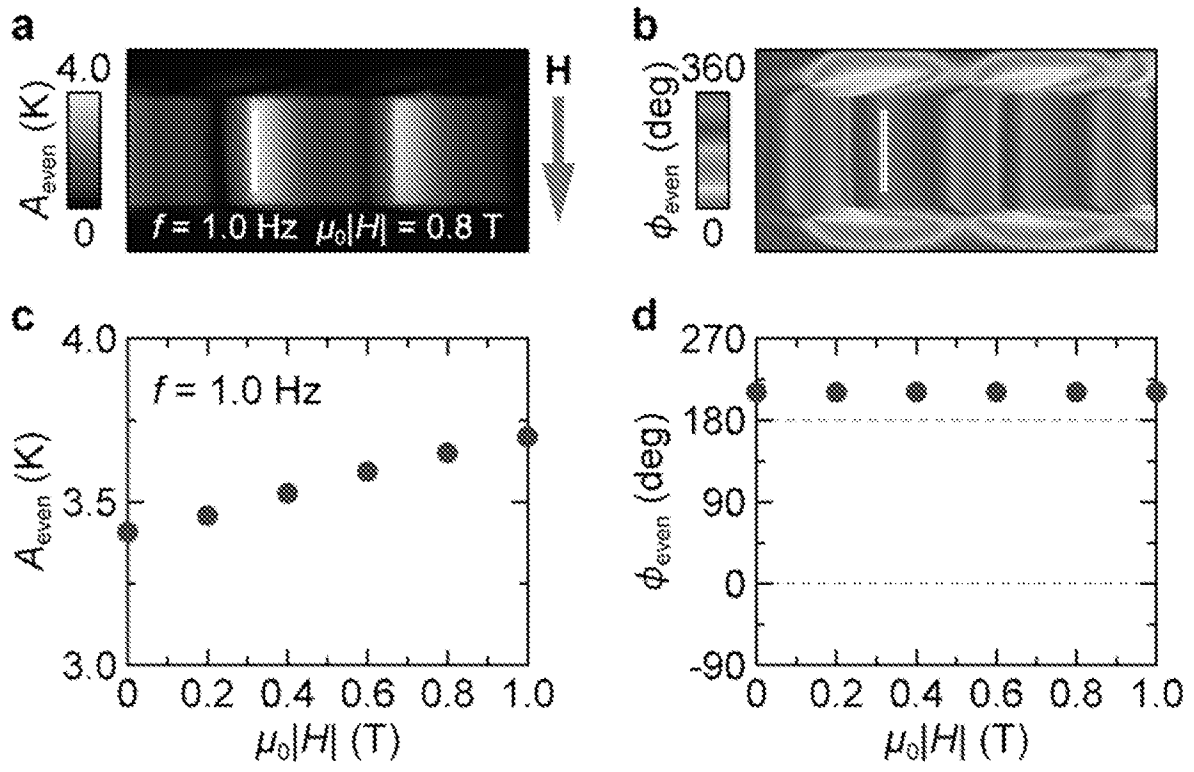
[3D]



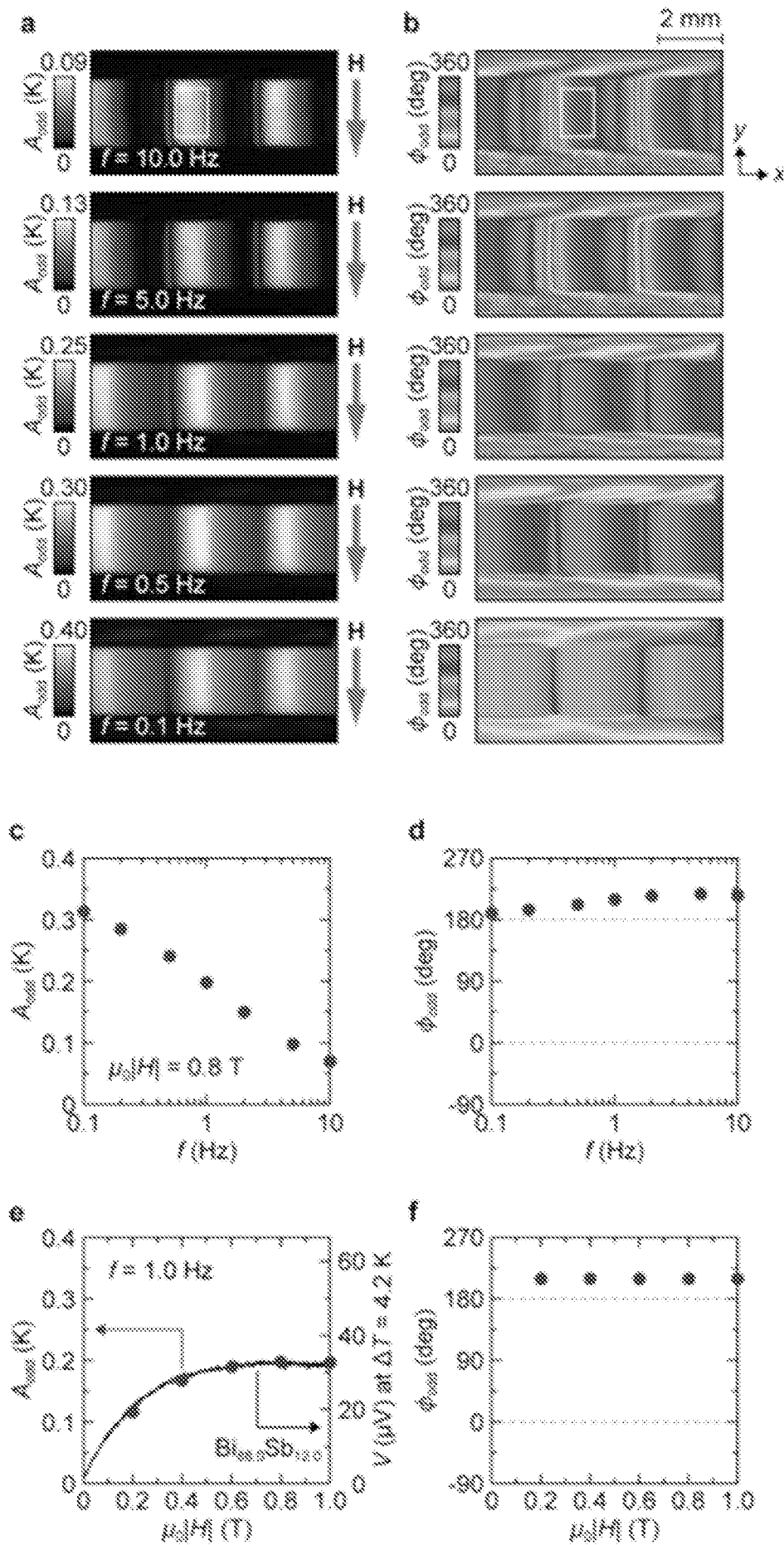
[図4]

a Raw images at $\mu_0 H = +0.8$ Tb Raw images at $\mu_0 H = -0.8$ Tc H -even dependent component at $\mu_0 |H| = 0.8$ Td H -odd dependent component at $\mu_0 |H| = 0.8$ T

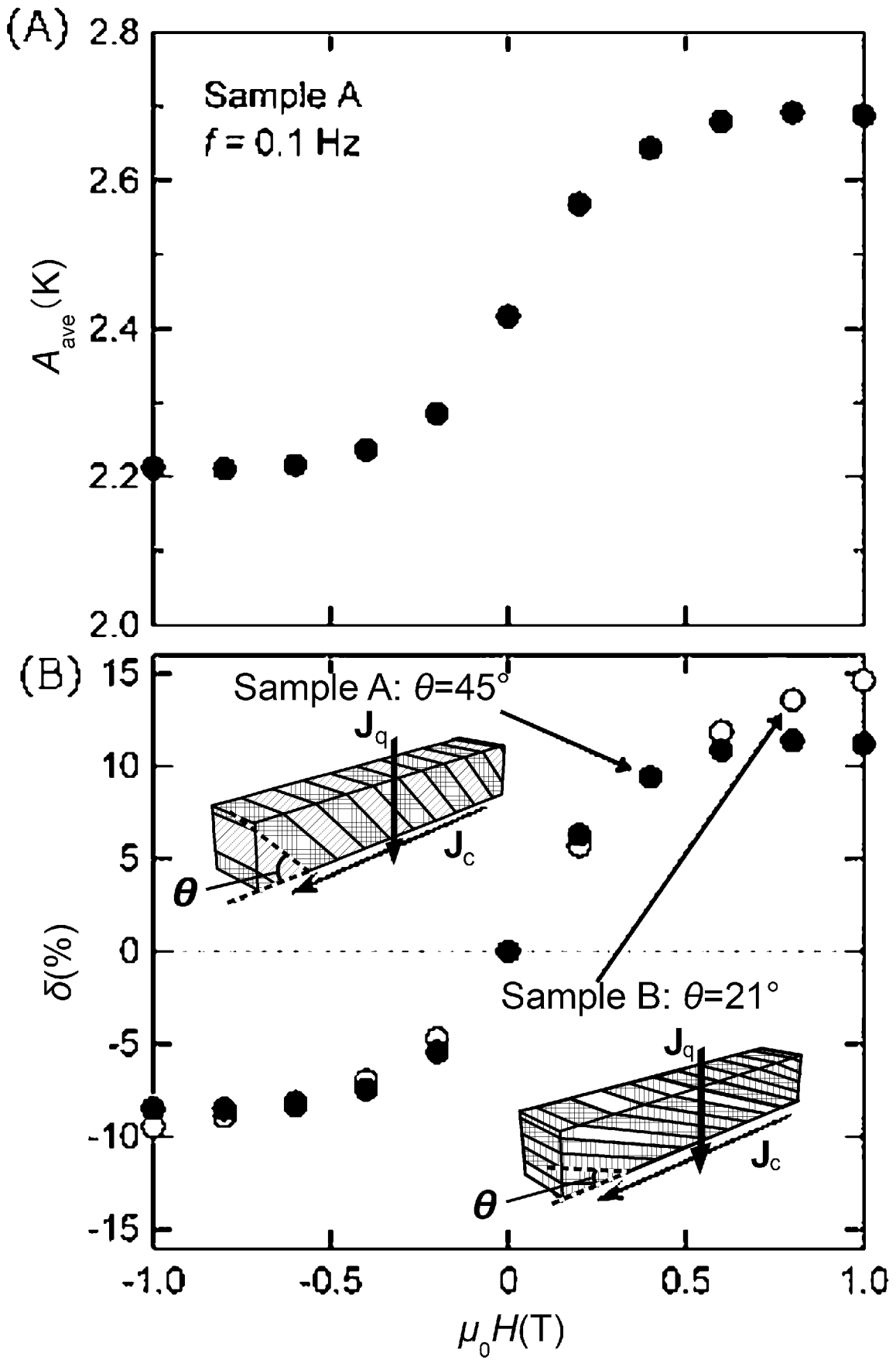
[5]



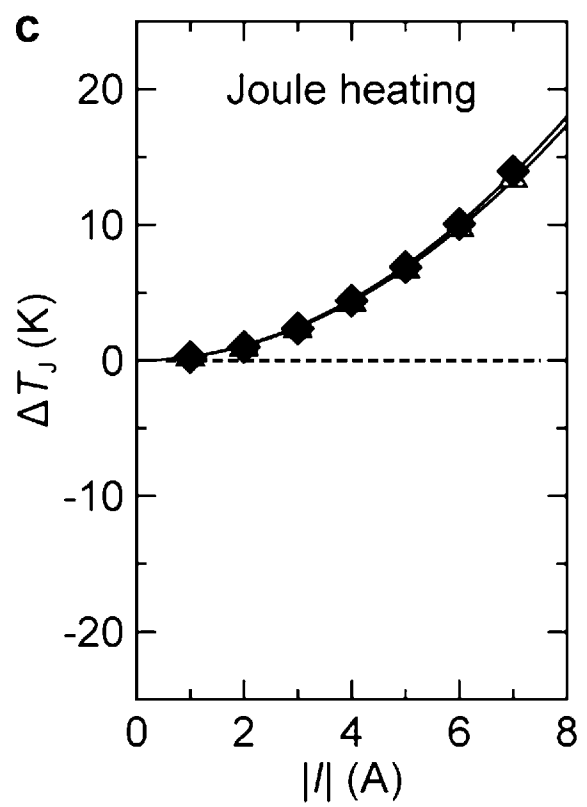
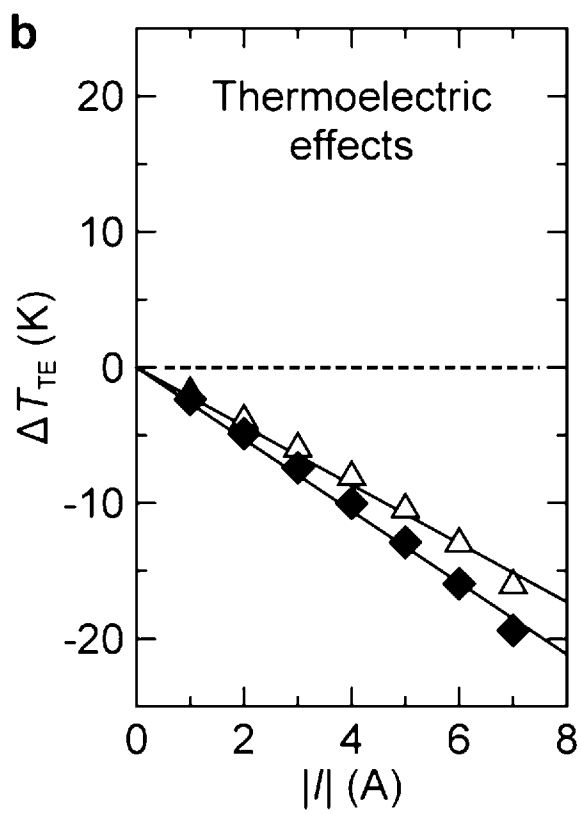
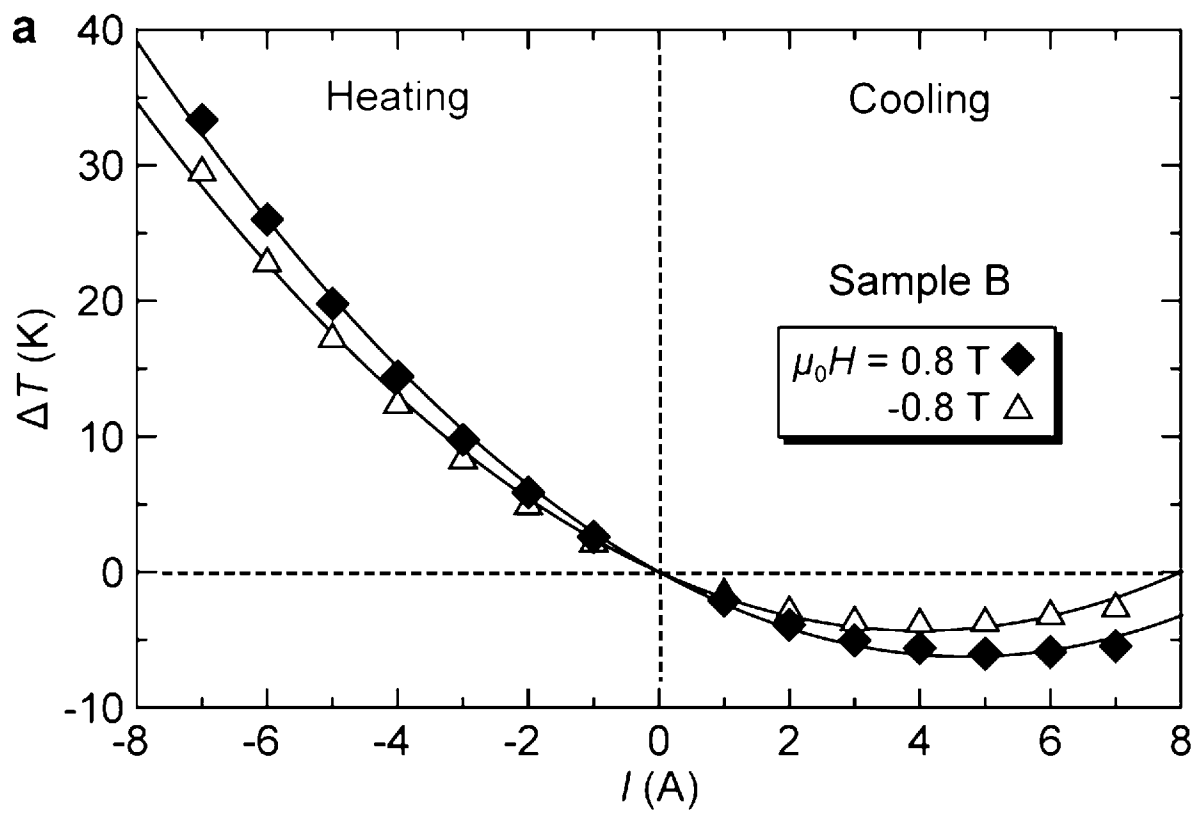
[Fig. 6]



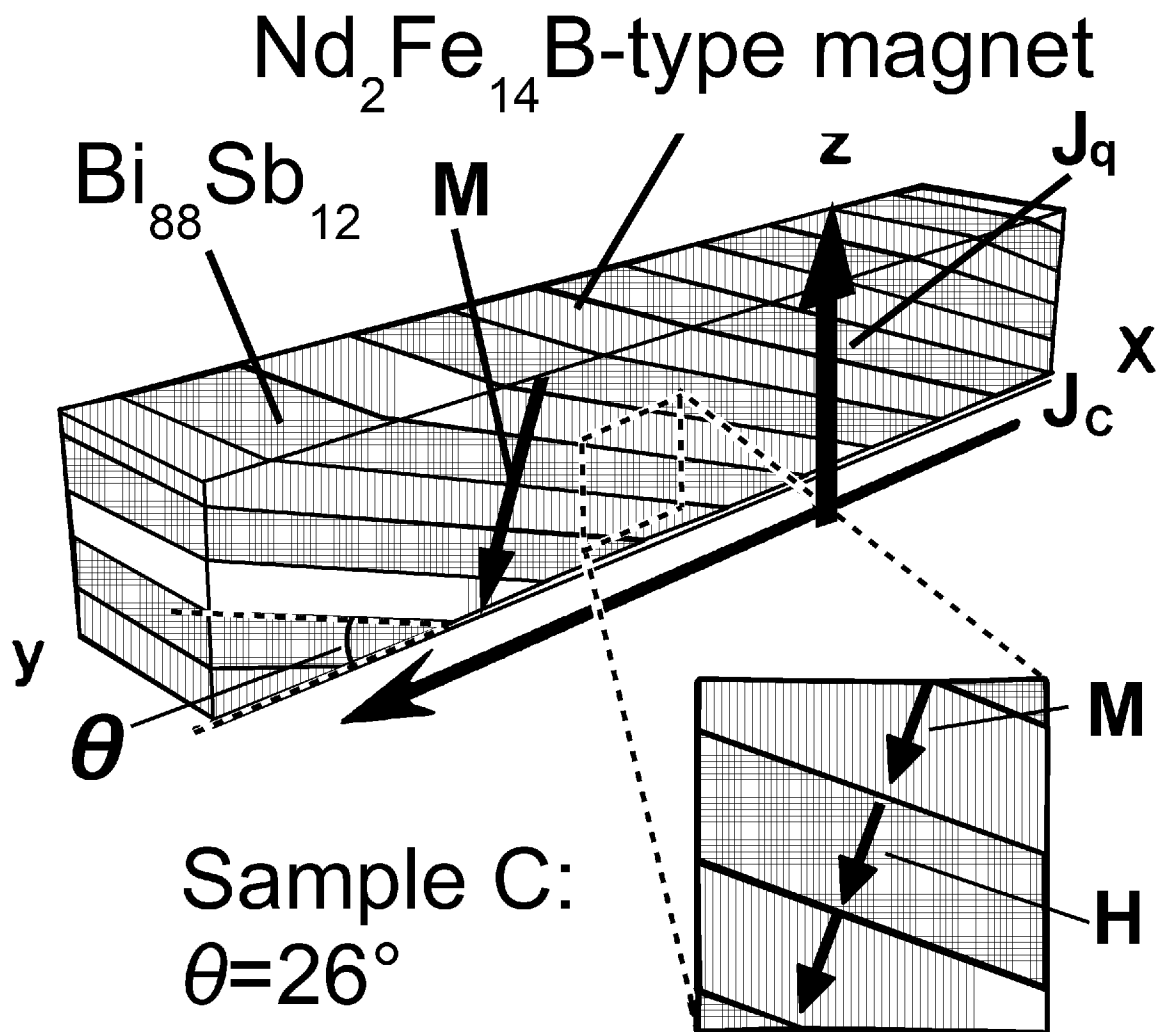
[図7]



[8]

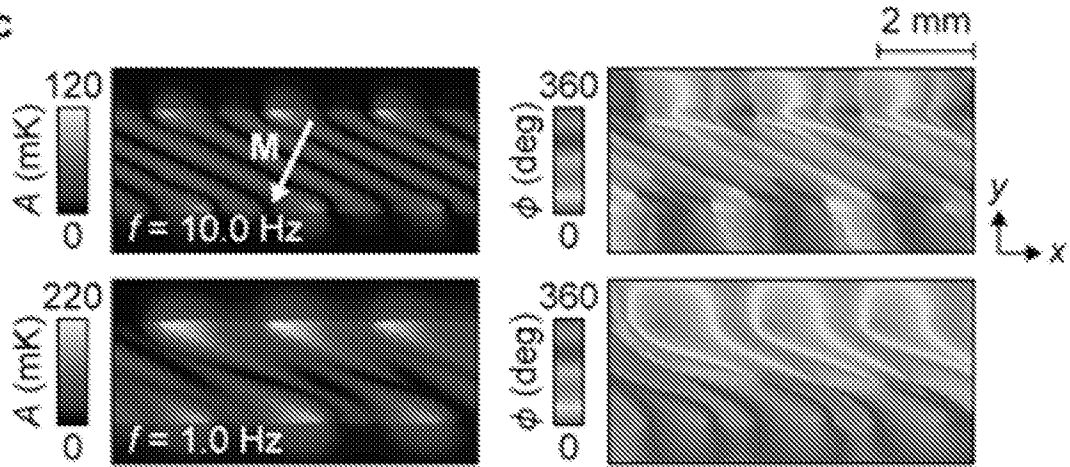


[図9A]

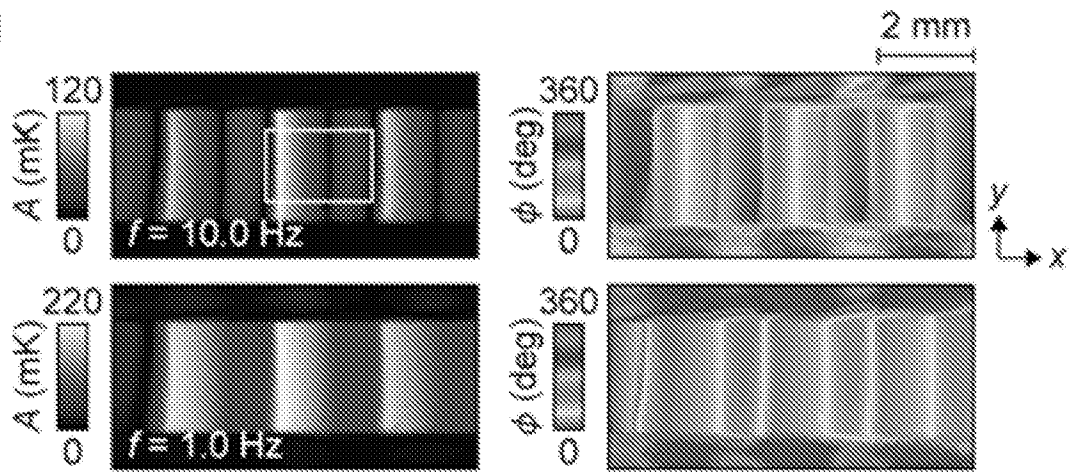


[9B]

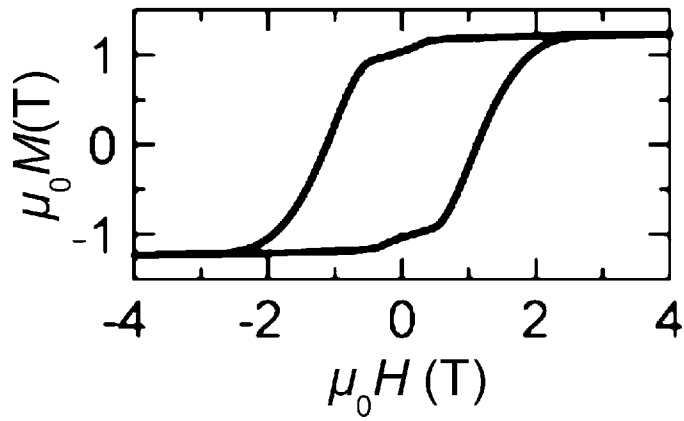
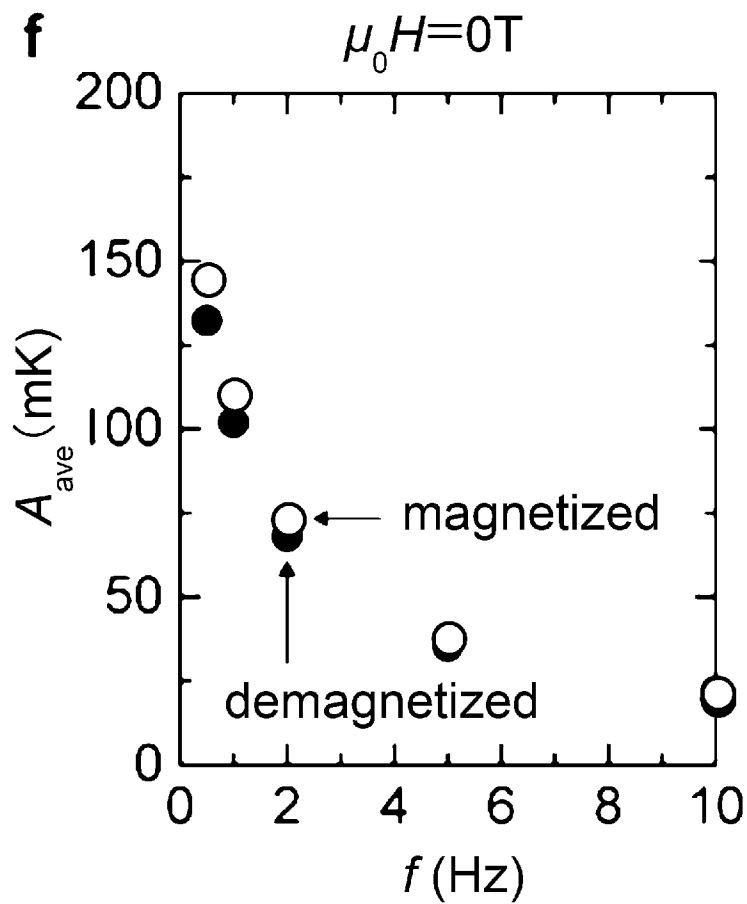
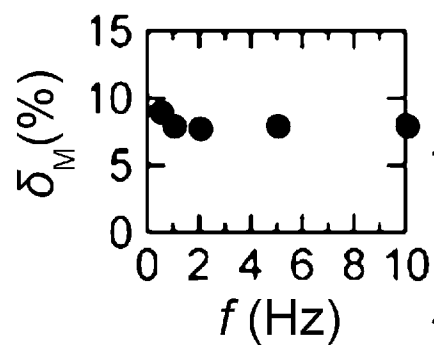
c



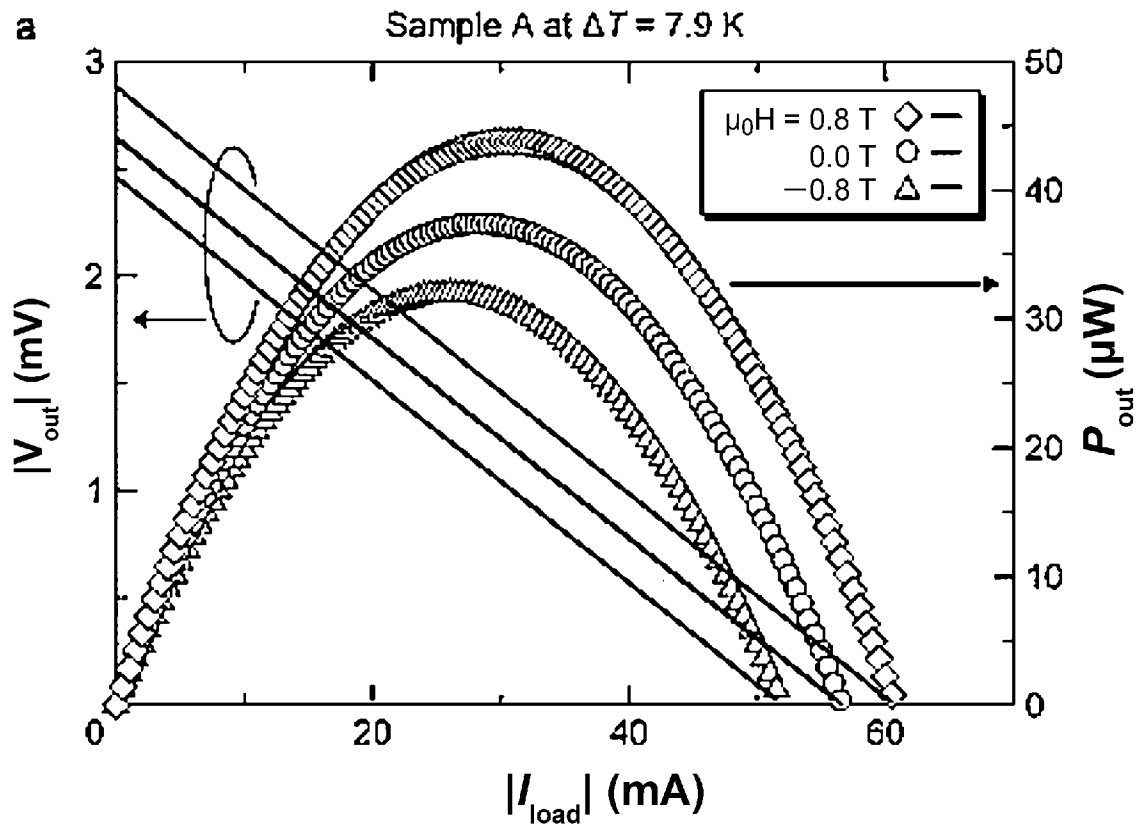
d



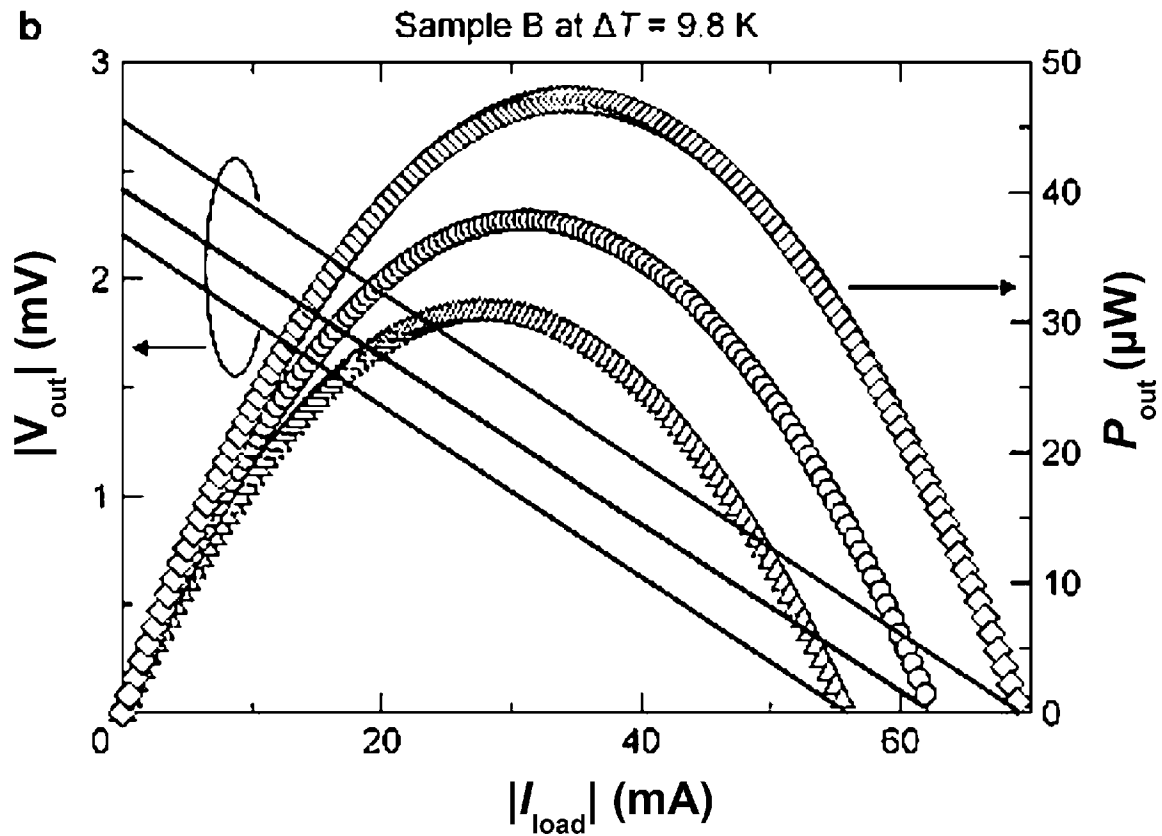
[9C]

e**f****g**

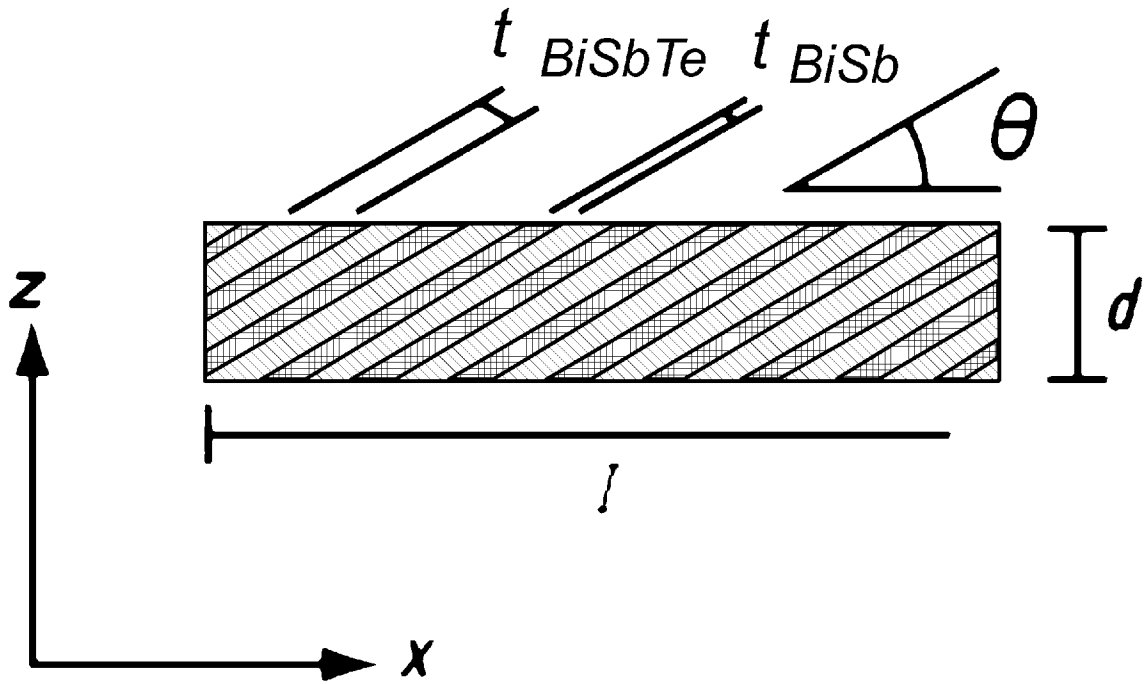
[図10A]



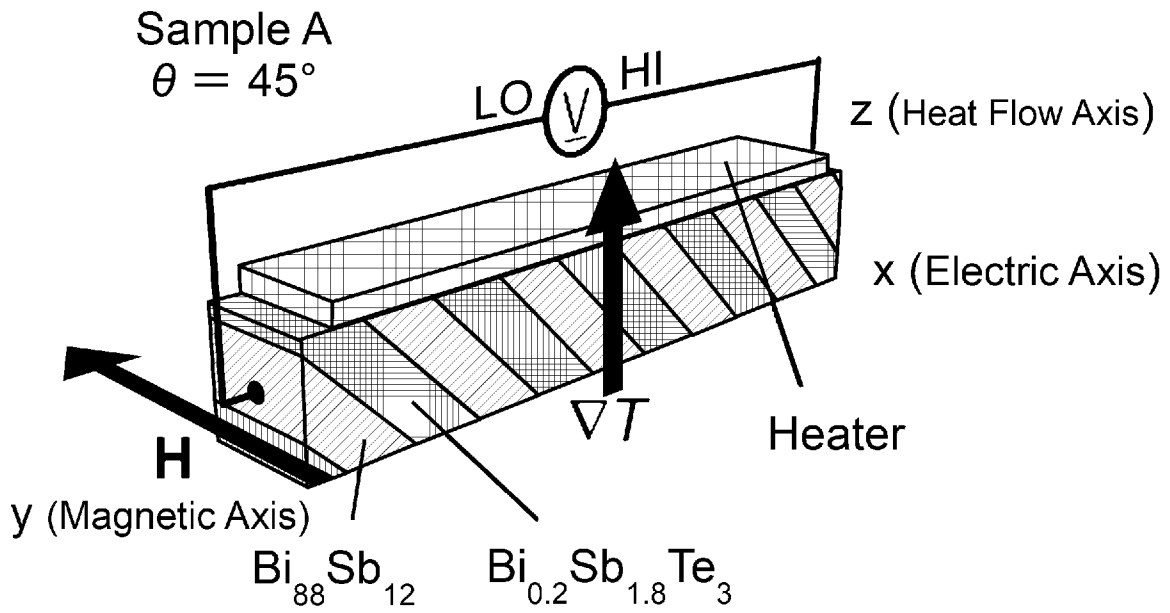
[図10B]



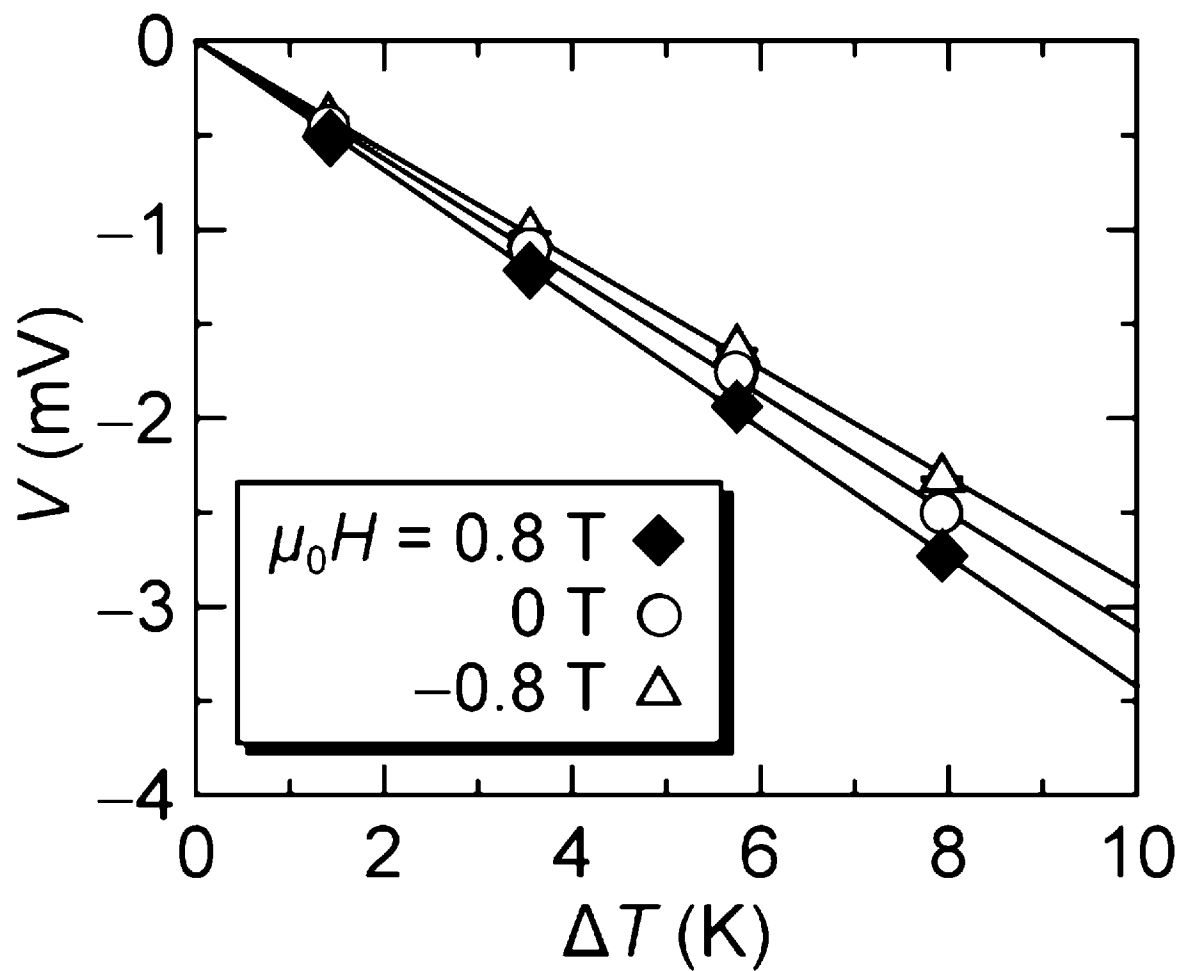
[圖11A]



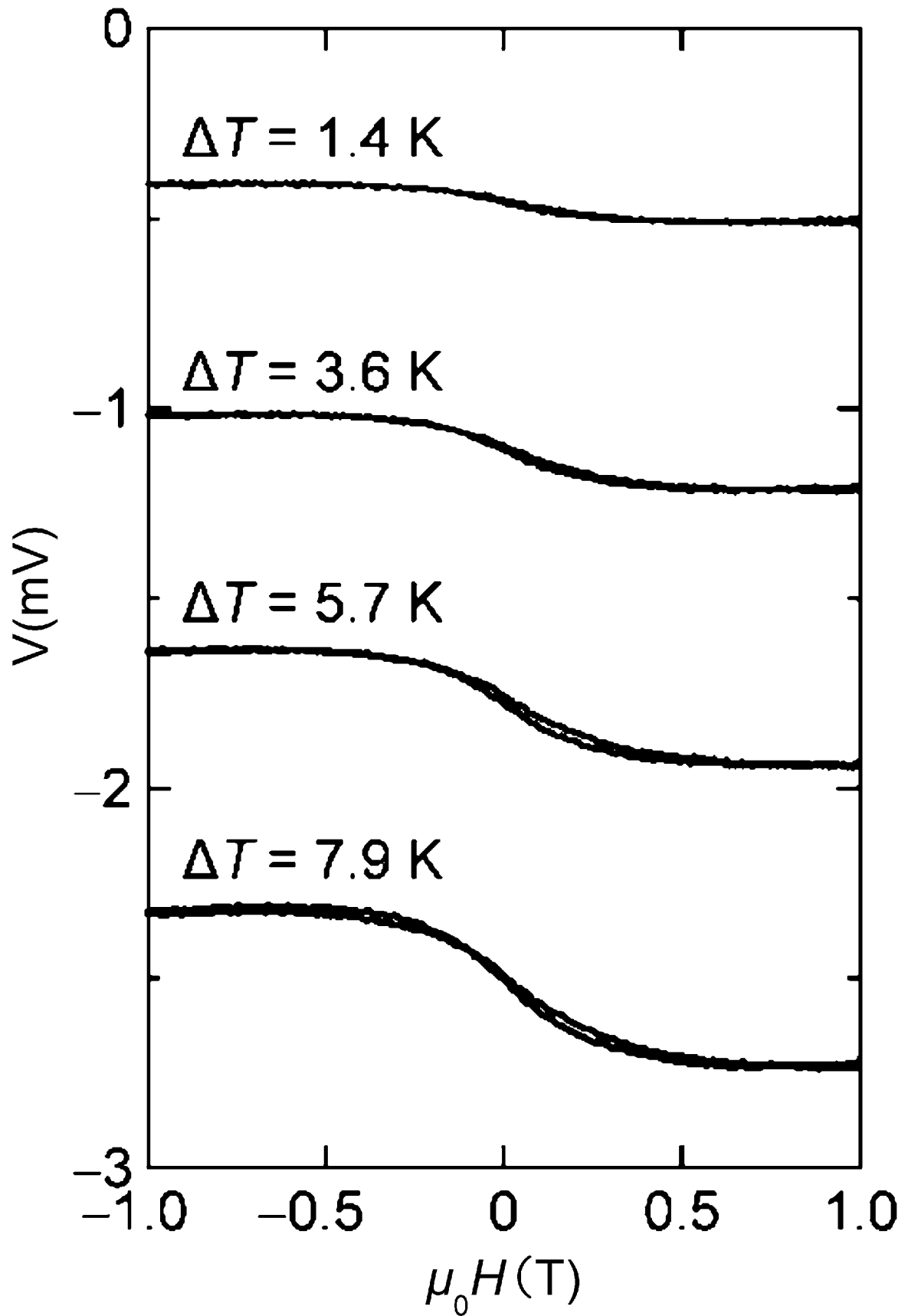
[圖11B]



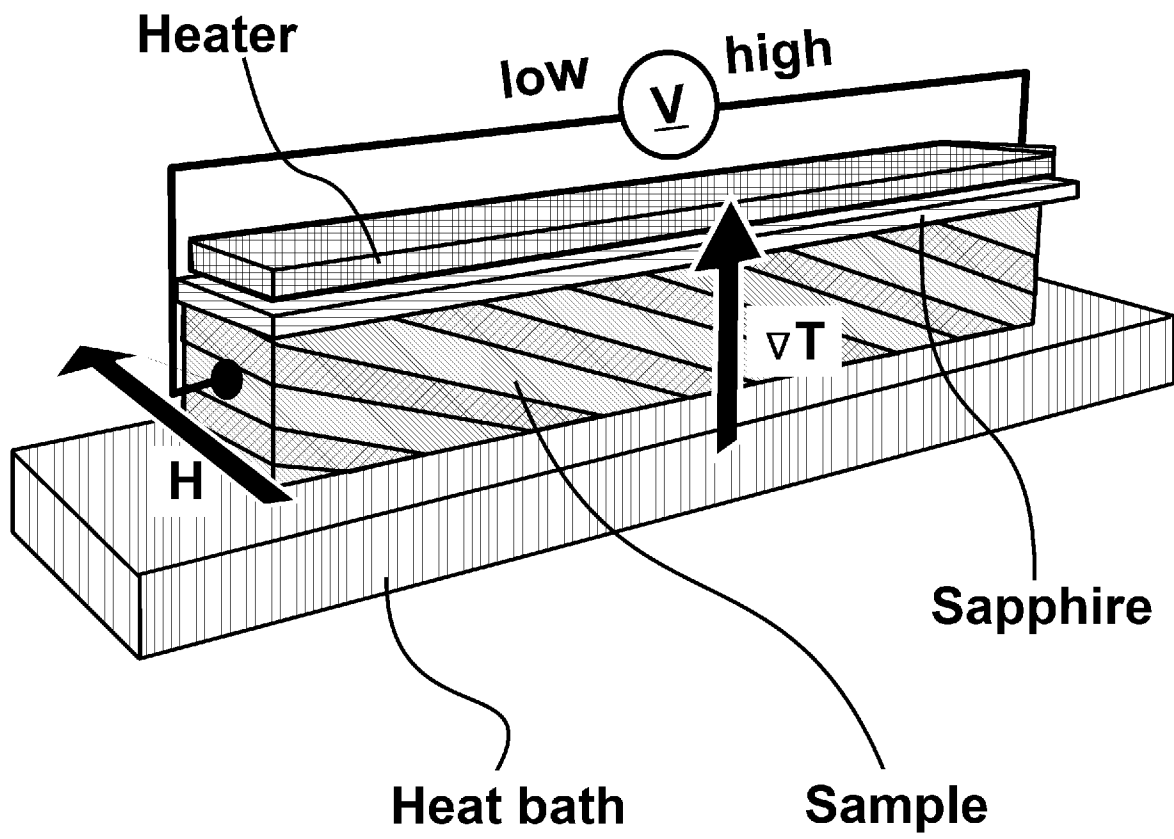
[図11C]



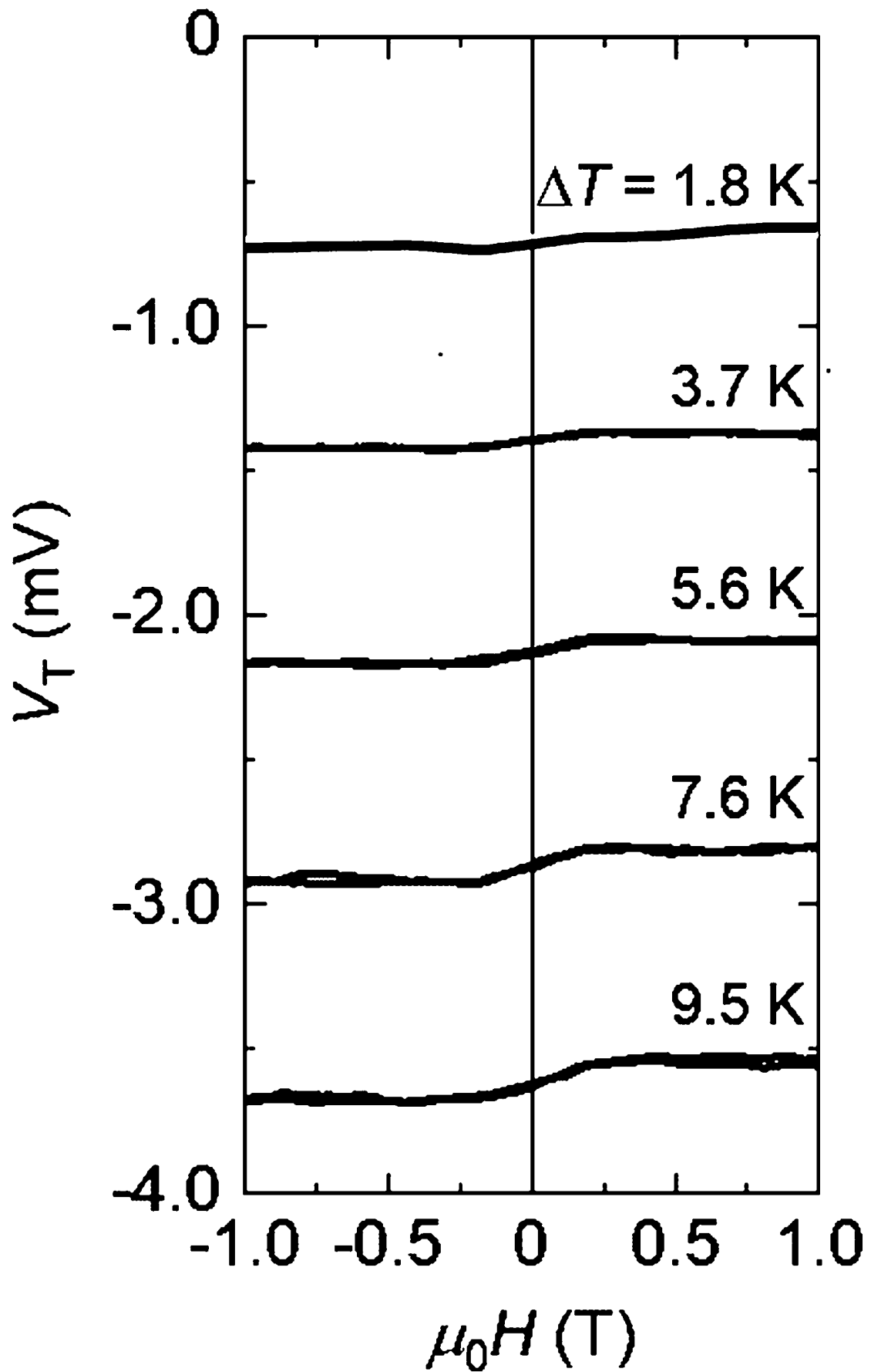
[11D]



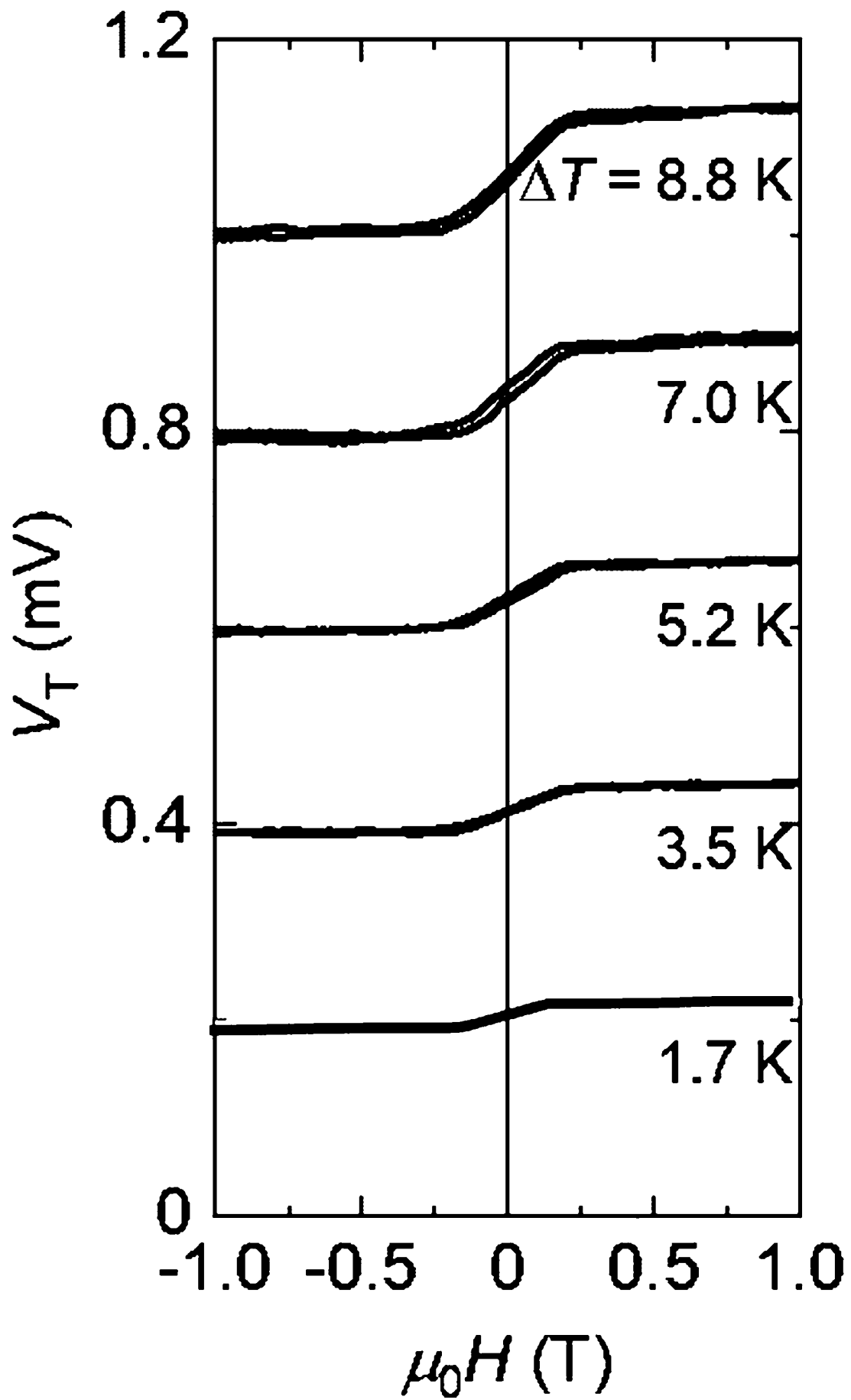
[図12A]



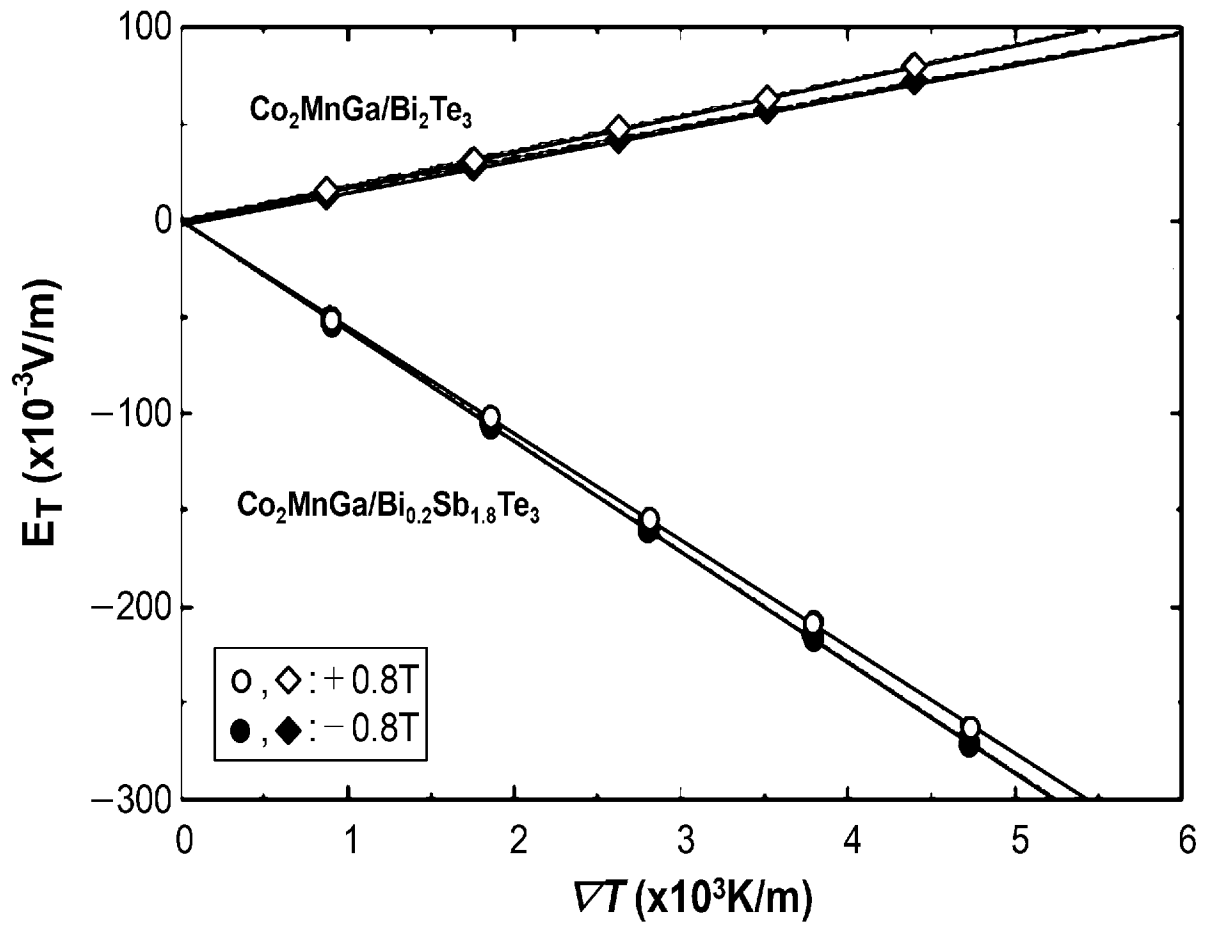
[圖12B]



[図12C]



[圖12D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018450**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H10N 15/00**(2023.01); **F25B 21/00**(2006.01);

FI: H10N15/00; F25B21/00

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)

H10N15/00; F25B21/00

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-078147 A (TDK CORPORATION) 17 May 2018 (2018-05-17) paragraphs [0014]-[0022], [0027]-[0029], fig. 1A, fig. 8	1-19
A	WO 2023/054583 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 06 April 2023 (2023-04-06) paragraphs [0022]-[0023], fig. 2A-fig. 2B	1-19
A	JP 2010-094964 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INST) 30 April 2010 (2010-04-30) paragraphs [0022]-[0025], fig. 1	1-19

 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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 18 July 2024	Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/018450

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-078147 A	17 May 2018	(Family: none)	
WO 2023/054583 A1	06 April 2023	(Family: none)	
JP 2010-094964 A	30 April 2010	US 2010/0098957 A1 paragraphs [0029]-[0033], fig. 1 KR 10-2010-0042415 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H10N 15/00(2023.01)i; F25B 21/00(2006.01)i FI: H10N15/00; F25B21/00		
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）） H10N15/00; F25B21/00		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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）		
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	JP 2018-078147 A (TDK株式会社) 17.05.2018 (2018-05-17) 段落 [0014] - [0022], [0027] - [0029], [図1A], [図8]	1-19
A	WO 2023/054583 A1 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 06.04.2023 (2023-04-06) 段落 [0022] - [0023], [図2A] - [図2B]	1-19
A	JP 2010-094964 A (コリア エレクトロテクノロジー リサーチ インスティテュート) 30.04.2010 (2010-04-30) 段落 [0022] - [0025], [図1]	1-19
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 18.07.2024	国際調査報告の発送日 30.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田邊 顕人 5F 5894 電話番号 03-3581-1101 内線 3514	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018450

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2018-078147 A	17.05.2018	(ファミリーなし)	
WO 2023/054583 A1	06.04.2023	(ファミリーなし)	
JP 2010-094964 A	30.04.2010	US 2010/0098957 A1 段落 [0029] - [0033] , 図 1 KR 10-2010-0042415 A	