



(10) **DE 10 2015 201 022 B4** 2019.02.28

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 201 022.8**

(22) Anmeldetag: **22.01.2015**

(43) Offenlegungstag: **13.08.2015**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **28.02.2019**

(51) Int Cl.: **H01L 35/08** (2006.01)

H01L 35/30 (2006.01)

H01L 35/34 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2014-023819 10.02.2014 JP

(73) Patentinhaber:
Showa Denko K.K., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Strehl Schübel-Hopf & Partner mbB
Patentanwälte European Patent Attorneys, 80538
München, DE

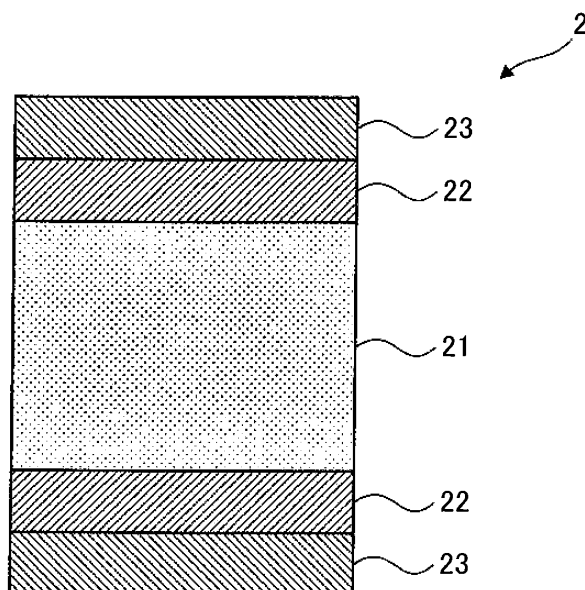
(72) Erfinder:
Yoshida, Yasutaka, Chichibu-shi, Saitama, JP;
Nakajima, Kenichiro, Chichibu-shi, Saitama, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2012 / 0 006 376	A1
JP	2011- 249 492	A
JP	2013- 38 172	A
JP	2006- 49 736	A

(54) Bezeichnung: **Thermoelektrisches Element und thermoelektrisches Modul auf Grundlage von gefülltem Skutterudit**

(57) Hauptanspruch: Thermoelektrisches Element vom p-Typ (2), welches umfasst:
eine thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ (21) aus einer Legierung mit einer Antimon enthaltenden gefüllten Skutteruditsstruktur;
eine erste Metallschicht (22), die Bereiche aus reinem Titanmetall und Bereiche aus reinem Eisenmetall im Gemisch enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) laminiert ist; und
eine zweite Metallschicht (23), die aus Titan besteht und auf der ersten Metallschicht (22) laminiert ist.



Beschreibung

HINTERGRUND

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoelektrisches Element und ein thermoelektrisches Modul.

Stand der Technik

[0002] Ein thermoelektrisches Element, das eine thermoelektrische Konversionsschicht aus einer Legierung auf Grundlage von gefülltem Skutterudit enthält, und ein thermoelektrisches Modul, das ein solches thermoelektrisches Element verwendet, sind bekannt.

[0003] Eine herkömmliche Art zur Herstellung eines thermoelektrischen Elements, das eine thermoelektrische Konversionsschicht aus einer Legierung auf der Grundlage von gefülltem Skutterudit enthält, ist eine Technik bekannt, bei der Titanschichten auf beiden Endoberflächen des thermoelektrischen Elements bereitgestellt werden, um die Diffusion von Elementen an einem Verknüpfungsbereich zwischen dem thermoelektrischen Element und einer Elektrode zu unterdrücken (vgl. die offengelegte Japanische Patentanmeldung Nr. JP2003-309294A).

[0004] JP2013-038172A offenbart eine thermoelektrische Konversionsschicht auf Grundlage von gefülltem Skutterudit. JP2006-49736A, JP2013-38172A und US2012/0006376A1 offenbaren weitere Möglichkeiten für metallische Übergangsschichten bei thermoelektrischen Konversionsschichten.

[0005] Es besteht die Tendenz, dass der Koeffizient der linearen Ausdehnung von Titan sich von dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung einer Legierung auf der Grundlage von gefülltem Skutterudit stark unterscheidet. Aus diesem Grund gibt es in einem thermoelektrischen Element, in dem eine thermoelektrische Konversionsschicht aus einer Legierung auf der Grundlage von gefülltem Skutterudit und eine Diffusionsunterdrückungsschicht aus Titan direkt laminiert sind, einige Fälle, in denen aufgrund des Unterschiedes zwischen den Koeffizienten der linearen Ausdehnung der jeweiligen Schichten Risse oder ein Abblättern auftreten.

[0006] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Risse in einem thermoelektrischen Element, das eine thermoelektrische Konversionsschicht aus einer Legierung vom gefüllten Skutterudittyp enthält, zu unterdrücken.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt Gegenstände gemäß den folgenden Punkten [1] bis [6] bereit:

[1] Thermoelektrisches Element vom p-Typ (2), welches umfasst:

eine thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ (21) aus einer Legierung mit einer Antimon enthaltenden gefüllten Skutteruditstruktur;

eine erste Metallschicht (22), die Bereiche aus reinem Titanmetall und Bereiche aus reinem Eisenmetall im Gemisch enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) laminiert ist; und

eine zweite Metallschicht (23), die aus Titan besteht und auf der ersten Metallschicht (22) laminiert ist.

[2] Thermoelektrisches Element nach [1], wobei die erste Metallschicht (22) die Bereiche aus reinem Eisenmetall in einer großen Menge im Vergleich zu den Bereichen aus reinem Titanmetall enthält.

[3] Thermoelektrisches Element nach [2], wobei das Gehaltsverhältnis zwischen Titan und Eisen in der ersten Metallschicht (22) im Bereich von 10:90 bis 40:60 ist, wobei das Gehaltsverhältnis ein Gewichtsverhältnis ist.

[4] Thermoelektrisches Element vom p-Typ (2) oder vom n-Typ (3), welches umfasst:

eine thermoelektrische Konversionsschicht (21,31) aus einer Legierung mit einer Antimon enthaltenden gefüllten Skutteruditstruktur;

eine erste Metallschicht (32), die Titaneinfachsubstanzen und Eiseneinfachsubstanzen enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht (21,31) laminiert ist; und

eine zweite Metallschicht (33), die Titaneinfachsubstanzen enthält und auf der ersten Metallschicht (32) laminiert ist, wobei die thermoelektrische Konversionsschicht (21,31) aus einer Legierung mit einer durch $RE_x(Fe_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$ dargestellten gefüllten Skutteruditstruktur besteht, wobei RE mindestens ein unter Seltenerdmetallen ausgewähltes Element ist, M mindestens ein Mitglied der aus Co und Ni bestehenden Gruppe ist, und $0,01 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 0,3$ ist.

[5] Thermoelektrisches Element nach einem der Punkte [1] bis [4], wobei der Koeffizient der linearen Ausdehnung der ersten Metallschicht (22,32) einen Wert aufweist, der zwischen dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der thermoelektrischen Konversionsschicht (21,31) und dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der zweiten Metallschicht (23,33) liegt.

[6] Thermoelektrisches Modul (1), welches umfasst:

ein thermoelektrisches Element vom p-Typ (2); und

eine damit elektrisch verbundene Elektrode (4), wobei das thermoelektrische Element (2) umfasst:

eine thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ (21) aus einer Legierung mit Antimon enthaltender gefüllter Skutteruditstruktur;

eine erste Metallschicht (22), die Bereiche aus reinem Titanmetall und Bereiche aus reinem Eisenmetall im Gemisch enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) zwischen der Elektrode (4) und der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) laminiert ist; und

eine zweite Metallschicht (23), die aus Titan besteht und zwischen der ersten Metallschicht (22) und der Elektrode (4) laminiert ist.

[0008] Erfindungsgemäß ist es möglich, die Rissbildung in einem thermoelektrischen Element zu unterdrücken, welches eine thermoelektrische Konversionsschicht aus einer Legierung vom gefüllten Skutterudittyp enthält.

Figurenliste

[0009] Eine beispielhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf der Grundlage der folgenden Figuren eingehend beschrieben, wobei gilt:

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht, die ein spezifisches Beispiel eines thermoelektrischen Moduls zeigt, welches eine beispielhafte Ausführungsform ist;

Die **Fig. 2A** und **Fig. 2B** sind schematische Querschnittsansichten, die spezifische Beispiele eines thermoelektrischen Elements vom p-Typ zeigen, auf das die beispielhafte Ausführungsform angewandt wird;

Die **Fig. 3A** und **Fig. 3B** sind schematische Querschnittsansichten, die spezifische Beispiele eines thermoelektrischen Elements vom n-Typ zeigen, auf das die beispielhafte Ausführungsform angewandt wird;

Fig. 4 zeigt eine vergrößerte Ansicht eines in einem Beispiel erhaltenen thermoelektrischen Elements vom p-Typ;

Fig. 5 ist ein Diagramm, das die Änderungsrate der elektrischen Stromerzeugung in jedem Zyklus zeigt, wenn die Temperaturdifferenz zwischen einer Hochtemperaturseite und einer Niedertemperaturseite des thermoelektrischen Moduls maximal wird; und

Fig. 6 ist ein Diagramm, das die Änderungsrate des elektrischen Widerstandes in jedem Zyklus zeigt, wenn der Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite des thermoelektrischen Moduls maximal wird.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG

[0010] Im Folgenden wird eine beispielhafte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben.

(Thermoelektrisches Modul)

[0011] **Fig. 1** ist eine schematische Ansicht, die ein spezifisches Beispiel eines thermoelektrischen Moduls zeigt, auf das die beispielhafte Ausführungsform angewandt wird.

[0012] In einem thermoelektrischen Modul **1** der beispielhaften Ausführungsform sind, wie in **Fig. 1** gezeigt wird, zwischen zwei Isoliersubstraten **7**, die sich vertikal gegenüberstehen, eine Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom p-Typ **2** und eine Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom n-Typ **3** angeordnet. Die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom p-Typ **2** und die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom n-Typ **3** sind in Reihe abwechselnd durch eine Vielzahl von Elektroden **4** verbunden und mit jedem Substrat **7** über die Elektroden **4** verbunden. Zudem sind von den in Reihe verbundenen thermoelektrischen Elementen vom p-Typ **2** und den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ **3** zu dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2**, das sich an einem Ende befindet, und dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3**, das sich an dem anderen Ende befindet, Zuleitungen **6** über die Elektroden **4** verbunden.

[0013] Es sollte angemerkt werden, dass, obwohl die Form jedes thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** und jedes thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3** nicht besonders eingeschränkt ist, diese Form üblicherweise ein Prisma oder ein kreisförmiger Zylinder ist. In dem thermoelektrischen Modul **1**, das in **Fig. 1** gezeigt ist, hat jedes der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **2** und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **3** eine Prismenform. Überdies können Seitenoberflächen jedes der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **2** und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **3** (die Oberflächen sind nicht mit den Elektroden **4** verbunden) mit Beschichtungsschichten aus beispielsweise Titannitrid überzogen sein.

[0014] Obwohl dies in der Illustration nicht gezeigt ist, ist in dem thermoelektrischen Modul **1** zudem ein Wärmetauscher auf der Hochtemperaturseite be-

nachbart zu einem der Substrate **7** angeordnet (in diesem spezifischen Beispiel ist dies das Oberseitenssubstrat **7**), und ein Wärmetauscher ist auf der Niedertemperaturseite benachbart zu dem anderen Substrat **7** angeordnet (in diesem spezifischen Beispiel das Unterseitenssubstrat **7**). In dem thermoelektrischen Modul **1** der beispielhaften Ausführungsform wird, wie durch die Pfeile X gezeigt wird, zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite jedes thermoelektrischen Elements (des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** und des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3**) ein großer Temperaturunterschied erzeugt, indem durch den Wärmetauscher auf der Hochtemperaturseite Wärme zugegeben wird und die Wärme durch den Wärmetauscher auf der Niedertemperaturseite abgezogen wird, wodurch eine elektromotorische Kraft erzeugt wird. Dann wird durch den elektrischen Widerstand zwischen den zwei Zuleitungen **6** der durch die Pfeile Y gezeigte Stromfluss erzeugt.

[0015] Es sollte angemerkt werden, dass in der folgenden Beschreibung einige Fälle auftreten, in denen in dem thermoelektrischen Modul **1** die Seite, auf der der Wärmetauscher der Hochtemperaturseite angeordnet ist, einfach als Hochtemperaturseite bezeichnet wird, und die Seite, auf der der Wärmetauscher der Niedertemperaturseite angeordnet ist, einfach als Niedertemperaturseite bezeichnet wird.

(Elektrode)

[0016] Die Elektrode **4** der beispielhaften Ausführungsform ist aus einem Metall mit hoher mechanischer Festigkeit bei hoher Temperatur zusammengesetzt, beispielsweise Kupfer oder Eisen. Außerdem kann in dem thermoelektrischen Modul **1** der beispielhaften Ausführungsform eine weitere Schicht zum Verbessern der Verbindungseigenschaften zwischen dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** und dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3** und der Elektrode **4** zwischen dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** oder dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3** und der Elektrode **4** angeordnet sein.

(Thermoelektrisches Element vom p-Typ)

[0017] Im Folgenden wird das erfindungsgemäße thermoelektrische Element vom p-Typ **2** beschrieben. **Fig. 2A** ist eine schematische Querschnittsansicht, die ein spezifisches Beispiel des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** zeigt, und **Fig. 2B** ist eine schematische Querschnittsansicht, die ein weiteres spezifisches Beispiel des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** zeigt.

[0018] **Fig. 2A** zeigt, dass das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** Folgendes umfasst: eine thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21**

als ein spezifisches Beispiel einer thermoelektrischen Umwandlungsschicht, die eine elektromotorische Kraft durch die Temperaturdifferenz zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite erzeugt; erste Metallschichten auf der p-Seite **22** als ein spezifisches Beispiel der ersten Metallschichten, die auf zwei gegenüberliegenden Oberflächen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** laminiert sind; und zweite Metallschichten auf der p-Seite **23** als ein spezifisches Beispiel von zweiten Metallschichten, die auf den jeweiligen ersten Metallschichten der p-Seite **22** laminiert sind. In dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform sind die vorstehend beschriebenen Elektroden **4** (vergleiche **Fig. 1**) mit den zweiten Metallschichten der p-Seite **23** verbunden.

[0019] **Fig. 2B** zeigt, dass die erste Metallschicht der p-Seite **22** nur auf einer der zwei gegenüberliegenden Oberflächen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** angeordnet sein kann. In diesem Fall ist auf der Oberfläche, auf der die erste Metallschicht der p-Seite **22** nicht angeordnet ist, die zweite Metallschicht der p-Seite **23** direkt auf die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** laminiert. Wenn die erste Metallschicht der p-Seite **22** nur auf einer Oberfläche der thermoelektrischen Konversionsschicht der p-Seite **21** angeordnet ist, wie in dem in **Fig. 2B** gezeigten spezifischen Beispiel, ist das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** so angeordnet, dass die Seite, auf der die erste Metallschicht der p-Seite **22** angeordnet ist, als die Hochtemperaturseite vorhanden, und die Seite, auf der die erste Metallschicht der p-Seite nicht angeordnet ist, als die Niedertemperaturseite vorhanden.

(Thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ)

[0020] Für die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** der beispielhaften Ausführungsform ist es möglich, einen Halbleiter aus einer Antimon enthaltenden Legierung vom gefüllten Skutterudittyp zu verwenden, wie er beispielsweise durch $RE_x(Fe_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$ dargestellt ist (RE ist mindestens ein unter Seltenerdelementen ausgewähltes Element, M ist mindestens ein unter Co und Ni ausgewähltes Element, $0,01 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,3$).

[0021] Als RE ist es bevorzugt, mindestens ein unter Nd, Pr und Yb ausgewähltes Element zu verwenden.

[0022] In der Antimon (Sb) enthaltenen Legierung vom gefüllten Skutterudittyp, die in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** enthalten ist, wird eine Kristallstruktur verwendet, in der Antimon an jeder Scheitelposition eines Octahedrons angeordnet ist und Fe und M von Sb umgeben sind (Skutteruditstruktur). RE tritt in den durch Fe, M und Sb, welche die Skutteruditstruktur bilden, erzeugten

Spalt ein, wobei eine Struktur gebildet wird. In der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** der beispielhaften Ausführungsform wird üblicherweise eine thermoelektrische Umwandlungswirkung durch Fe, M und Sb, welche die Skutteruditstruktur ausmachen, erzeugt.

[0023] Die thermoelektrische Umwandlungsschicht vom p-Typ **21** kann unvermeidbare Verunreinigungen, die in den Ausgangsmaterialien enthalten sind, umfassen. Es ist möglich, die Kristallstruktur der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** beispielsweise durch Röntgenbeugung oder dergleichen zu untersuchen.

[0024] Wenn die vorstehend beschriebene Legierung mit der gefüllten Skutteruditstruktur für die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** verwendet wird, ist x vorzugsweise in einem Bereich von nicht weniger als 0,01 und nicht mehr als 1, und y ist vorzugsweise in einem Bereich von nicht weniger als 0 und nicht mehr als 0,3.

[0025] Wenn x weniger als 0,01 ist, besteht die Möglichkeit, da die thermische Leitfähigkeit der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** erhöht wird, wodurch ein geringer Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** erhalten wird, dass die thermoelektrische Konversionseffizienz verringert wird. Wenn x 1 übersteigt, werden überdies Seltenelemente, die nicht in das Kristallgitter passen, abgeschieden, sodass die Möglichkeit bewirkt wird, dass elektrische Eigenschaften der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** beeinträchtigt werden.

[0026] Wenn y 0,3 übersteigt, besteht zudem die Möglichkeit, dass der Seebeck-Koeffizient der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verringert wird.

(Erste Metallschicht der p-Seite)

[0027] Die erste Metallschicht der p-Seite **22** der beispielhaften Ausführungsform besteht aus einer gemischten Schicht aus Eisen und Titan und enthält Eiseneinfachsubstanzen (reines Metall) und Titaneinfachsubstanzen (reines Metall). Genauer gesagt umfasst die erste Metallschicht der p-Seite **22** Bereiche, in denen Klumpen von Eiseneinfachsubstanzen vorhanden sind, und Bereiche, in denen Klumpen von Titaneinfachsubstanzen vorhanden sind, und diese Bereiche werden stellenweise gemischt.

[0028] In der ersten Metallschicht der p-Seite **22** kann beispielsweise eine Legierung von Eisen und Titan in einem Grenzbereich zwischen den Eiseneinfachsubstanzen und den Titaneinfachsubstanzen

oder dergleichen enthalten sein. Überdies kann die erste Metallschicht der p-Seite **22** Verunreinigungen, beispielsweise ein anderes Metall als Eisen und Titan, enthalten.

[0029] Die erste Metallschicht der p-Seite **22** der beispielhaften Ausführungsform wird beispielsweise durch Sintern von Eisenpulver und Titanpulver gebildet. Das Verfahren zum Herstellen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** oder dergleichen wird später beschrieben.

[0030] In dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform wird es möglich, weil die erste Metallschicht der p-Seite **22** bereitgestellt wird, dass die Diffusion von Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** unterdrückt wird und eine Spannung aufgehoben wird, die zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** erzeugt wird.

[0031] Dementsprechend werden eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit und der Bruch des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** oder des thermoelektrischen Moduls **1** unterdrückt.

[0032] Anders ausgedrückt reagiert in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** der beispielhaften Ausführungsform aufgrund des Vorhandenseins von Eisen im Zustand einer Einfachsubstanz, wenn Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** freigesetzt wird, Antimon mit Eisen unter Bildung von Eisenantimon. Daraus ergibt sich, dass von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** freigesetztes Antimon in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** gefangen wird, sodass es möglich wird, die Diffusion von Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** zu der Elektrode **4** zu unterdrücken.

[0033] Dementsprechend werden in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform die Beeinträchtigung der thermoelektrischen Leistungsfähigkeit der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und die Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Elektrode **4** unterdrückt.

[0034] Eisenantimon ist üblicherweise als Verunreinigung in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** enthalten. Deshalb besteht nicht die Neigung, selbst wenn Eisenantimon in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** enthalten ist, dass in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** durch Eisenantimon Probleme verursacht werden.

[0035] Zudem hat Eisen üblicherweise eine kubisch raumzentrierte Struktur bei einer Temperatur von nicht mehr als etwa 910°C. Die Legierung vom gefüll-

ten Skutterudittyp, welche die vorstehend beschriebene thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** ausbildet, hat überdies auch eine kubisch raumzentrierte Struktur. Anders ausgedrückt hat die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** der beispielhaften Ausführungsform eine Kristallstruktur, die der Kristallstruktur des in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** enthaltenen Eisens ähnlich ist.

[0036] Der Koeffizient der linearen Ausdehnung von Eiseneinfachsubstanzen (etwa $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ähnelt dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21**, die aus der Legierung vom gefüllten Skutterudittyp besteht. Wie später beschrieben wird, ist die zweite Metallschicht der p-Seite **23** der beispielhaften Ausführungsform aus Titan zusammengesetzt (der Koeffizient der linearen Ausdehnung ist etwa $8,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

[0037] Dadurch ergibt sich, dass in der beispielhaften Ausführungsform, da die erste Metallschicht der p-Seite **22** mit einer gemischten Schicht aus Eiseneinfachsubstanzen und Titaneinfachsubstanzen aufgebaut ist, der Koeffizient der linearen Ausdehnung der ersten Metallschicht der p-Seite **22** im Vergleich zu demjenigen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** gering ist und im Vergleich zu demjenigen der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** hoch ist.

[0038] Deshalb kann in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform eine hervorragende Verbindungseigenschaft an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der Grenzschicht zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** erhalten werden.

[0039] Selbst in dem Fall, dass das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** eine hohe Temperatur hat und eine thermische Ausdehnung in jeder Schicht des thermoelektrischen Elements **2** während der Verwendung des thermoelektrischen Moduls **1** bewirkt wird, ist es beispielsweise möglich, das Auftreten von Spannungen an der Grenzfläche jeder Schicht zu unterdrücken und das Aufbrechen oder Abblättern jeder Schicht zu unterdrücken.

[0040] In der ersten Metallschicht der p-Seite **22** der beispielhaften Ausführungsform ist es bevorzugt, dass der Eisengehalt im Vergleich zu dem Titangehalt hoch ist. Da durch Festlegen eines hohen Eisengehalts im Vergleich zu dem Titangehalt der Koeffizient der linearen Ausdehnung der ersten Metallschicht der p-Seite dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** ähnlicher wird, ist es mög-

lich, das Abblättern oder dergleichen an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** noch besser zu unterdrücken.

[0041] Durch Festlegen eines hohen Eisengehalts im Vergleich zu dem Titangehalt wird es überdies einfacher, Antimon in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** einzufangen, und dadurch wird es möglich, die Diffusion von Antimon aus der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** noch besser zu unterdrücken. Das Gehaltsverhältnis (Gewichtsverhältnis) von Eisen und Titan in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** ist nicht besonders eingeschränkt; das Gehaltsverhältnis von Titan und Eisen ist jedoch vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 40:60.

[0042] Die Dicke der ersten Metallschicht der p-Seite **22** ist beispielsweise nicht geringer als 20 μm und stärker bevorzugt nicht geringer als 100 μm . Überdies ist die Dicke der ersten Metallschicht der p-Seite **22** beispielsweise vorzugsweise nicht mehr als 500 μm und stärker bevorzugt nicht mehr als 300 μm . Wenn die Dicke der ersten Metallschicht der p-Seite **22** größer als 500 μm ist, besteht die Tendenz, dass die Dicke des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** groß wird. Überdies wird die thermische Leitung von dem Wärmetauscher der Hochtemperaturseite zu der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** oder die Wärmeleitung von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** zu dem Wärmetauscher der Niedertemperaturseite unterdrückt, und dementsprechend besteht die Möglichkeit, dass die thermoelektrische Konversionseffizienz in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** verringert wird. Wenn andererseits die Dicke der ersten Metallschicht der p-Seite **22** geringer als 20 μm ist, besteht die Möglichkeit, dass die Aufhebung der Spannung oder das Einfangen von Antimon durch die erste Metallschicht der p-Seite **22** unzureichend wird.

(Zweite Metallschicht der p-Seite)

[0043] Die zweite Metallschicht der p-Seite **23** der beispielhaften Ausführungsform ist aus Titan zusammengesetzt. In der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** können teilweise andere Metalle als Titan, Legierungen von Titan und andere Metalle und dergleichen enthalten sein.

[0044] In dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform wird es, da die zweite Metallschicht der p-Seite **23** bereitgestellt wird, möglich, die Diffusion von Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und die Diffusion von Elementen von Elektroden zu der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** zu unterdrücken.

[0045] In dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform reagiert, wie vorstehend beschrieben, da die erste Metallschicht der p-Seite **22** bereitgestellt wird, Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** mit in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** enthaltenem Eisen, und dementsprechend ist es möglich, Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** einzufangen.

[0046] Wenn jedoch beispielsweise eine große Menge Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** diffundiert oder wenn Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** kontinuierlich diffundiert, wird es in einigen Fällen schwierig, das gesamte Antimon in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** einzufangen.

[0047] Im Gegensatz dazu wird es in der beispielhaften Ausführungsform durch Bereitstellung der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**, welche Titan enthält, möglich, Antimon abzufangen, welches von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** freigesetzt wurde und nicht in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** eingefangen wurde, durch die zweite Metallschicht der p-Seite **23**. Folglich ist es in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** möglich, die Diffusion von Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** zu der Elektrode **4** zu unterdrücken. Überdies ist es in dem thermoelektrischen Modul **1** der beispielhaften Ausführungsform durch Bereitstellung der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** möglich, die Diffusion von Elementen von der Elektrode **4** zu dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** zu unterdrücken. Daraus ergibt sich, dass es möglich ist, die Beeinträchtigung der thermoelektrischen Konversionseffizienz in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** und die Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Elektrode **4** zu unterdrücken.

[0048] In dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform wird durch die Reaktion von Antimon, das von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** freigesetzt wurde, mit Titan in der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** in einigen Fällen eine Reaktionsschicht aus einer Legierung aus Titan und Antimon auf der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**, die sich auf einer Seite befindet, die mit der Elektrode **4** in Kontakt steht, gebildet.

[0049] Die Reaktionsschicht unterdrückt auch die Diffusion von Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21**.

[0050] Die Dicke der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** ist beispielsweise nicht weniger als 20 µm und stärker bevorzugt nicht weniger als 50 µm.

[0051] Überdies ist die Dicke der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** beispielsweise nicht mehr als 500 µm und stärker bevorzugt nicht mehr als 300 µm.

[0052] Wenn die Dicke der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** größer als 500 µm ist, wird das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** dick, und es besteht die Tendenz, dass das thermoelektrische Modul **1** groß wird.

[0053] Wenn überdies die Dicke der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** geringer als 20 µm ist, besteht die Möglichkeit, dass die Unterdrückung der Diffusion von Elementen zwischen dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** und der Elektrode **4** unzureichend wird.

(Thermoelektrisches Element vom n-Typ)

[0054] Nachfolgend wird das thermoelektrische Element vom n-Typ **3** beschrieben, auf das die beispielhafte Ausführungsform angewandt wird. **Fig. 3A** ist eine schematische Querschnittsansicht, die ein spezifisches Beispiel des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3** zeigt, auf das die beispielhafte Ausführungsform angewandt wird, und **Fig. 3B** ist eine schematische Querschnittsansicht, die ein weiteres spezifisches Beispiel des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3** zeigt, auf das die beispielhafte Ausführungsform angewandt wird.

[0055] **Fig. 3A** zeigt, dass das thermoelektrische Element vom n-Typ **3** der beispielhaften Ausführungsform umfasst: eine thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31**, die eine elektromotorische Kraft durch den Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite erzeugt; erste Metallschichten der n-Seite **32**, die auf die thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31** laminiert sind und sich gegenüberstehen, wobei die thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31** dazwischen angeordnet ist; und zweite Metallschichten der n-Seite **33**, die auf die jeweiligen ersten Metallschichten der n-Seite **32** laminiert sind. In dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3** der beispielhaften Ausführungsform sind die vorstehend beschriebenen Elektroden **4** (vergleiche **Fig. 1**) mit den zweiten Metallschichten der n-Seite **33** verbunden.

[0056] **Fig. 3B** zeigt, dass in dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3** der beispielhaften Ausführungsform nur die erste Metallschicht der n-Seite **32** auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** angeordnet sein kann, ohne dass

die zweite Metallschicht der n-Seite **33** bereitgestellt wird.

[0057] Dies liegt daran, dass in dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3** der beispielhaften Ausführungsform im Vergleich zu dem vorstehend beschriebenen thermoelektrischen Element vom p-Typ **2**, da der thermische Ausdehnungskoeffizient der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** gering ist, die Neigung besteht, dass eine Rissbildung oder dergleichen nicht auftritt, selbst wenn die zweite Metallschicht der n-Seite **33** nicht bereitgestellt wird. Im Vergleich mit der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** in dem vorstehend beschriebenen thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** ist es außerdem möglich, da Antimon kaum von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** freigesetzt wird, dass die Diffusion von Antimon nur durch die erste Metallschicht der n-Seite **32** unterdrückt wird.

(Thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ)

[0058] Für die thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31** der beispielhaften Ausführungsform ist es möglich, einen Halbleiter einer beispielsweise durch $\text{RE}_x(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_4\text{Sb}_{12}$ dargestellten Legierung vom gefüllten Skutterudittyp zu verwenden (RE ist mindestens ein unter Seltenerdelementen ausgewähltes Element, M ist mindestens ein unter Fe und Ni ausgewähltes Element, $0,01 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,3$). Diese Legierung kann unvermeidliche Verunreinigungen, die in Ausgangsmaterialien enthalten sind, umfassen.

[0059] Als RE ist es bevorzugt, mindestens ein unter Nd, Pr und Yb ausgewähltes Element zu verwenden.

[0060] Wenn die vorstehend beschriebene Legierung vom gefüllten Skutterudittyp für die thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31** verwendet wird, liegt x vorzugsweise in einem Bereich von nicht weniger als 0,01 und nicht mehr als 1, und y ist vorzugsweise in einem Bereich von nicht weniger als 0 und nicht mehr als 0,3.

[0061] Wenn x weniger als 0,01 ist, besteht die Möglichkeit, da die thermische Leitfähigkeit erhöht wird, dass die Eigenschaften des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3** beeinträchtigt werden. Wenn x den Wert **1** übersteigt, besteht zudem die Möglichkeit, dass die elektrischen Eigenschaften der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** beeinträchtigt werden.

[0062] Wenn y den Wert 0,3 übersteigt, besteht außerdem die Möglichkeit, dass der Seebeck-Koeffizient verringert wird.

(Erste Metallschicht der n-Seite)

[0063] Die erste Metallschicht der n-Seite **32** ist beispielsweise aufgebaut aus einer gemischten Schicht aus Titan und Cobalt oder einer gemischten Schicht aus Titan und Aluminium.

[0064] Mit dem vorstehend beschriebenen Aufbau hat die erste Metallschicht der n-Seite **32** einen Koeffizienten der linearen Ausdehnung, der im Vergleich zu demjenigen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** gering ist und im Vergleich mit demjenigen der zweiten Metallschicht der n-Seite **33** hoch ist. Wenn die thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31** durch die thermische Ausdehnung verformt wird, wird es folglich möglich, eine Spannung zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** und der zweiten Metallschicht der n-Seite **33** abzubauen.

[0065] Die Dicke der ersten Metallschicht der n-Seite **32** kann beispielsweise in einem Bereich von nicht weniger als 20 μm und nicht mehr als 200 μm sein.

(Zweite Metallschicht der n-Seite)

[0066] Die zweite Metallschicht der n-Seite **33** wird bereitgestellt zum Unterdrücken der Diffusion von Antimon aus der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** und auf ähnliche Weise zu der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**, die aus Titan besteht. In der zweiten Metallschicht der n-Seite **33** können andere Metalle als Titan, Legierungen von Titan und anderen Metallen und dergleichen enthalten sein.

[0067] Die Dicke der zweiten Metallschicht der n-Seite **33** kann beispielsweise in einem Bereich von nicht weniger als 20 μm und nicht mehr als 500 μm sein.

(Verfahren zum Herstellen des thermoelektrischen Elements)

[0068] Im Folgenden wird ein Verfahren zum Herstellen des thermoelektrischen Elements der beispielhaften Ausführungsform beschrieben. Obwohl die Beschreibung auf der Grundlage des in **Fig. 2A** gezeigten thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** als spezifisches Beispiel gegeben wird, ist es möglich, das in **Fig. 2B** gezeigte thermoelektrische Element vom p-Typ **2** oder das in **Fig. 3A** oder **Fig. 3B** gezeigte thermoelektrische Element vom n-Typ auf ähnliche Weise herzustellen.

[0069] Das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform kann hergestellt werden, indem Pulvermaterialien, welche die jeweiligen Schichten der Reihe nach aufbauen, in eine

Sinterdüse gegeben werden und ein Plasmasintern durchgeführt wird.

[0070] Wenn das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** hergestellt werden soll, wird zuerst Titanpulver, welches die zweite Metallschicht der p-Seite **23** bildet, eingewogen und in eine Sinterdüse aus Graphit oder dergleichen gegeben. Dann werden Titanpulver und Eisenpulver, welche die erste Metallschicht der p-Seite **22** aufbauen, eingewogen und gemischt. Dann wird das gemischte Pulver auf das in die Düse gegebene Titanpulver laminiert, welches die zweite Metallschicht der p-Seite **23** bildet.

[0071] Dann wird ein Legierungspulver, das RE (mindestens ein unter Seltenerdelementen ausgewähltes Element), Eisen, M (mindestens ein unter Co und Ni ausgewähltes Element) und Antimon enthält und die thermoelektrische Konversionsschicht der p-Seite **21** ausbildet, auf das Titanpulver, das die zweite Metallschicht der p-Seite **23** bildet, und das Mischpulver, das die erste Metallschicht der p-Seite **22** bildet, die in der Düse laminiert worden sind, laminiert.

[0072] Danach werden das gemischte Pulver aus Titanpulver und Eisenpulver, welches die erste Metallschicht der p-Seite **22** ausbildet, und das Titanpulver, welches die zweite Metallschicht der p-Seite **23** ausbildet, der Reihe nach in die Düse gegeben. Dementsprechend sind die Pulvermaterialien, welche die zweite Metallschicht der p-Seite **23**, die erste Metallschicht der p-Seite **22**, die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21**, die erste Metallschicht der p-Seite **22** und die zweite Metallschicht der p-Seite **23** ausbilden, in der Düse der Reihe nach in einem geschichtetem (laminierten) Zustand.

[0073] Danach wird in einem Vakuum oder in einem Inertgas, beispielsweise Argon, ein Pulsstrom eingesetzt, während diese in der Düse laminierten Pulver in Richtung der Laminierung jeder Schicht unter Druck gesetzt werden, wodurch ein Sintern durchgeführt wird (Entladungsplasmasintern). Der eingesetzte Druck kann beispielsweise auf 1 t/cm² eingestellt werden. Durch das Anlegen eines Stroms wird die Temperatur jedes laminierten Materials etwa 600°C bis etwa 650°C.

[0074] Folglich kann ein Sinterkörper erhalten werden, in dem die zweite Metallschicht der p-Seite **23**, die erste Metallschicht der p-Seite **22**, die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21**, die erste Metallschicht der p-Seite **22** und die zweite Metallschicht der p-Seite **23** der Reihe nach laminiert und integriert sind.

[0075] Danach kann durch Schneiden des erhaltenen Sinterkörpers nach Bedarf in eine gewünschte Größe das in **Fig. 2A** gezeigte thermoelektrische Element vom p-Typ **2** erhalten werden.

[0076] In der beispielhaften Ausführungsform ist es möglich, im Vergleich zu dem Fall, bei dem dieser Aufbau nicht eingesetzt wird, da die erste Metallschicht der p-Seite **22** das Eisenpulver und das Titanpulver enthält, dass die Klebeeigenschaften zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22**, die durch Sintern erhalten werden, verbessert werden, und dass die Klebeeigenschaften zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**, die durch Sintern erhalten werden, verbessert werden.

[0077] Dementsprechend ist es auch in der Stufe der Herstellung des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** möglich, das Auftreten von Rissbildung oder Abblättern an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** oder an der Grenzfläche zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** zu unterdrücken. Dadurch ist es im Vergleich zu dem Fall, bei dem dieser Aufbau nicht eingesetzt wird, möglich, dass die Ausbeuten des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** verbessert werden.

[0078] Es ist bevorzugt, dass das gemischte Pulver, das die erste Metallschicht der p-Seite **22** ausbildet, das Eisenpulver in einer großen Menge im Vergleich zu dem Titanpulver enthält. In diesem Fall ist es möglich, das Abblättern oder dergleichen an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** noch besser zu unterdrücken, weil der Koeffizient der linearen Ausdehnung der ersten Metallschicht der p-Seite **22** dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** ähnlicher wird.

[0079] Der Teilchendurchmesser des Titanpulvers, das als Material der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** eingesetzt wird, ist vorzugsweise im Bereich von nicht weniger als 10 µm und nicht mehr als 50 µm. Der Teilchendurchmesser des in der beispielhaften Ausführungsform eingesetzten Pulvers kann durch ein Verfahren gemessen werden, beispielsweise durch ein Laserbeugungsstreuungsverfahren. Der hier verwendete Ausdruck „Teilchendurchmesser“ eines Pulvers bezieht sich auf das Zahlenmittel des Durchmessers in der Teilchengrößenverteilung des Pulvers, das unter Einsatz des Laserbeugungsstreuungsverfahrens erhalten wird.

[0080] Wenn der Teilchendurchmesser des Titanpulvers, das bei der Herstellung der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** eingesetzt wird, übermäßig groß ist, besteht die Tendenz, dass die zweite Metallschicht der p-Seite **23** und die erste Metallschicht der p-Seite

te **22** poröse Schichten werden. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass die Festigkeit der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** beeinträchtigt wird. Wenn der Teilchendurchmesser des Titanpulvers übermäßig groß ist, besteht die Tendenz, dass die Klebeeigenschaften zwischen der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** oder die Klebeeigenschaften zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verringert werden.

[0081] Wenn der Teilchendurchmesser des Titanpulvers übermäßig gering ist, besteht außerdem die Tendenz, dass die Verarbeitbarkeit des thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** in der Herstellungsstufe beeinträchtigt wird, weil ein solches Material schwer zu bearbeiten ist.

[0082] Der Teilchendurchmesser des Eisenpulvers, welches ein Material der ersten Metallschicht der p-Seite **22** ist, ist nicht besonders eingeschränkt, der Teilchendurchmesser kann jedoch beispielsweise innerhalb eines Bereichs von nicht weniger als 20 µm und nicht mehr als 150 µm festgelegt werden.

[0083] In der beispielhaften Ausführungsform ist es bevorzugt, dass der Teilchendurchmesser des Eisenpulvers, das die erste Metallschicht der p-Seite **22** aufbaut, im Vergleich zu dem Teilchendurchmesser des Titanpulvers, das die erste Metallschicht der p-Seite **22** aufbaut, groß ist. Durch Festlegen eines großen Teilchendurchmessers des Eisenpulvers besteht im Fall der Beladung der Materialien in die Düse die Neigung, dass das Titanpulver um das Eisenpulver herum vorhanden ist. Folglich besteht in der zu bildenden ersten Metallschicht der p-Seite **22** die Neigung, dass die Eiseneinfachsubstanzen und die Titaneinfachsubstanzen in der Form von Klumpen vorliegen. Folglich kann die erste Metallschicht der p-Seite **22**, in der Eiseneinfachsubstanzen und Titaneinfachsubstanzen an bestimmten Stellen vorhanden sind, erhalten werden.

[0084] Wie vorstehend beschrieben wurde, enthält die Legierung vom gefüllten Skutterudittyp, welche die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** ausbildet, Eisen, sodass die Legierung hervorragende Klebeeigenschaften mit Eisen aufweist, weil die Legierung eine Kristallstruktur vom kubisch raumzentrierten Typ aufweist, die derjenigen von Eisen ähnlich ist. Selbst wenn der Teilchendurchmesser des Eisenpulvers, das die erste Metallschicht der p-Seite **22** ausbildet, im Vergleich zu dem Teilchendurchmesser des Titanpulvers groß ist, werden dementsprechend die Klebeeigenschaften zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** kaum beeinträchtigt.

[0085] Wenn sowohl der Teilchendurchmesser des Eisenpulvers und der Teilchendurchmesser des Titanpulvers, welche die erste Metallschicht der p-Seite ausbilden, übermäßig klein sind, reagieren Eisen und Titan miteinander durch Plasmasintern, wodurch sie zur Ausbildung einer Legierung neigen. In diesem Fall wird in der zu bildenden ersten Metallschicht der p-Seite **22** die vorhandene Menge der Eiseneinfachsubstanzen und der Titaneinfachsubstanzen verringert, sodass die Möglichkeit besteht, dass die vorstehend beschriebene Wirkung des Spannungsabbaus oder der Unterdrückung der Diffusion von Antimon durch die erste Metallschicht der p-Seite **22** unzureichend wird.

[0086] Überdies wird der Teilchendurchmesser des Legierungspulvers, das als Material der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verwendet wird, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von nicht weniger als 10 µm und nicht mehr als 200 µm festgelegt.

[0087] Wenn der Teilchendurchmesser des Legierungspulvers, das als Material der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verwendet wird, übermäßig gering ist, besteht die Neigung einer Oxidationsreaktion beim Sintern oder dergleichen, sodass dementsprechend die Möglichkeit besteht, dass es unmöglich wird, die gewünschten Eigenschaften der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** zu erzielen.

[0088] Wenn andererseits der Teilchendurchmesser des Legierungspulvers, das als Material der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verwendet wird, übermäßig groß ist, besteht die Neigung, dass die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** grob und porös wird. Folglich wird die mechanische Festigkeit der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verringert, und die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** bricht leicht, wenn das thermoelektrische Modul **1** verwendet wird.

[0089] Das Legierungspulver, das als Material der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verwendet wird, kann beispielsweise durch Gießen wie folgt hergestellt werden. Zuerst werden jeweils RE (mindestens ein unter Seltenerdelementen ausgewähltes Element), Eisen, M (mindestens ein unter Co und Ni ausgewähltes Element) und Antimon, die als die Materialien des Legierungspulvers, das die thermoelektrische Konversionsschicht der p-Seite **21** ausbildet, verwendet werden, gewogen, und alle diese Bestandteile werden gemischt. Bezüglich des Mischungsverhältnisses jedes Materials ist es unter Berücksichtigung eines in nachfolgenden Stufen auftretenden Verlusts bevorzugt, dass Antimon im Vergleich zu dem stöchiometrischen Zusammensetzungsverhältnis der thermoelektrischen Konversi-

onsschicht vom p-Typ **21**, die schließlich erhalten werden soll, im Überschuss eingesetzt wird.

[0090] Der Grund dafür liegt darin, dass Antimon zum Diffundieren tendiert, und wenn ein Mangel an Antimon in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** vorliegt, besteht die Neigung, dass Schwierigkeiten, beispielsweise die Verringerung der thermoelektrischen Konversionseffizienz in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21**, auftreten.

[0091] Danach wird jedes eingewogene Material in einen Schmelztiegel aus Aluminiumoxid oder dergleichen gegeben und zum Einschmelzen erhitzt. Die Schmelztemperatur kann beispielsweise auf eine Größenordnung von 1450°C festgelegt werden. Dann werden die geschmolzenen Materialien durch Dünnbandgießen rasch gekühlt und einer Legierungsbildung unterzogen. Beim Dünnbandgießen werden die geschmolzenen Materialien bei einer Kühlgeschwindigkeit von 500°C/Sek. bis 5000°C/Sek. in einer Atmosphäre von Argon gekühlt, wodurch eine rasch gekühlte und verfestigte Legierung mit einer Dicke in der Größenordnung von 0,1 mm bis 0,5 mm erhalten wird. Danach können durch Zerstoßen der erhaltenen rasch abgekühlten und verfestigten Legierung das Legierungspulver erhalten werden, welches RE (mindestens ein unter Seltenerdelementen ausgewähltes Element), Eisen, M (mindestens ein unter Co und Ni ausgewähltes Element) und Antimon enthält, die als Materialien der thermoelektrischen Konversionsschicht der p-Seite **21** eingesetzt werden.

[0092] Das Verfahren zum Herstellen des Pulvers, das als Material der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** verwendet wird, ist nicht auf das vorstehend beschriebene Verfahren eingeschränkt, und das Pulver kann beispielsweise durch ein Zerstäubungsverfahren erhalten werden. Überdies kann gemischtes Pulver, das durch Mischen des Pulvers von eingewogenem RE (mindestens ein unter Seltenerdelementen ausgewähltes Element), Eisen, M (mindestens ein unter Co und Ni ausgewähltes Element) und Antimon und anschließendes Sintern und Zerstoßen erhalten wird, als Material der thermoelektrischen Konversionsschicht der p-Seite **21** verwendet werden.

(Verfahren zum Herstellen des thermoelektrischen Moduls)

[0093] Im Folgenden wird ein spezifisches Beispiel eines Verfahrens zum Herstellen des in **Fig. 1** gezeigten thermoelektrischen Moduls **1** unter Verwendung des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** und des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3**, hergestellt durch das vorstehend beschriebene Verfahren, beschrieben.

[0094] Um das thermoelektrische Modul **1** herzustellen, werden zuerst eine Vielzahl von Elektroden **4**, die aus Kupfer oder dergleichen zusammengesetzt sind, angeordnet und auf ein Isoliersubstrat **7**, das beispielsweise aus Keramik aufgebaut ist, angebracht. Dann wird eine Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom p-Typ **2** und die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom n-Typ **3** an die jeweiligen Elektroden **4**, die auf dem Substrat **7** angebracht sind, verbunden, sodass die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **2** und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **3** in Reihe miteinander verbunden sind. Bei dieser Gelegenheit werden die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom p-Typ **2** und die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom n-Typ **3** so aufgebaut, dass sie durch die zwei Substrate **7** sandwichartig umschlossen werden, wobei auf jedem der zwei Substrate die Vielzahl von Elektroden **4** angebracht sind.

[0095] In jedem der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **2** ist die zweite Metallschicht der p-Seite **23** an die Elektrode **4** gebunden, und in jedem der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **3** ist die zweite Metallschicht der n-Seite **33** mit der Elektrode **4** verbunden. Zudem sind die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **2** und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **3** mit den Elektroden **4** über eine Metallpaste, beispielsweise eine Silberpaste, verbunden.

[0096] Dann wird durch Erhitzen und Druckausübung in dem Zustand, bei dem die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom p-Typ **2** und die Vielzahl von thermoelektrischen Elementen vom n-Typ **3**, die beide mit den Elektroden **4** verbunden sind, durch die zwei Substrate **7** sandwichartig umschlossen werden, jedes der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **2** und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **3** mit der Elektrode **4** verbunden, sodass dementsprechend das thermoelektrische Modul **1**, das in **Fig. 1** gezeigt ist, erhalten werden kann.

[0097] Wenn das hergestellte thermoelektrische Modul **1** für die Erzeugung von elektrischem Strom verwendet wird, wird eines der Substrate **7** als die Hochtemperaturseite und das andere der Substrate **7** als die Niedertemperaturseite, wie vorstehend beschrieben, angeordnet. Dann wird das thermoelektrische Modul **1** durch das Substrat **7** der Hochtemperaturseite erhitzt, und die Wärme wird durch das Substrat **7** der Niedertemperaturseite entfernt, wodurch eine Temperaturdifferenz zwischen dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** und dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **3** in jedem thermoelektrischen Modul **1** erzeugt wird, wodurch die elektromotorische Kraft verursacht wird. Ein elektrischer Widerstand wird an die zwei Zuleitungen **6**, die mit den Elektroden **4** verbunden sind, angelegt, um Strom abzunehmen.

[0098] Hier wird in vielen Fällen das thermoelektrische Modul **1**, welches die thermoelektrischen Elemente (das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** und das thermoelektrische Element vom n-Typ **3**), einschließlich die thermoelektrische Konversionsschicht aus der Antimon enthaltenden Legierung vom gefüllten Skutterudittyp (die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** und die thermoelektrische Konversionsschicht vom n-Typ **31**) als beispielhafte Ausführungsform verwendet, eingesetzt, sodass die Temperatur der Hochtemperaturseite etwa 500°C bis etwa 600°C ist und die Temperatur der Niedertemperaturseite etwa 50°C bis etwa 100°C ist. In diesem Fall wird in jedem der thermoelektrischen Elemente (das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** und das thermoelektrische Element vom n-Typ **3**) der Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite in der Größenordnung von 500°C.

[0099] Dann kommt es in jedem der thermoelektrischen Elemente (das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** und das thermoelektrische Element vom n-Typ **3**) in einem Bereich an der Hochtemperaturseite zu einer thermischen Ausdehnung.

[0100] Wie vorstehend beschrieben wurde, unterscheidet sich die Kris-Lallstruktur oder der Koeffizient der linearen Ausdehnung sehr deutlich zwischen der Antimon enthaltenden Legierung vom Skutterudittyp, welche die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** ausbildet, und Titan, welches die zweite Metallschicht der p-Seite **23** ausbildet. Wenn die zweite Metallschicht der p-Seite **23** direkt auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** angebracht ist, wird das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** ein Hochtemperaturelement, und jede der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** unterliegt einer thermischen Ausdehnung, sodass dementsprechend an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** eine Spannung auftritt. Dadurch kommt es zu Brüchen, Rissbildung oder dergleichen an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**, wodurch das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** in einigen Fällen bricht.

[0101] Im Gegensatz dazu ist in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform die erste Metallschicht der p-Seite **22**, die Eisen und Titan im Zustand von Einfachsubstanzen enthält, zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** angeordnet. Der Koeffizient der linearen Ausdehnung der ersten Metallschicht der p-Seite **22** ist ein Wert, der zwischen dem Koeffizien-

ten der linearen Ausdehnung der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** liegt. Dementsprechend entstehen in der beispielhaften Ausführungsform im Vergleich zu dem Fall, bei dem der vorliegende Aufbau nicht verwendet wird, Unterschiede in dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung zwischen den jeweiligen Schichten, welche das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** aufbauen (zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22**, zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**).

[0102] Daraus ergibt sich, dass es in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform selbst wenn das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** eine hohe Temperatur bei Verwendung des thermoelektrischen Moduls **1** annimmt, möglich ist, den Unterschied der thermischen Ausdehnung zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und den Unterschied in der thermischen Ausdehnung zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** im Vergleich zu dem Fall zu verringern, bei dem der erfindungsgemäße Aufbau nicht verwendet wird.

[0103] Dann ist es möglich, das Auftreten einer Spannung an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und an der Grenzfläche zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** zu unterdrücken. Dementsprechend ist es in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** möglich, das Auftreten von Brüchen oder Rissbildung an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und an der Grenzfläche zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** zu unterdrücken.

[0104] Wie vorstehend beschrieben wurde, ist in dem Bereich des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2**, das auf der Niedertemperaturseite des thermoelektrischen Moduls **1** angeordnet ist, die thermische Ausdehnung im Vergleich zu der Hochtemperaturseite gering. Folglich ist, wie in **Fig. 2B** gezeigt, die erste Metallschicht der p-Seite **22** an mindestens einer von zwei gegenüberliegenden Oberflächen des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** angeordnet, und das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** kann eingesetzt werden, sodass die erste Metallschicht der p-Seite **22** auf der Hochtemperaturseite angeordnet ist. Unter Berücksichtigung der Unterdrückung der Diffusion von Antimon aus der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** durch die

erste Metallschicht der p-Seite **22**, wie sie vorstehend beschrieben wurde, und der Möglichkeit der Verwendung des thermoelektrischen Moduls **1** mit der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite, welche falsch orientiert sind, ist es bevorzugt, dass die ersten Metallschichten der p-Seite **22** auf beiden der zwei gegenüberliegenden Oberflächen des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** angeordnet sind, wie in **Fig. 2A** gezeigt wird.

[0105] Die Antimon enthaltende Legierung vom gefüllten Skutterudittyp, welche die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** ausbildet, hat die Eigenschaft, dass Antimon mühelos diffundiert. Wenn das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** bei hoher Temperatur wie in der beispielhaften Ausführungsform verwendet wird, besteht besonders die Neigung, dass die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** Antimon noch stärker diffundiert.

[0106] Wenn Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** zu den Elektroden **4** und dergleichen diffundiert, besteht die Neigung, dass die Kristallstruktur (gefüllte Skutteruditstruktur) der Legierung, welche die thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ **21** bildet, kollabiert. In diesem Fall wird die thermoelektrische Konversionseffizienz in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** wahrscheinlich verringert.

[0107] Im Gegensatz dazu wird in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** der beispielhaften Ausführungsform die erste Metallschicht der p-Seite **22**, die Eisen und Titan im Zustand von Einfachsubstanzen enthält, und die zweite Metallschicht der p-Seite **23**, die aus Titan besteht, wie vorstehend beschrieben bereitgestellt, wodurch die Diffusion von Antimon von der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** im Vergleich zu dem Fall unterdrückt wird, bei dem der erfindungsgemäße Aufbau nicht eingesetzt wird.

[0108] Dies ermöglicht es, die Verringerung der thermoelektrischen Konversionseffizienz in der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** zu unterdrücken. Außerdem ist es möglich, die Beeinträchtigung der Eigenschaften der Elektroden **4** aufgrund der Diffusion von Antimon aus der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** zu den Elektroden **4** zu unterdrücken.

[0109] In dem thermoelektrischen Modul **1** der beispielhaften Ausführungsform wird es dann möglich, weil Brüche oder Rissbildung jeder Schicht in dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** unterdrückt werden und die Diffusion von Antimon aus der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** unterdrückt wird, dass die Beeinträchtigung der

Stromerzeugung und die Erhöhung des elektrischen Widerstandes unterdrückt werden, wodurch die Haltbarkeit des thermoelektrischen Moduls **1** selbst in dem Fall verbessert werden kann, bei dem beispielsweise das thermoelektrische Modul **1** unter Umgebungsbedingungen verwendet wird, bei denen große Temperaturunterschiede zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite über einen langen Zeitraum bestehen.

[Beispiel]

[0110] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand der Beispiele beschrieben. Es wird angemerkt, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die Beispiele beschränkt ist.

(Beispiel)

Herstellung eines thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2**

[0111] In eine Düse aus Graphit mit einem Durchmesser von 3 cm wurden Materialpulver der zweiten Metallschicht der p-Seite **23**, welches aus Titanpulver zusammengesetzt war und einen mittleren Teilchendurchmesser von 15 µm aufwies, Metallpulver der ersten Metallschicht der p-Seite **22**, das Titanpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 15 µm und Eisenpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 µm in einem Gewichtsverhältnis von 16 zu 84 (Ti:Fe = 16:84) enthielt, Materialpulver der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 µm, welches Praseodym, Neodym, Eisen, Nickel und Antimon in einem Atomprozentverhältnis von 1,2%, 3,4%, 20,3%, 3,6% bzw. 71,5% enthielt, das vorstehend beschriebene Materialpulver der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und das vorstehend beschriebene Materialpulver der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** in dieser Reihenfolge gegeben.

[0112] Dann wurde ein Entladungsplasmasintern unter den Bedingungen durchgeführt, bei der die Sintertemperatur 600°C und der Sinterdruck 60 MPa betrug, wobei das thermoelektrische Element vom p-Typ **2**, worin die erste Metallschicht der p-Seite **22**, die aus einem Sinterkörper aus Eisen und Titan bestand und Eisen und Titan im Zustand von Einfachsubstanzen enthielt, und die zweite Metallschicht der p-Seite **23**, die aus einem Sinterkörper aus Titan bestand, auf jede der oberen und unteren Endoberflächen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** aus der Antimon enthaltenden Legierung vom gefüllten Skutterudittyp laminiert wurden, erhalten.

[0113] Die Dicke der ersten Metallschicht der p-Seite **22** war etwa 200 µm, und die Dicke der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** war etwa 100 µm.

[0114] Eine vergrößerte Ansicht des erhaltenen thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** ist in **Fig. 4** gezeigt.

[0115] **Fig. 4** zeigt, dass in diesem Beispiel das thermoelektrische Element vom p-Typ **2**, worin die erste Metallschicht der p-Seite **22** und die zweite Metallschicht der p-Seite **23** der Reihe nach auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** laminiert war, erhalten werden konnte. Dann wurde bestätigt, dass in der ersten Metallschicht der p-Seite **22** Eiseinfachsubstanzen (wobei der Anteil in **Fig. 4** als A angezeigt wird), und Titaneinfachsubstanzen (wobei der Anteil in **Fig. 4** als B angezeigt wird) stellenweise gebildet wurden.

[0116] Zudem wurde in dem erhaltenen thermoelektrischen Element vom p-Typ **2** bestätigt, dass Rissbildung oder Abblättern an der Grenzfläche zwischen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ **21** und der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und an der Grenzfläche zwischen der ersten Metallschicht der p-Seite **22** und der zweiten Metallschicht der p-Seite **23** nicht auftrat.

Herstellung eines thermoelektrischen Elements vom n-Typ 3

[0117] In eine Düse aus Graphit mit einem Durchmesser von 3 cm wurden Materialpulver der zweiten Metallschicht der n-Seite **33**, das aus Titanpulver zusammengesetzt war und einen mittleren Teilchendurchmesser von 15 µm aufwies, Metallpulver der ersten Metallschicht der n-Seite **32**, das Titanpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 44 µm und Aluminiumpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm enthielt, Materialpulver der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 µm, das Ytterbium, Eisen, Cobalt und Antimon in einem Atomprozentverhältnis von 1,8%, 1,4%, 23, 2% bzw. 73,6% enthielt, das vorstehend beschriebene Materialpulver der ersten Metallschicht der n-Seite **32** und das vorstehend beschriebene Materialpulver der zweiten Metallschicht der n-Seite **33** in dieser Reihenfolge gegeben.

[0118] Dann wurde ein Entladungsplasmasintern unter den Bedingungen durchgeführt, bei denen die Sintertemperatur 700°C und der Sinterdruck 60 MPa betrug, wodurch das thermoelektrische Element vom n-Typ **3**, worin die erste Metallschicht der n-Seite **32**, die aus einem Sinterkörper aus Aluminium und Titan bestand und Aluminium und Titan in einem Zustand von Einfachsubstanzen enthielt, und die zweite Metallschicht der n-Seite **33**, die aus einem Sinterkörper

aus Titan bestand, auf jede der oberen und unteren Endoberflächen der thermoelektrischen Konversionsschicht vom n-Typ **31** aus der Antimon enthaltenden Legierung vom gefüllten Skutterudittyp laminiert war, hergestellt.

[0119] Die Dicke der ersten Metallschicht der n-Seite **32** war etwa 200 µm, und die Dicke der zweiten Metallschicht der n-Seite **33** war etwa 100 µm.

Herstellung des thermoelektrischen Moduls 1

[0120] Das erhaltene thermoelektrische Element vom p-Typ **2** und das erhaltene thermoelektrische Element vom n-Typ **3** wurden jeweils auf eine Größe von 3,7 mm Breite und 3,7 mm Länge bei 4,0 mm Dicke zugeschnitten. Dann wurden 18 Paare des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** und des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3**, die zugeschnitten worden waren, durch die Elektroden **4** einer Dicke von 0,5 mm verbunden, wodurch das thermoelektrische Modul **1** einer Größe von 30 mm Breite, 30 mm Länge und 5 mm Dicke erhalten wurde.

(Vergleichsbeispiel)

[0121] Das thermoelektrische Element vom p-Typ **2** wurde auf ähnliche Weise wie das vorstehend beschriebene Beispiel hergestellt, außer dass die erste Metallschicht der p-Seite **22** nicht bereitgestellt wurde. Dann wurde das thermoelektrische Element vom n-Typ **3** auf ähnliche Weise wie in dem Beispiel hergestellt, und das thermoelektrische Modul **1** wurde auf ähnliche Weise wie in dem Beispiel durch Verwendung des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **2** und des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **3**, welche hergestellt worden waren, präpariert.

(Bewertungstest)

[0122] Es wurde ein Test mit einem thermischen Zyklus für die thermoelektrischen Module **1**, die in dem Beispiel und dem Vergleichsbeispiel hergestellt wurden, durchgeführt. Genauer gesagt wurde ein thermischer Zyklus, bei dem Raumtemperatur durch einen Heizer erhitzt wurde und auf 500°C innerhalb einer Stunde erhöht wurde und die Temperatur von 500°C innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gesenkt wurde, auf die Hochtemperaturseite des thermoelektrischen Moduls **1** angewandt. Auf der anderen Seite wurde die Niedertemperaturseite des thermoelektrischen Moduls **1** wassergekühlt, wodurch der Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite des thermoelektrischen Moduls **1** erzeugt wurde.

[0123] **Fig. 5** ist ein Diagramm, das die Veränderungsrate der Erzeugung von elektrischem Strom in jedem Zyklus zeigt, wenn der Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Nieder-

temperaturseite des thermoelektrischen Moduls **1** ein Maximum erreicht. **Fig. 5** zeigt, dass der Strom nach 1200 Zyklen auf etwa 12% in dem thermoelektrischen Modul **1** im Vergleichsbeispiel verringert wurde. Im Gegensatz dazu wurde der Strom nur um etwa 1,5% in dem thermoelektrischen Modul **1** des Beispiels verringert.

[0124] **Fig. 6** ist ein Diagramm, das die Veränderungsrate des elektrischen Widerstandes in jedem Zyklus zeigt, wenn der Temperaturunterschied zwischen der Hochtemperaturseite und der Niedertemperaturseite des thermoelektrischen Moduls ein Maximum erreicht. **Fig. 6** zeigt, dass der elektrische Widerstand nach 1200 Zyklen in dem thermoelektrischen Modul **1** des Vergleichsbeispiels um etwa 15% erhöht war; im Gegensatz dazu war der elektrische Widerstand in dem thermoelektrischen Modul **1** des Beispiels nur um etwa 1,3% erhöht.

[0125] Wie vorstehend gezeigt wurde, wurde bestätigt, dass die Beeinträchtigung durch thermische Zyklen unterdrückt wurde und die ursprüngliche Leistungsfähigkeit über einen langen Zeitraum in dem thermoelektrischen Modul **1** des Beispiels aufrechterhalten werden konnte.

[0126] Die vorstehende Beschreibung der beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dient dem Zweck der Veranschaulichung und Beschreibung. Sie ist nicht erschöpfend und soll die vorliegende Erfindung nicht auf diese Ausführungsform beschränken. Es ist offensichtlich, dass viele Modifikationen und Variationen für den Fachmann naheliegend sind. Die beispielhafte Ausführungsform wurde ausgewählt und beschrieben, um die Prinzipien der vorliegenden Erfindung und ihre praktischen Anwendungen am besten zu erklären, sodass anderen Fachleuten die Möglichkeit gegeben wird, die Erfindung zu verstehen und für verschiedene Ausführungsformen und mit verschiedenen Modifikationen, die für die spezielle vorgesehene Verwendung geeignet sind, einzusetzen.

Patentansprüche

1. Thermoelektrisches Element vom p-Typ (2), welches umfasst:
eine thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ (21) aus einer Legierung mit einer Antimon enthaltenden gefüllten Skutteruditstruktur;
eine erste Metallschicht (22), die Bereiche aus reinem Titanmetall und Bereiche aus reinem Eisenmetall im Gemisch enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) laminiert ist; und
eine zweite Metallschicht (23), die aus Titan besteht und auf der ersten Metallschicht (22) laminiert ist.

2. Thermoelektrisches Element nach Anspruch 1, wobei die erste Metallschicht (22) die Bereiche aus

reinem Eisenmetall in einer großen Menge im Vergleich zu den Bereichen aus reinem Titanmetall enthält.

3. Thermoelektrisches Element nach Anspruch 2, wobei das Gehaltsverhältnis zwischen Titan und Eisen in der ersten Metallschicht (22) im Bereich von 10:90 bis 40:60 ist, wobei das Gehaltsverhältnis ein Gewichtsverhältnis ist.

4. Thermoelektrisches Element vom p-Typ (2) oder vom n-Typ (3), welches umfasst:
eine thermoelektrische Konversionsschicht (21,31) aus einer Legierung mit einer Antimon enthaltenden gefüllten Skutteruditstruktur;
eine erste Metallschicht (32), die Titaneinfachsubstanzen und Eiseneinfachsubstanzen enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht (21,31) laminiert ist; und
eine zweite Metallschicht (33), die Titaneinfachsubstanzen enthält und auf der ersten Metallschicht (32) laminiert ist, wobei die thermoelektrische Konversionsschicht (21,31) aus einer Legierung mit einer durch $RE_x(Fe_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$ dargestellten gefüllten Skutteruditstruktur besteht, wobei RE mindestens ein unter Seltenerdmetallen ausgewähltes Element ist, M mindestens ein Mitglied der aus Co und Ni bestehenden Gruppe ist, und $0,01 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 0,3$ ist.

5. Thermoelektrisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Koeffizient der linearen Ausdehnung der ersten Metallschicht (22,32) einen Wert aufweist, der zwischen dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der thermoelektrischen Konversionsschicht (21,31) und dem Koeffizienten der linearen Ausdehnung der zweiten Metallschicht (23,33) liegt.

6. Thermoelektrisches Modul (1), welches umfasst:
ein thermoelektrisches Element vom p-Typ (2); und
eine damit elektrisch verbundene Elektrode (4),
wobei das thermoelektrische Element (2) umfasst:
eine thermoelektrische Konversionsschicht vom p-Typ (21) aus einer Legierung mit Antimon enthaltender gefüllter Skutteruditstruktur;
eine erste Metallschicht (22), die Bereiche aus reinem Titanmetall und Bereiche aus reinem Eisenmetall im Gemisch enthält und auf der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) zwischen der Elektrode (4) und der thermoelektrischen Konversionsschicht vom p-Typ (21) laminiert ist; und
eine zweite Metallschicht (23), die aus Titan besteht und zwischen der ersten Metallschicht (22) und der Elektrode (4) laminiert ist.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

FIG.2A

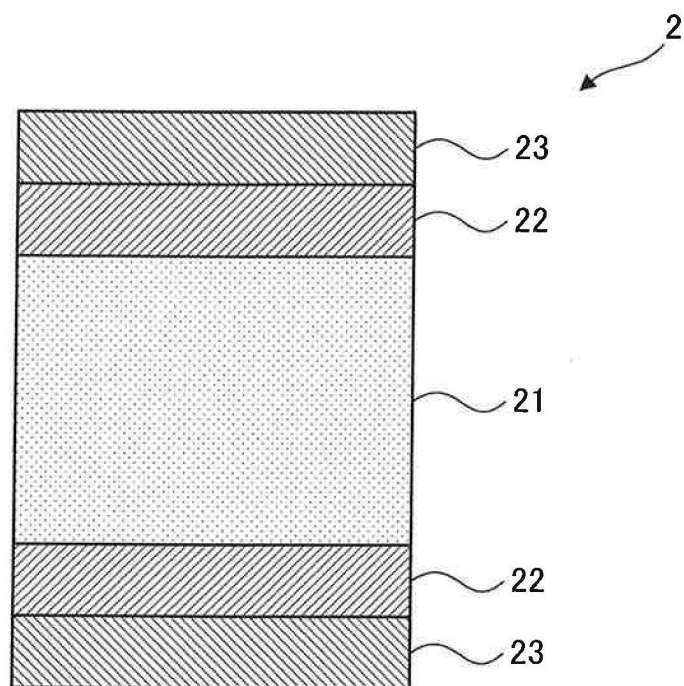


FIG.2B

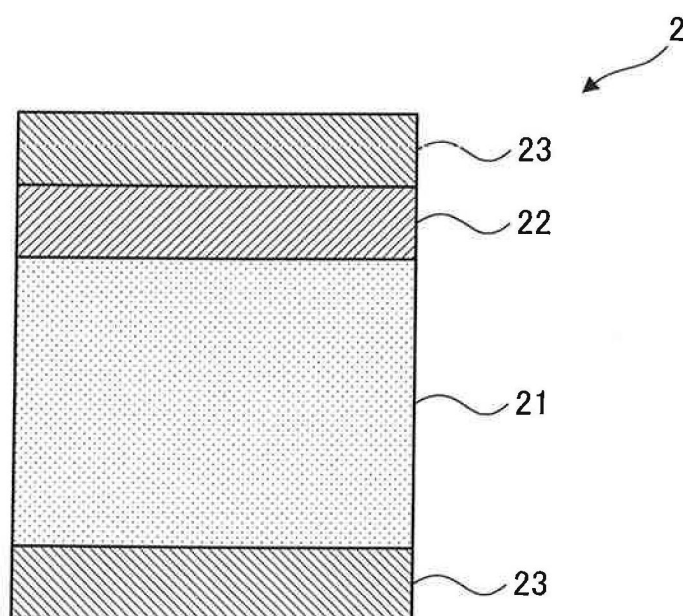


FIG.3A

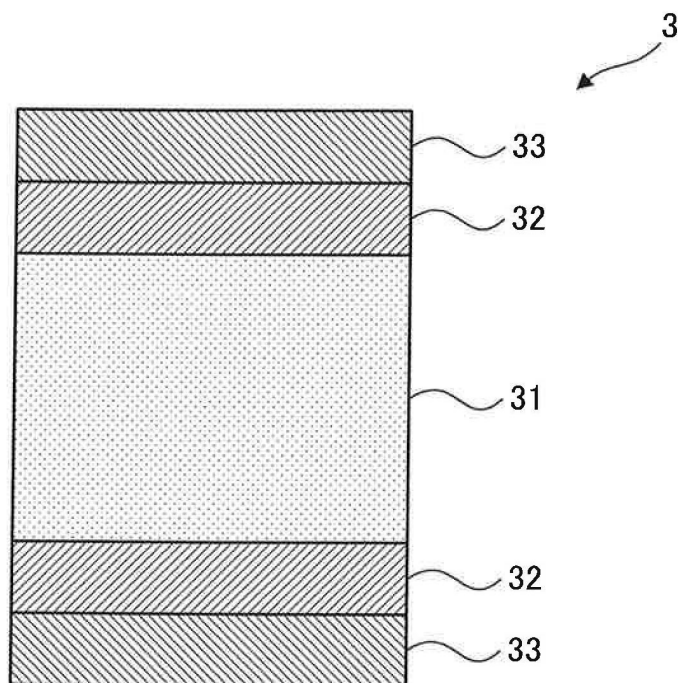


FIG.3B

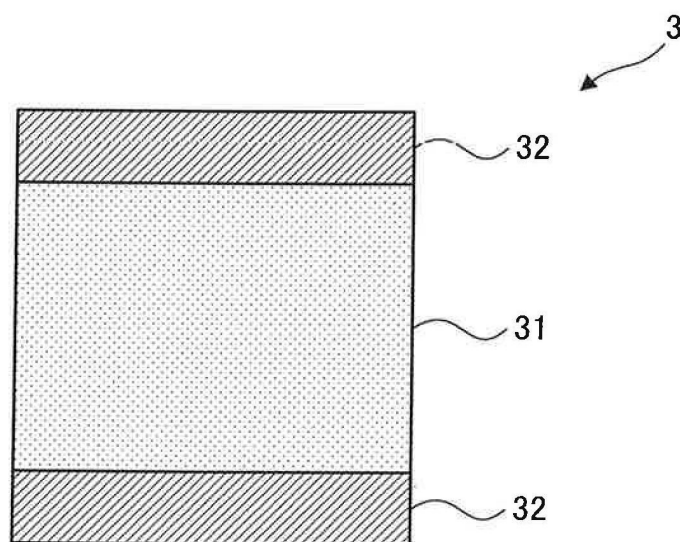


FIG.4

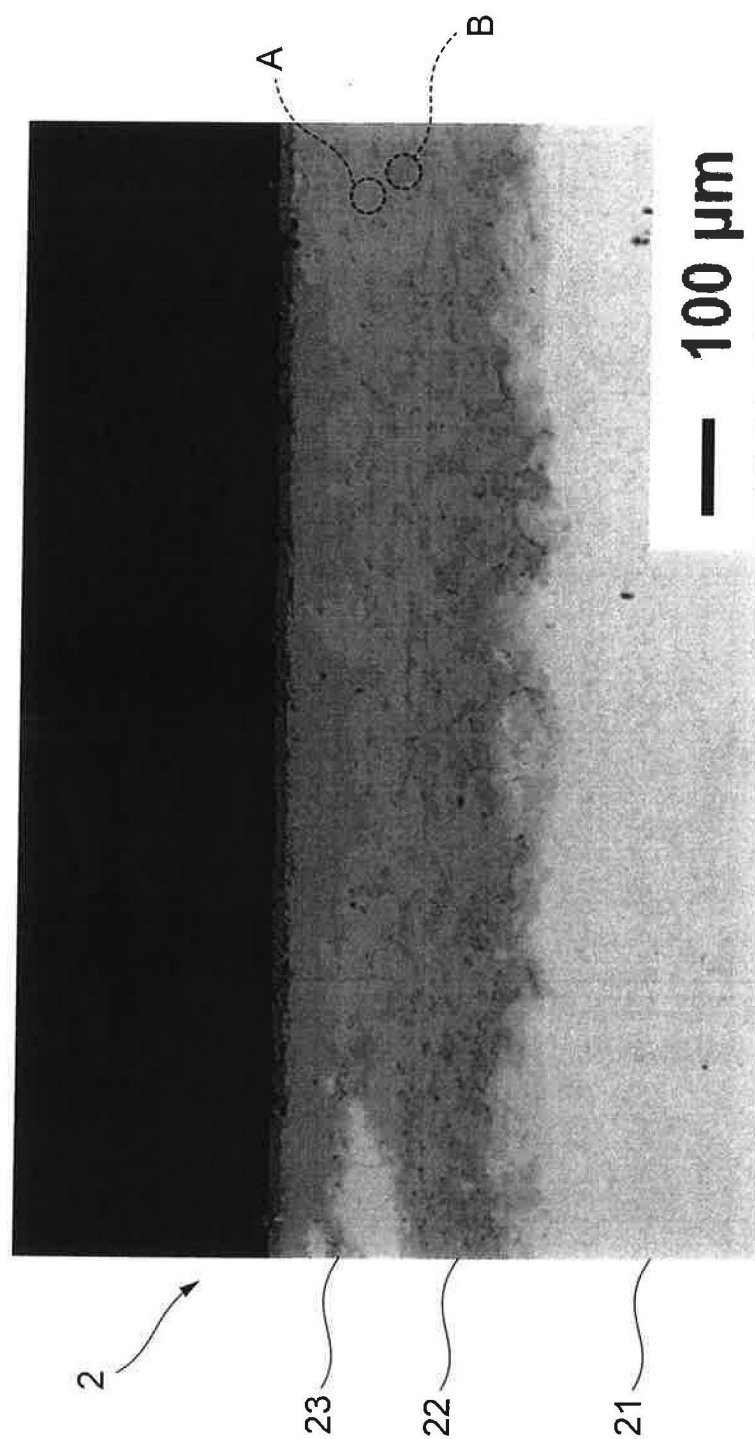


FIG.5

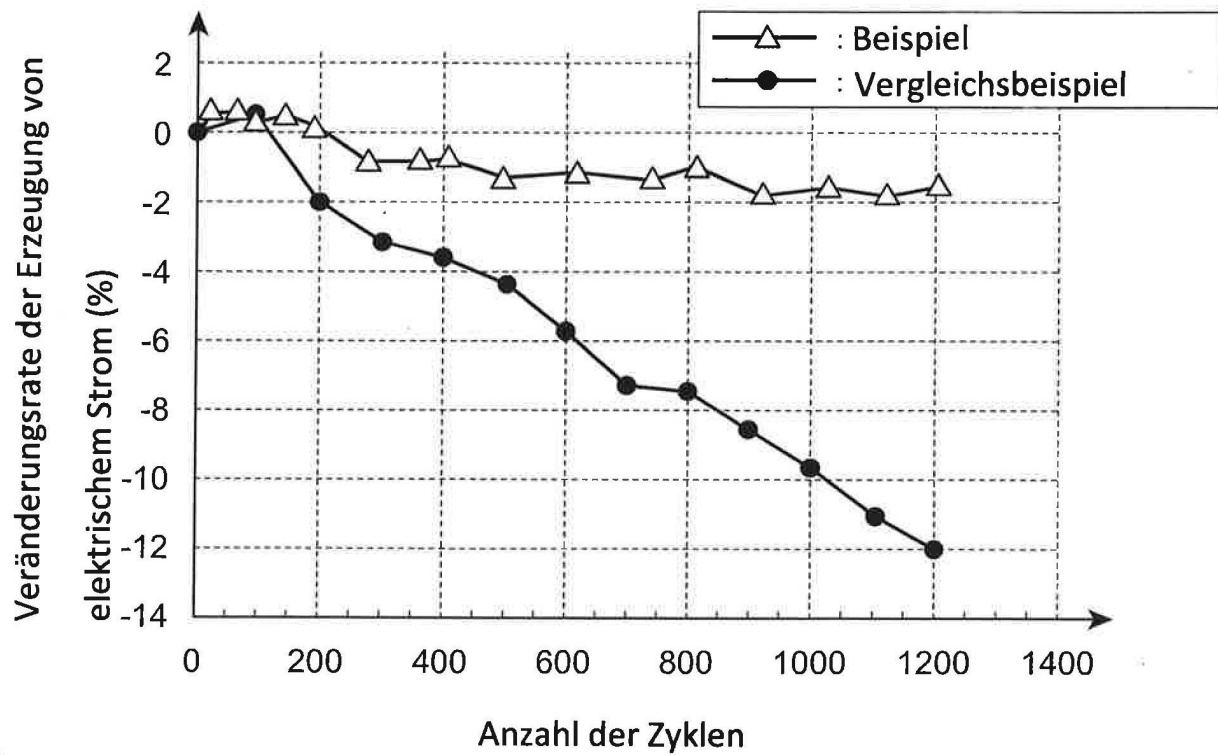


FIG.6

