(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-18710
(P2022-18710A)
(43)公開日　令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類
Ｈ０１Ｌ　35/14　(2006.01)
Ｈ０１Ｌ　35/26　(2006.01)

ＦＩ
Ｈ０１Ｌ　35/14
Ｈ０１Ｌ　35/26

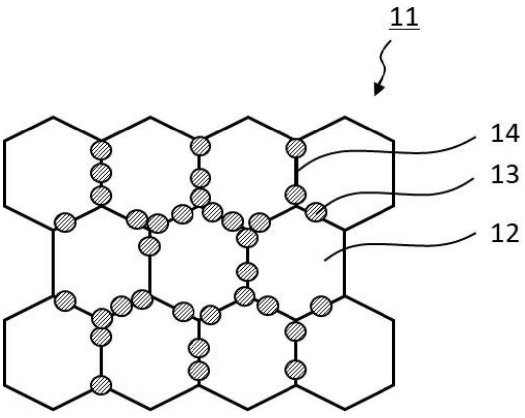
審査請求　未請求　請求項の数　13　　ＯＬ　（全15頁）

(21)出願番号　特願2020-122022(P2020-122022)
(22)出願日　令和2年7月16日(2020.7.16)
（出願人による申告）令和元年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「ＮＥＤＯ先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム／汎用普及に資する長期安定小型熱電電池の開発」委託研究、産業技術力強化法第１７条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　磯田 幸宏
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

(54)【発明の名称】　熱電変換用の半導体材料およびそれを用いた熱電変換素子

(57)【要約】　（修正有）【課題】内部抵抗が小さく熱電特性に優れる熱電変換用の半導体材料および熱電変換素子を提供する。
【解決手段】熱電変換半導体１１において、ドーパントを含むＦｅＳｉ$_2$またはドーパントを含むＭｇ$_2$ＳｉＳｎＧｅ系材料からなる半導体に、その半導体より融点が高く、かつ、比抵抗の小さい金属、合金および金属化合物からなる群より選ばれる１以上の低抵抗物が粒子として分散された焼結体を半導体材料とする。また、その半導体材料をｐ型半導体層とｎ型半導体層の少なくとも何れかに用いた熱電変換素子とする。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ドーパントを含む$FeSi_2$からなる半導体に、前記半導体より、融点が高くかつ比抵抗の小さい、金属、合金および金属化合物からなる群より選ばれる１以上の低抵抗物が粒子として分散された焼結体からなる、熱電変換用の半導体材料。
【請求項２】
前記半導体はドーパントとしてＮｉ、Ｃｏ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｂ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｐからなる群より選ばれる１以上を含む$FeSi_2$からなる、請求項１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項３】
ドーパントを含む$Mg_2SiSnGe$系材料からなる半導体に、前記半導体より、融点が高くかつ比抵抗の小さい、金属、合金および金属化合物からなる群より選ばれる１以上の低抵抗物が粒子として分散された焼結体からなる、熱電変換用の半導体材料。
【請求項４】
前記ドーパントは、Ｃｕ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ａｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃａ、Ｋ、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉからなる群より選ばれる１以上である、請求項３記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項５】
前記半導体は、一般式$A_{2r}Mg_{2-2r}(Si_{1-x-y}Sn_xGe_y)_{1-s}B_s$（ＡおよびＢはＣｕ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ａｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃａ、Ｋ、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉからなる群より選ばれる１つ以上、$0 \leqq r < 1$、$0 \leqq s \leqq 1$、$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）で表される材料からなる、請求項３または４記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項６】
前期低抵抗物の比抵抗は、前記半導体の比抵抗に対して１／１０００以下である、請求項１から５の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項７】
前記低抵抗物は、WSi_2、TiB_2、Ｗ、ＴａＣ、ＷＣ、ＺｒＮ、ZrB_2、HfB_2、VB_2、W_2B_5、LaB_6、$TiSi_2$、$MoSi_2$からなる群より選ばれる１以上である、請求項１から６の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項８】
前記低抵抗物は、WSi_2、Ｗからなる群より選ばれる１以上である、請求項１から６の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項９】
前記低抵抗物の体積率が、前記半導体に対して０．０１体積％以上２．５体積％以下である、請求項１から８の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項１０】
前記ドーパントの前記半導体に対する原子数の比率は、１００ｐｐｍ以上から５．３％以下である、請求項１から９の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項１１】
前記半導体は粒界を形成し、前記低抵抗物は前記半導体の粒界と粒界の間に存在する、請求項１から１０の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
【請求項１２】
ｐ型半導体層とｎ型半導体層が電気的に接続されており、前記ｐ型半導体層と前記ｎ型半導体層の少なくとも何れかに請求項１から１１の何れか１記載の半導体が含まれている、熱電変換素子。
【請求項１３】
前記接続は電極を介して行われる、請求項１２に記載の熱電変換素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、熱電変換用の半導体材料およびそれを用いた熱電変換素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年のグリーン社会、エネルギー利用の効率化の流れから、工場設備、火力や原子力などの発電設備およびエンジンなどからの廃熱を利用した発電が注目され、様々な技術が開発されている。
その発電技術の一つが半導体を用いた熱電変換であり、熱電変換素子として実用化されている。
【０００３】
熱電変換素子の高出力化、高変換効率化を行う上での最大のエンジンは、熱電変換用の半導体材料であり、例えば特許文献１から３および非特許文献１にその取り組みの一端が開示されている。
【０００４】
しかしながら、従来の熱電変換技術や熱電変換素子は、熱電変換効率やその出力が必ずしも要求値を満たしておらず、さらなる熱電変換効率の向上や高出力化が求められていた。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１３－８７４７号公報
【特許文献２】特開２０１８－５９１６０号公報
【特許文献３】特開２０１５－９３７８８号公報
【非特許文献】
【０００６】
【非特許文献１】Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｌｌｏｙｓ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ， Ｖｏｌｕｍｅ ６９０，５ Ｊａｎｕａｒｙ ２０１７， Ｐａｇｅｓ６５２－６５７
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明が解決しようとする課題は、熱電変換効率や熱電変換出力の高い熱電変換半導体材料および熱電変換素子を提供して、上記背景技術のところで述べた問題を解決することである。
ここで、これまで開発されてきた技術の踏襲性や生産技術が活かせるように、熱電変換を担うホストの半導体の組成やドーパント量などには手を加えずに、熱電変換効率や熱電変換出力の高い熱電変換半導体材料および熱電変換素子を提供することを本発明の目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
課題を解決するための本発明の構成を下記に示す。
（構成１）
ドーパントを含む$FeSi_2$からなる半導体に、前記半導体より、融点が高くかつ比抵抗の小さい、金属、合金および金属化合物からなる群より選ばれる１以上の低抵抗物が粒子として分散された焼結体からなる、熱電変換用の半導体材料。
（構成２）
前記半導体はドーパントとしてＮｉ、Ｃｏ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｂ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｐからなる群より選ばれる１以上を含む$FeSi_2$からなる、構成１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成３）
ドーパントを含む$Mg_2SiSnGe$系材料からなる半導体に、前記半導体より、融点が高くかつ比抵抗の小さい、金属、合金および金属化合物からなる群より選ばれる１以上の

低抵抗物が粒子として分散された焼結体からなる、熱電変換用の半導体材料。
（構成４）
前記ドーパントは、Ｃｕ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ａｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃａ、Ｋ、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉからなる群より選ばれる１以上である、構成３記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成５）
前記半導体は、一般式$A_{2r}Mg_{2-2r}(Si_{1-x-y}Sn_xGe_y)_{1-s}B_s$（ＡおよびＢはＣｕ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ａｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃａ、Ｋ、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉからなる群より選ばれる１つ以上、$0 \leqq r < 1$、$0 \leqq s \leqq 1$、$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）で表される材料からなる、構成３または４記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成６）
前期低抵抗物の比抵抗は、前記半導体の比抵抗に対して１／１０００以下である、構成１から５の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成７）
前記低抵抗物は、WSi_2、TiB_2、Ｗ、ＴａＣ、ＷＣ、ＺｒＮ、ZrB_2、HfB_2、VB_2、W_2B_5、LaB_6、$TiSi_2$、$MoSi_2$からなる群より選ばれる１以上である、構成１から６の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成８）
前記低抵抗物は、WSi_2、Ｗからなる群より選ばれる１以上である、構成１から６の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成９）
前記低抵抗物の体積率が、前記半導体に対して０．０１体積％以上２．５体積％以下である、構成１から８の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成１０）
前記ドーパントの前記半導体に対する原子数の比率は、１００ｐｐｍ以上から５．３％以下である、構成１から９の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成１１）
前記半導体は粒界を形成し、前記低抵抗物は前記半導体の粒界と粒界の間に存在する、構成１から１０の何れか１記載の熱電変換用の半導体材料。
（構成１２）
ｐ型半導体層とｎ型半導体層が電気的に接続されており、前記ｐ型半導体層と前記ｎ型半導体層の少なくとも何れかに構成１から１１の何れか１記載の半導体が含まれている、熱電変換素子。
（構成１３）
前記接続は電極を介して行われる、構成１２に記載の熱電変換素子。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、熱電半導体材料の組成やドーパント量などに手を加えずに、熱電変換効率や熱電変換出力の高い熱電変換半導体材料および熱電変換素子を提供することが可能になる。
本発明では、ホストとなる熱電半導体材料の組成やドーパント量などは従来技術を踏襲しているため、様々な既存技術を踏襲することができ、既存の生産技術も活かすことが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】本発明の半導体材料の概略構造を示す説明図である。
【図２】熱電変換素子の要部構成を示す説明図で、（ａ）は鳥瞰図、（ｂ）は断面図である。
【図３】本発明の半導体材料のＳＥＭ写真である。

【図４】本発明の材料の重量比と体積比の関係を示す特性図で、（ａ）はｎ型材料、（ｂ）はｐ型材料である。
【図５】$FeSi_2$熱電半導体材料の比抵抗のWSi_2混合量依存性を示す特性図である。
【図６】ｎ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料の比抵抗の低抵抗高融点材料混合量依存性を示す特性図である。
【図７】ｐ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料の比抵抗の低抵抗高融点材料混合量依存性を示す特性図である。
【図８】ｎ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料のゼーベック係数の低抵抗高融点材料混合量依存性を示す特性図である。
【図９】ｐ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料のゼーベック係数の低抵抗高融点材料混合量依存性を示す特性図である。
【図１０】ｎ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料の電気的性能指数の低抵抗高融点材料添加量依存性を示す特性図である。
【図１１】ｐ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料の電気的性能指数の低抵抗高融点材料添加量依存性を示す特性図である。
【図１２】ｎ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料の電気的、物理的特性の温度依存性を示す特性図である。ここで、（ａ）はゼーベック係数、（ｂ）は比抵抗、（ｃ）は熱伝導率、（ｄ）は無次元性能指数ＺＴをその指標とする。
【図１３】ｐ型Mg_2SiSn系熱電半導体材料の電気的、物理的特性の温度依存性を示す特性図である。ここで、（ａ）はゼーベック係数、（ｂ）は比抵抗、（ｃ）は熱伝導率、（ｄ）は無次元性能指数ＺＴをその指標とする。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下本発明を実施するための形態について図面を参照しながら説明する。
【００１２】
（第１の実施の形態）
第１の実施の形態（実施の形態１）は、熱電変換用の半導体材料に関するものである。ここでは、熱電変換用の半導体材料が使用される熱電変換素子について説明した後、その性能を向上させるために熱電変換用の半導体材料に求められる特性、その特性を得るための材料構造およびその製造方法について述べる。
【００１３】
熱電変換素子は、電気的に直列に接続されたｎ型の熱発電用半導体材料とｐ型の熱発電用半導体材料を主構成要素とする。
熱電変換素子の発電出力（電力）Ｐは、上記半導体材料からなる素子部に温度差に応じて生じた熱起電圧Ｅとその内部抵抗ｒを用いて、

$$P = E \times E / (4r) \qquad \text{（式１）}$$

で表される。
このため、発電出力Ｐを向上させる１つの方法は、熱起電圧Ｅの向上と内部抵抗ｒの低減である。しかしながら、半導体からなる熱電変換材料は、ドーパント量や材料組成によって熱起電圧Ｅと内部抵抗ｒがともに変化する。そこでは、一般に、熱起電圧Ｅと内部抵抗ｒの効果はトレードオフの関係、すなわち熱起電圧Ｅが上がれば内部抵抗ｒも上がり（コンダクタンスは下がり）、熱起電圧Ｅが下がれば内部抵抗ｒも下がる（コンダクタンスは上がる）という関係がある。
【００１４】
本発明では、基本的に熱電変換を起こす半導体の材料それ自身には手を加えず、図１に示すように、半導体１２に低抵抗物の粒子１３が分散された焼結体を熱電変換材料とした。この構成、構造により、熱電変換材料１１の抵抗を抑え、内部抵抗ｒを下げた。ここで、粒子１３は、融点が半導体１２より高く、比抵抗が半導体１２より大幅に小さな物質とし、粒子１３を半導体１２の粒界面に形成する。

この方法では、粒子１３はホストの半導体１２の外に混合の形で形成されていて半導体１２の材料それ自身には手を加えていないので、基本的に熱起電圧Ｅは変わらない。一方で、熱電変換材料１１の内部抵抗ｒは下がる。このため、高い発電出力Ｐの熱電変換材料や熱電変換素子を供給することが可能になる。

【００１５】

半導体１２は、ドーパントを含む二ケイ化鉄（$FeSi_2$）とする。ここで、ドーパントとしては、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ホウ素（Ｂ）、マンガン（Ｍｎ）、クロム（Ｃｒ）、バナジウム（Ｖ）、チタン（Ｔｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、リン（Ｐ）からなる群より選ばれる１以上を挙げることができる。ここで、半導体１２は、ドーパントとしてニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、ホウ素（Ｂ）、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）を選ぶとｎ型半導体になり、マンガン（Ｍｎ）、クロム（Ｃｒ）、バナジウム（Ｖ）、チタン（Ｔｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、リン（Ｐ）を選ぶとｐ型半導体になる。

または、半導体１２は、ドーパントを含む二マグネシウムケイ素スズゲルマニウム（$Mg_2SiSnGe$）系材料（$Mg_2Si_{1-x-y}Sn_xGe_y$（$0 \leqq x \leqq 1$，$0 \leqq y \leqq 1$））とする。ここで、ドーパントとしては、銅（Ｃｕ）、銀（Ａｇ）、カドミウム（Ｃｄ）、亜鉛（Ｚｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、金（Ａｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カルシウム（Ｃａ）、カリウム（Ｋ）、窒素（Ｎ）、リン（Ｐ）、ヒ素（Ａｓ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、イオウ（Ｓ）、セレン（Ｓｅ）、テルル（Ｔｅ）、塩素（Ｃｌ）、ブロム（Ｂｒ）、沃素（Ｉ）からなる群より選ばれる１つ以上を挙げることができる。ここで、半導体１２は、ドーパントとして銅（Ｃｕ）、金（Ａｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、イオウ（Ｓ）、セレン（Ｓｅ）、テルル（Ｔｅ）、塩素（Ｃｌ）、ブロム（Ｂｒ）、沃素（Ｉ）を選ぶとｎ型半導体になり、銀（Ａｇ）、カドミウム（Ｃｄ）、亜鉛（Ｚｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カルシウム（Ｃａ）、カリウム（Ｋ）、窒素（Ｎ）、リン（Ｐ）、ヒ素（Ａｓ）を選ぶとｐ型半導体になる。

ドーパントを含む$Mg_2SiSnGe$系材料としては、一般式$A_2rMg_{2-2r}(Si_{1-x-y}Sn_xGe_y)_{1-s}B_s$で表される材料を挙げることができる。ここで、ＡおよびＢはドーパント元素でＣｕ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ａｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃａ、Ｋ、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉからなる群より選ばれる１つ以上であり、また、$0 \leqq r < 1$、$0 \leqq s \leqq 1$、$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$の関係がある。

【００１６】

半導体１２としては粒状のものを用いて作製する。このことにより、粒子１３を半導体の粒界面に形成して熱電変換材料１１の抵抗を下げた上で、粒子１３の元素が半導体１２の内部に取り込まれて半導体１２の特性が変化することを防止することができる。

【００１７】

粒状の半導体の大きさとしては、例えば１μｍ以上７５μｍ以下、具体例としては３８μｍから７５μｍを挙げることができる。半導体がこの大きさの範囲にあると、半導体１２は十分な熱電変換機能を有する。その上で、粒界面の面積も十分あって多数の粒子１３を配置できるので、熱電変換材料１１の抵抗を大幅に下げることができる。しかも、割れなどの機械的問題も抑制することができる。なお、この大きさは、例えばＳＥＭ等で測長した最長部の平均長さにより定義することができる。

【００１８】

ドーパントの半導体１２に対する比率は、原子数比で１００ｐｐｍ以上５．３％以下が、高い熱電変換効率を得る上で好ましい。

なお、上記半導体１２は、それ自身で熱電変換用半導体材料として高いパフォーマンスを備えた実績のある半導体である。

【００１９】
粒子１３は、上述のように、融点が半導体１２より高く、比抵抗が半導体１２より大幅に小さな物質で、金属、合金および金属化合物からなる群より選ばれる１以上を挙げることができる。
粒子１３の比抵抗としては、半導体１２のそれに比べ約３桁以上小さいことが好ましい。比抵抗を１／１０００以下にすることにより熱電変換材料１１の内部抵抗ｒを必要十分に下げることが可能となる。下限は、特に制限はないが、比抵抗の小さなものとしては半導体１２のそれに比べて７／１００００の適当な材料がある。
【００２０】
粒子１３は、融点が半導体１２の融点より高いものとする。好ましくは半導体１２の融点より１０００℃以上、さらに好ましくは２０００℃以上高いものとする。このようにすることにより、熱電変換材料１１の焼結工程による粒子１３の元素が半導体１２の内部に拡散して粒子１３が半導体１２の特性に悪影響を与えることが防止され、半導体１２のもつ熱起電圧Ｅが保持される。
【００２１】
ここで、粒子１３の具体例としては、二ケイ化タングステン（WSi_2）、二ホウ化チタン（TiB_2）、タングステン（Ｗ）、炭化タンタル（ＴａＣ）、炭化タングステン（ＷＣ）、窒化ジルコニウム（ＺｒＮ）、二ホウ化ジルコニウム（ZrB_2）、二ホウ化ハフニウム（HfB_2）、二ホウ化バナジウム（VB_2）、五ホウ化二タングステン（W_2B_5）、六ホウ化ランタン（LaB_6）、二ケイ化チタン（$TiSi_2$）、二ケイ化モリブデン（$MoSi_2$）からなる群より選ばれる１以上を挙げることができる。
【００２２】
これらの材料は、半導体１２より融点が高く、かつ比抵抗は半導体１２に比べ７／１００００以上１／１０００以下の範囲にある。なお、参考までに半導体１２として有用な半導体の融点、比重および比抵抗のリストを表１に、粒子１３の具体例として挙げた上記例の融点、比重および比抵抗のリストを表２に示す。
【００２３】
【表１】

材料名	融点(K)	比重(g/cm^3)	比抵抗($\mu\Omega m$)
$FeSi_2$	1683	4.96	80
Co添加$FeSi_2$	1683	4.96	8.5
Mn添加FeSi2	1683	4.96	60
Mg_2Si	1375	1.988	46
Mg_2Sn	1051	3.6	40
$Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$	1290	2.8	23
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$	1190	3.15	21

【００２４】

【表２】

材料名	融点(K)	比重(g/cm^3)	比抵抗($\mu\Omega m$)
TaC	4153	13.9	0.220
WC	3058	15.77	0.192
ZrN	3253	7.35	0.180
TiB_2	3063	4.53	0.090
ZrB_2	3473	6.09	0.097
HfB_2	3523	11.2	0.106
VB_2	2673	5.06	0.227
W_2B_5	2643	13.11	0.220
LaB_6	2803	4.72	0.150
$TiSi_2$	1773	4.04	0.169
$MoSi_2$	2293	6.24	0.216
WSi_2	2433	9.86	0.125
W	3660	19.3	0.055

【００２５】
粒子１３の大きさは、５０ｎｍ以上２μｍ以下が好ましい。粒子１３がこの大きさの範囲にあると、半導体１２の粒界面に十分分散して、熱電変換材料１１の抵抗を均一に下げることができる。
なお、粒子１３の形態は、単独でもクラスター状でも構わない。
【００２６】
粒子１３の半導体１２に対する体積率は、０．０１％以上２．５％以下が好ましく、０．０５％以上２．０％以下がより好ましく、０．１％以上１．５％以下がさらに一層好ましい。
体積率を０．０１％以上とすることにより熱電変換材料１１の内部抵抗ｒを下げることが可能となり、０．０５％以上とすることにより目立って内部抵抗ｒを下げることが可能となり、０．１％以上とすることによりさらに内部抵抗ｒを下げることが可能となる。また、２．５％以下とすることにより熱電変換材料１１が割れるなどの問題が起こりにくくなり、２．０％以下とすることにより一層割れにくくなる。１．５％以下では割れ不良は観測されていない。
【００２７】
粒子１３の半導体１２に対する体積率は、ＳＥＭ等を用いた画像観測から求めることもできるし、重量比と体積比の検量線を別途求めて算出することもできる。重量比と体積比の検量線を使う方法では、その検量線にしたがった仕込みの重量比で体積率を制御できる。
参考までに、粒子１３の半導体１２に対する体積率と重量比の関係を図４に示す。両者の間にはほぼリニアの関係が認められる。
【００２８】
熱電変換材料１１は下記のようにして製造する。
最初に、ドーパントを含む半導体１２の組成を有する半導体粉末、粒子１３の粉末を所定量準備し、混合する。
その後、ホットプレス等を用いてその混合物を焼結し、その焼結体からなる熱電変換材料１１が製造される。焼結の条件は、例えば、ホットプレスの場合は、圧力５０ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下、温度６５０℃以上１２００℃以下、時間６０分以上５時間以下を挙げることができる。なお、焼結の方法としては、ホットプレスの他、放電プラズマ焼結法、

超高圧焼結法などを用いることもできる。
【００２９】
なお、非特許文献１では、半導体材料である$CrSi_2$の粉末とWSi_2の粉末を混合してパルス電流焼結法による焼結体を作製し、その電気的特性を調べた結果が報告されている。この論文では熱電材料の$CrSi_2$がWSi_2を添加することで$Cr_{1-x}W_xSi_2$化合物になり、Ｃｒリッチ六方晶の（ＣｒＷ）Si_2相とＷリッチ正方晶の（ＷＣｒ）Si_2相が生成され、$CrSi_2$相のグレインサイズが小さくなる。見方を変えると、この方法では、$CrSi_2$半導体が別の化合物に変化した場合での方法になっている。
一方、本発明では、半導体１２と混合粉末に組成変化がないことに特徴がある。すなわち、本発明では、熱電半導体材料として高品位化技術や高効率生産技術などにおいて十分な実績のある$FeSi_2$や$Mg_2SiSnGe$系半導体が踏襲される。
このため、本発明の熱電変換用の半導体材料では、品質および生産性が十分高い製品を、これまで蓄積されてきた技術、知見、設備等を活かして供給することが可能になるという特徴をもつ。
【００３０】
（第２の実施の形態）
第２の実施の形態（実施の形態２）は、実施の形態１による半導体材料を用いた熱電変換素子に関するものである。
【００３１】
火力発電やエンジンなどでは、エネルギーの多くが廃熱として無駄に捨てられている。半導体を用いた熱電変換素子は、廃熱などの熱エネルギーを回収して有用な電気エネルギーに直接変換する素子であり、可動部分がないことによるメンテナンスの容易さ、スケーラビリティの良さなどの特徴をもつ。
【００３２】
熱電変換素子はｎ型半導体とｐ型半導体が電気的に接続された構造からなる素子である。この接続は、電極を介して行うと、ｎ型半導体とｐ型半導体を並べて配置できるので、生産性が高く熱電変換素子のコンパクト化もしやすいという特徴があるが、ｎ型半導体とｐ型半導体を直接接続してもよい。
熱電変換素子３１は、例えば、その主要部の構成図である図２に示すように、低温となる側の電極３４（３４ａ）と高温となる側の電極３４（３４ｂ）の間に、これらの電極を介してｎ型半導体３２とｐ型半導体３３が電気的に直列配置された構造からなる素子である。ここで、図２（ａ）は鳥瞰図であり、図２（ｂ）は断面図である。
実施の形態２では、ｎ型半導体３２、ｐ型半導体３３の少なくとも何れか１に実施の形態１で説明した熱電変換用半導体を用いる。すなわち、ドーパントを含む$FeSi_2$または$Mg_2SiSnGe$系材料をホストの半導体部とし、その半導体部の粒界面に低比抵抗で高融点の粒子が形成されたｎ型半導体またはｐ型半導体を用いる。
これらの半導体は高い変換効率で高出力の電力を供給することができるので、熱電変換素子３１は、高い熱電変換効率をもつ高出力の熱電変換素子になる。ここで、ｎ型半導体３２とｐ型半導体３３の両半導体とも実施の形態１で説明した熱電変換用半導体を用いることが好ましい。このようにすると、熱電変換素子３１は、極めて高い熱電変換効率をもつ高出力の熱電変換素子になる。
【実施例】
【００３３】
以下では実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、この実施例はあくまで本発明の理解を助けるためここに挙げたものであり、本発明をこれに限定するものではない。
【００３４】
（実施例１）
実施例１では、ｎ型のドーパントを添加した$FeSi_2$粉末にWSi_2粉末を混合した焼結体をホットプレスを用いて作製し、その比抵抗を測定した。
その焼結体の作製工程の詳細を下記に示す。

最初に、コバルト（Ｃｏ）を添加したＦｅＳｉ$_2$粉末（福田金属箔粉工業株式会社製　アトマイズ粉　純度：９９％）を準備し、ＷＳｉ$_2$粉末（富士フイルム和光純薬株式会社製、純度：９９％）と所定の重量％になるように秤量した。ここで、ＦｅＳｉ$_2$粉末およびＷＳｉ$_2$粉末の平均的な粒子の大きさは、それぞれ７μｍ、２～５μｍである。これらの粉末を傾斜型遊星ボールミル（株式会社ナガオシステム製　Ｐｌａｎｔ　Ｍ２－３Ｆ）で室温、アルゴン雰囲気中で混合した。混合時間は２０分とした。なお、ＷＳｉ$_2$の融点および比抵抗は、表１に示されているように、それぞれＦｅＳｉ$_2$のそれの約１．４倍、１／６４０倍である。
次に、その混合物をホットプレスにかけて焼結体を作製した。ホットプレスの条件は、圧力５０ＭＰａ、温度１１７４℃、３０分間とした。混合比は０から０．１ｍｏｌ％である。
ホットプレス後、β相にする熱処理を８００℃で２０時間行った。
【００３５】
得られた焼結体の室温における比抵抗ρを四探針法により測定した。
比抵抗ρは、図５に示すように、混合比の増加に伴って単調に、無混合試料の約８．５μΩｍから０．１ｍｏｌ％混合試料の約５．１μΩｍまで減少した。この結果から、高融点低比抵抗粒子の添加により焼結体の比抵抗が大幅に下がることが確認された。
【００３６】
（実施例２）
実施例２では、Ｍｇ$_2$ＳｉＳｎＧｅ系材料にＷＳｉ$_2$またはWを混合した複数の焼結体を作製し、その電気的特性および物理的特性を評価した。
【００３７】
第１の焼結体はｎ型半導体の例であり、Ｍｇ$_2$Ｓｉ０．４６２５Ｓｎ０．４６２５Ｓｂ０．０７５の組成をもつ粉末とＷＳｉ$_2$（富士フイルム和光純薬株式会社製、純度：９９％）あるいはW粉末(日本新金属株式会社製、純度９９．９％)をガラス管に封入し、回転をかけることで混合し、ホットプレスを用いて焼結体を作製した。ホットプレスの条件は、圧力８０ＭＰａ、温度７８０℃、５時間とした。
第２の焼結体はｐ型半導体の例であり、Ｍｇ１．９７Ａｇ０．２５Ｌｉ０．０５Ｓｉ０．２５Ｓｎ０．７５の組成をもつ粉末とＷＳｉ$_2$あるいはW粉末をガラス管に封入し、回転をかけることで混合し、ホットプレスを用いて焼結体を作製した。ホットプレスの条件は、圧力８０ＭＰａ、温度６５０℃、４時間とした。
【００３８】
第１および第２の焼結体の室温における比抵抗ρをそれぞれ図６と７に示す。また、室温におけるゼーベック係数αはそれぞれ図８と９に、ゼーベック係数αと比抵抗ρから計算される電気的性能指数ＰＷをそれぞれ図１０と１１に示す。
【００３９】
第１の焼結体であるｎ型半導体のＭｇ$_2$Ｓｉ０．４６２５Ｓｎ０．４６２５Ｓｂ０．０７５の比抵抗ρは、ＷＳｉ$_2$やWの粉末を混合していない無混合試料で２．３４×１０$^{-5}$Ωｍであるが、ＷＳｉ$_2$混合試料では１．１２×１０$^{-5}$Ωｍ（２重量％（２ｗｔ％））、１．０１×１０$^{-5}$Ωｍ（４重量％）、W混合試料では８．９６×１０$^{-6}$Ωｍ（２重量％）、２．４２×１０$^{-6}$Ωｍ（４重量％）と大幅に減少し、混合による効果が顕著であった。
第２の焼結体であるｐ型半導体のＭｇ１．９７Ａｇ０．０２５Ｌｉ０．００５Ｓｉ０．２５Ｓｎ０．７５の比抵抗ρは、無混合試料で２．０９×１０$^{-5}$Ωｍであるが、ＷＳｉ$_2$混合試料では２．００×１０$^{-5}$Ωｍ（２重量％）、１．９２×１０$^{-5}$Ωｍ（４重量％）とわずかに減少した。一方、W混合試料では１．４１×１０$^{-5}$Ωｍと大幅に減少した。
【００４０】
室温におけるゼーベック係数αは、第１の焼結体（ｎ型試料）では、無混合試料で－１７７．３μＶ／Ｋで、ＷＳｉ$_2$混合試料では－１５３．２μＶ／Ｋ（２重量％）、－１８１

．０μＶ／Ｋ（４重量％）、Ｗ混合試料では－１２８．２μＶ／Ｋ（２重量％）、－１２７．４μＶ／Ｋ（４重量％）になっており、混合比の増加に伴って減少する傾向が見られた。
第２の焼結体（ｐ型試料）では、無混合試料で１２８．７μＶ／Ｋで、WSi_2混合試料では１３４．４μＶ／Ｋ（２重量％）、１５２．２μＶ／Ｋ（４重量％）、Ｗ混合試料では１３７．４μＶ／Ｋ（２重量％）、１５５．７μＶ／Ｋ（４重量％）になっており、室温におけるゼーベック係数αは、WSi_2やＷを混合することで増加した。
【００４１】
計算により求められた電気的性能指数ＰＷは、第１の焼結体では、無混合試料で１．３９ｍＷ／ｍK^2で、WSi_2混合試料では２．０３ｍＷ／ｍK^2（２重量％）、１．８２ｍＷ／ｍK^2（４重量％）、Ｗ混合試料では１．９３ｍＷ／ｍK^2（２重量％）、１．７８ｍＷ／ｍK^2（４重量％）になっており、無混合試料に比べて最大で４６％の性能向上が図られていた。
第２の焼結体では、無混合試料で０．９５ｍＷ／ｍK^2で、WSi_2混合試料では１．０４ｍＷ／ｍK^2（２重量％）、１．１１ｍＷ／ｍK^2（４重量％）、Ｗ混合試料では１．１１ｍＷ／ｍK^2（２重量％）、１．２１ｍＷ／ｍK^2（４重量％）になっており、無混合試料に比べて最大で２７％の性能向上が図られていた。
ここで、WSi_2やＷの高融点、低比抵抗物を混合することで電気的性能指数ＰＷが大きくなったことは、熱電発電出力Ｐが大幅に大きくなったことを意味している。
【００４２】
第１の焼結体における熱電特性の温度依存性を図１２に、第２の焼結体における熱電特性の温度依存性を図１３に示す。
第１の焼結体（ｎ型試料）におけるゼーベック係数αは、温度上昇に伴ってその絶対値が大きくなる傾向を示す。無混合試料のゼーベック係数αは、約７００Ｋで絶対値が最大値を示し、その温度以上では減少した。しかしながら、混合試料のゼーベック係数αは、測定温度範囲で無混合試料よりも小さい結果になった（図１２（ａ））。
【００４３】
一方、第２の焼結体（ｐ型試料）におけるゼーベック係数αは、無混合と混合試料では有意な差違は認められず、約５５０Ｋ付近で最大値を示した（図１３（ａ））。
【００４４】
比抵抗ρの温度依存性は、すべての試料で温度上昇に伴って大きくなり、第１の焼結体であるｎ型試料では無混合試料に比べて混合試料は測定温度範囲で大きく減少し（図１２（ｂ））、第２の焼結体であるｐ型試料では約５５０Ｋ以上で真性領域となり直線的に減少した（図１３（ｂ））。
ここで、４重量％WSi_2混合した第１の焼結体は２重量％WSi_2混合したそれより比抵抗ρが大きいが、これは４重量％WSi_2混合した第１の焼結体の内部に生じたクラックによる抵抗の増加によって引き起こされたものと考えられる。なお、そのクラックはＳＥＭによって確認された。
【００４５】
熱伝導率κの温度依存性は、ｎ型試料である第１の焼結体では、４重量％WSi_2混合した試料のみが大きく、その他の混合試料と無混合試料はほぼ同じであった（図１２（ｃ））。
一方、ｐ型試料である第２の焼結体では、無混合試料が小さく、混合試料はすべての試料でほぼ同じであるが無混合試料よりも大きかった（図１３（ｃ））。
【００４６】
ゼーベック係数α、温度Ｔ、比抵抗ρおよび熱伝導率κから計算される無次元性能指数ＺＴ＝（$\alpha^2 T/\rho\kappa$）の最大値は、第１の焼結体（ｎ型試料）では、４重量％WSi_2混合した試料が一番小さく、それ以外の混合試料では無混合試料（０．８）よりも大きくなり、４重量％Ｗ試料では１．２５と無混合試料よりも１．６倍であった（図１２（ｄ））。

第２の焼結体（ｐ型試料）では、比抵抗ρが小さくなったが、ゼーベック係数αも小さくなり、熱伝導率κはほぼ同じであったため、無次元性能指数ＺＴの最大値は無混合試料も混合試料もほぼ同じであった（図１３（ｄ））。

【００４７】

以上述べてきたように、室温における電気的性能指数ＰＷの向上から、室温付近で使用する場合には、粒子１３を混合することで熱電発電の出力性能は向上している。ＩｏＴ用電源は室温付近で大きな需要があるため、産業として大いに活用されることが期待される。

【産業上の利用可能性】

【００４８】

本発明による熱電変換用半導体材料およびそれを用いた熱電変換素子は、高い熱電変換出力を有する熱を直接電気に変換する素子であるため、廃熱回収など、産業上大いに利用されることが期待される。

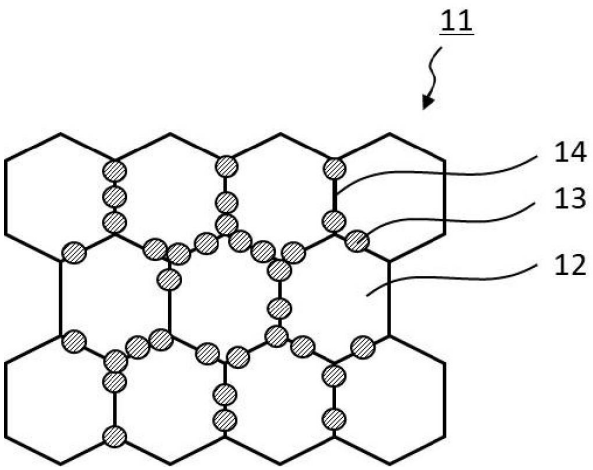
【符号の説明】

【００４９】

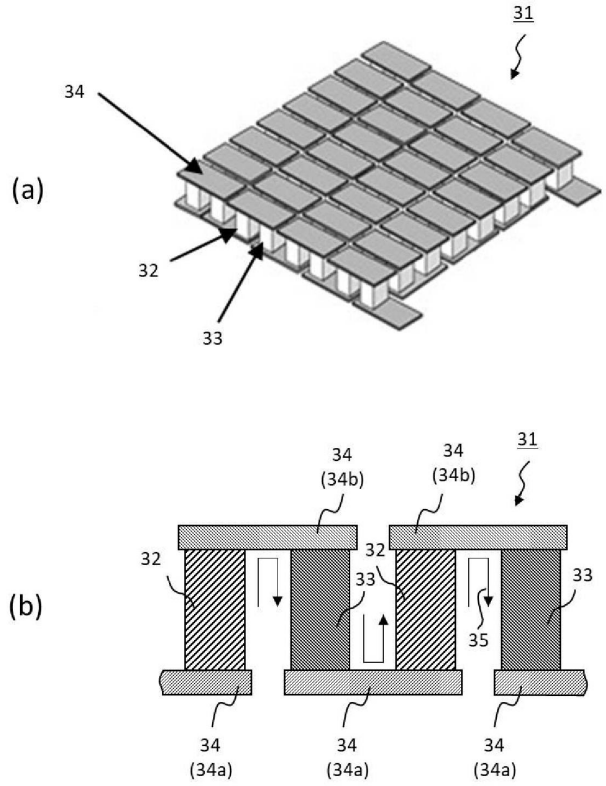
１１：熱電変換半導体
１２：半導体
１３：粒子（低抵抗物の粒子）
１４：粒界面
３１：熱電発電素子
３２：ｎ型半導体
３３：ｐ型半導体
３４：電極
３５：電流

【図面】

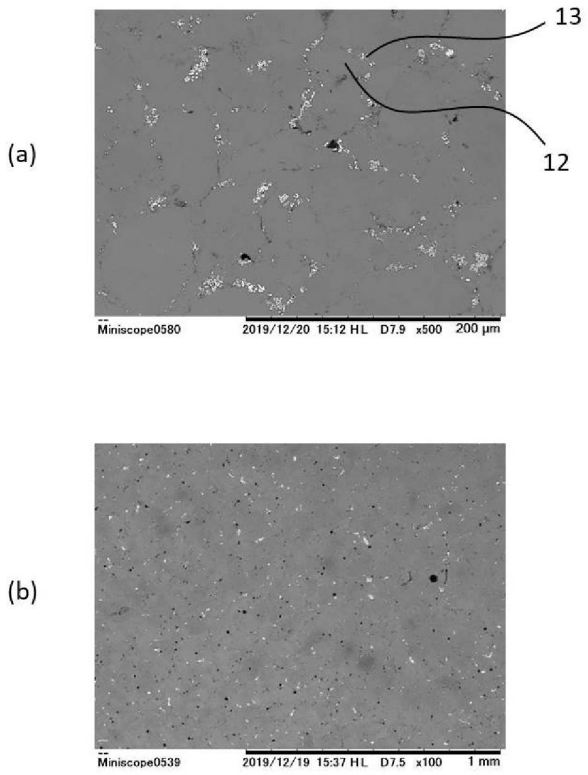
【図１】



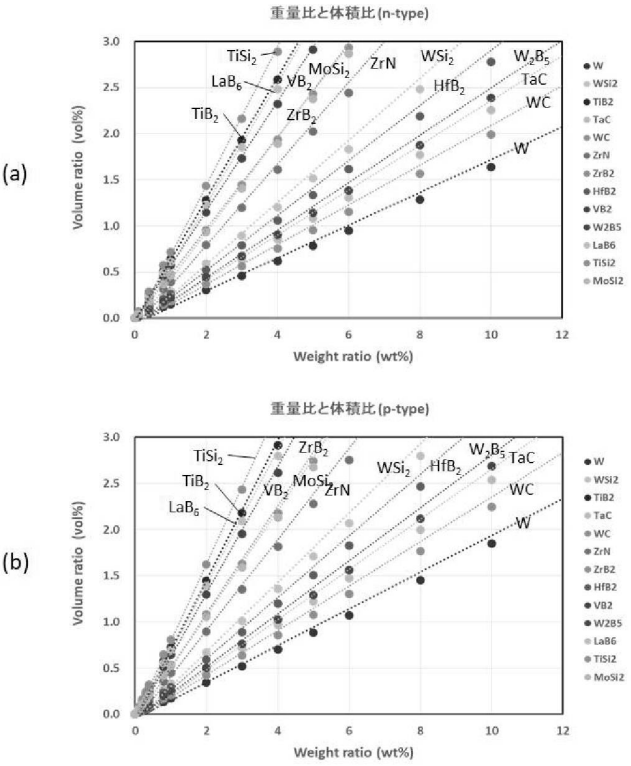
【図２】



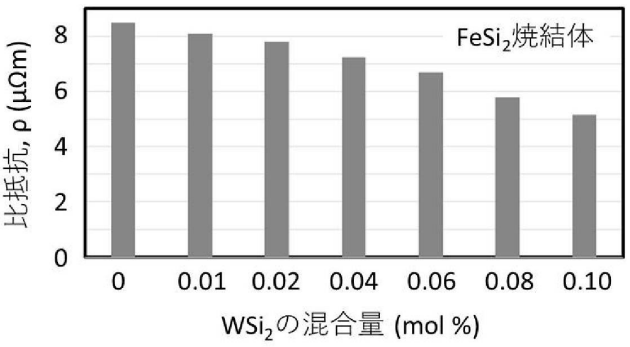
【図３】


(a)
13
12
Miniscope0580 2019/12/20 15:12 HL D7.9 x500 200 μm
(b)
Miniscope0539 2019/12/19 15:37 HL D7.5 x100 1 mm

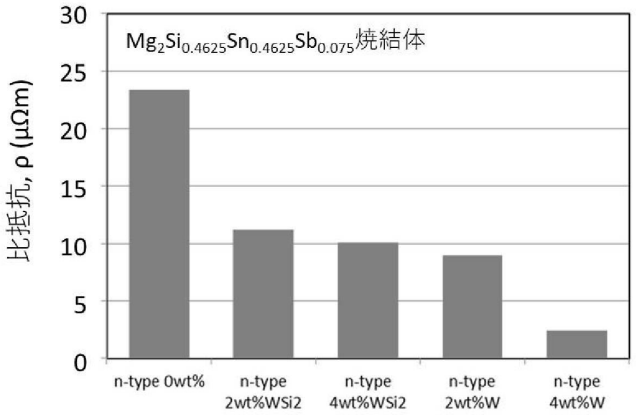
【図４】


(a)
重量比と体積比(n-type)
Volume ratio (vol%)
Weight ratio (wt%)
TiSi2
LaB6
TiB2
VB2
MoSi2
ZrB2
ZrN
WSi2
HfB2
W2B5
TaC
WC
W
(b)
重量比と体積比(p-type)
Volume ratio (vol%)
Weight ratio (wt%)

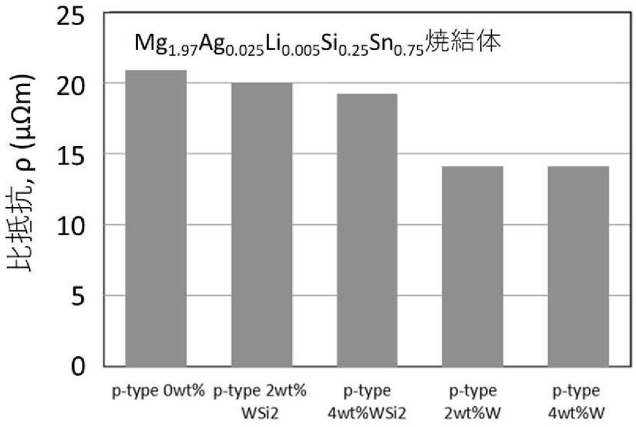
【図５】


FeSi2焼結体
比抵抗, ρ (μΩm)
WSi2の混合量 (mol %)
0
0.01
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10

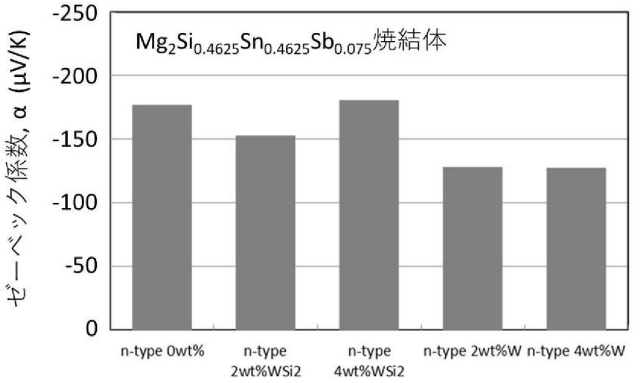
【図６】


Mg2Si0.4625Sn0.4625Sb0.075焼結体
比抵抗, ρ (μΩm)
n-type 0wt%
n-type 2wt%WSi2
n-type 4wt%WSi2
n-type 2wt%W
n-type 4wt%W

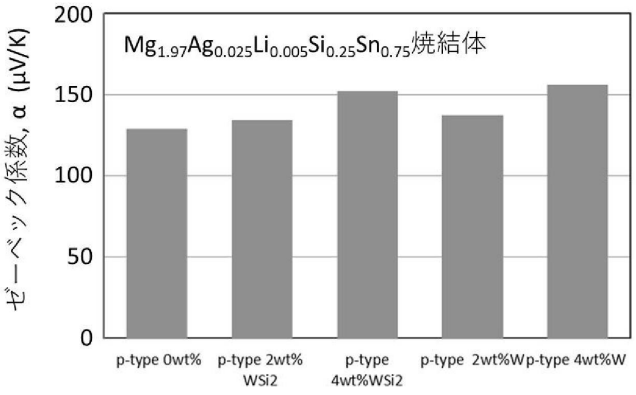
【図７】


Mg1.97Ag0.025Li0.005Si0.25Sn0.75焼結体
比抵抗, ρ (μΩm)
25
20
15
10
5
0
p-type 0wt%
p-type 2wt% WSi2
p-type 4wt%WSi2
p-type 2wt%W
p-type 4wt%W

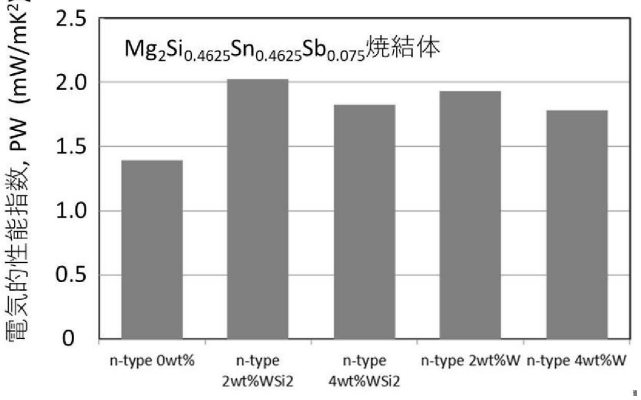
【図８】


Mg2Si0.4625Sn0.4625Sb0.075焼結体
ゼーベック係数, α (μV/K)
-250
-200
-150
-100
-50
0
n-type 0wt%
n-type 2wt%WSi2
n-type 4wt%WSi2
n-type 2wt%W
n-type 4wt%W

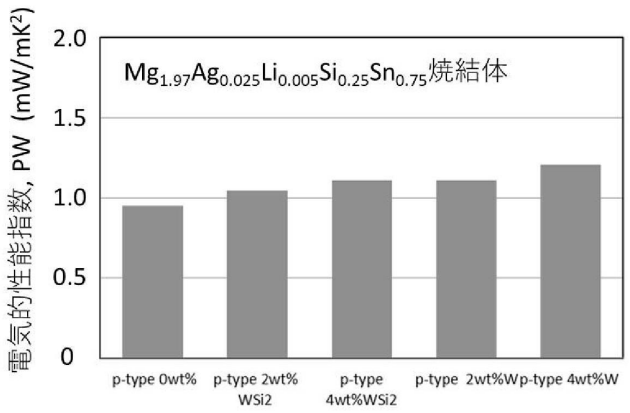
【図９】


Mg1.97Ag0.025Li0.005Si0.25Sn0.75焼結体
ゼーベック係数, α (μV/K)
200
150
100
50
0
p-type 0wt%
p-type 2wt% WSi2
p-type 4wt%WSi2
p-type 2wt%W
p-type 4wt%W

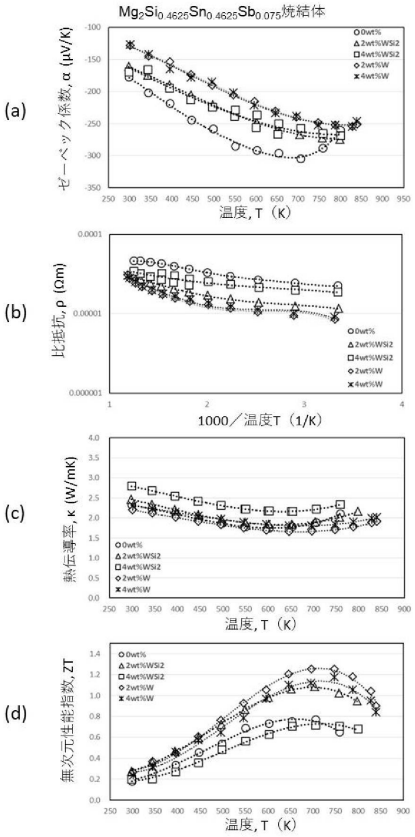
【図１０】


Mg2Si0.4625Sn0.4625Sb0.075焼結体
電気的性能指数, PW (mW/mK²)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
n-type 0wt%
n-type 2wt%WSi2
n-type 4wt%WSi2
n-type 2wt%W
n-type 4wt%W

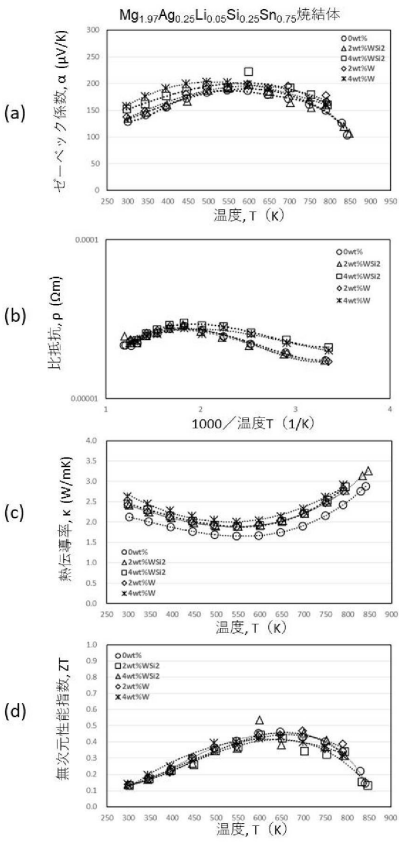
【図１１】


Mg1.97Ag0.025Li0.005Si0.25Sn0.75焼結体
電気的性能指数, PW (mW/mK²)
2.0
1.5
1.0
0.5
0
p-type 0wt%
p-type 2wt% WSi2
p-type 4wt%WSi2
p-type 2wt%W
p-type 4wt%W

【図１２】


Mg2Si0.4625Sn0.4625Sb0.075焼結体
(a)
ゼーベック係数, α (μV/K)
温度, T (K)
(b)
比抵抗, ρ (Ωm)
1000／温度T (1/K)
(c)
熱伝導率, κ (W/mK)
温度, T (K)
(d)
無次元性能指数, ZT
温度, T (K)
0wt%
2wt%WSi2
4wt%WSi2
2wt%W
4wt%W

【図１３】


Mg1.97Ag0.25Li0.05Si0.25Sn0.75焼結体
(a)
ゼーベック係数, α (μV/K)
温度, T (K)
(b)
比抵抗, ρ (Ωm)
1000／温度T (1/K)
(c)
熱伝導率, κ (W/mK)
温度, T (K)
(d)
無次元性能指数, ZT
温度, T (K)
0wt%
2wt%WSi2
4wt%WSi2
2wt%W
4wt%W