

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7442806号

(P7442806)

(45)発行日 令和6年3月5日(2024.3.5)

(24)登録日 令和6年2月26日(2024.2.26)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 N	10/851 (2023.01)	H 1 0 N	10/851
H 1 0 N	10/857 (2023.01)	H 1 0 N	10/857
H 1 0 N	10/01 (2023.01)	H 1 0 N	10/01
C 0 1 B	33/06 (2006.01)	C 0 1 B	33/06
C 2 3 C	14/14 (2006.01)	C 2 3 C	14/14

D

請求項の数 20 (全23頁)

(21)出願番号 特願2020-98363(P2020-98363)
 (22)出願日 令和2年6月5日(2020.6.5)
 (65)公開番号 特開2021-192402(P2021-192402
 A)
 (43)公開日 令和3年12月16日(2021.12.16)
 審査請求日 令和5年3月20日(2023.3.20)
 (出願人による申告)平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業「ハイスループット高性能熱電材料探索とデバイス素子の作製」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

(73)特許権者 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 後藤 真宏
 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
 (72)発明者 佐々木 道子
 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
 (72)発明者 徐 一斌
 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
 審査官 小山 満

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電変換材料、その製造方法およびそれを用いた熱電変換素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、M1(ただし、M1は、マグネシウム(Mg)および鉄(Fe)からなる群から選択される少なくとも1種の元素)、ケイ素(Si)、および、M2(ただし、M2は、スズ(Sn)およびアンチモン(Sb)からなる群から選択される少なくとも1種の元素)を含有するアモルファス母体と、

前記アモルファス母体中に位置するM1とM2とを含有する結晶粒とを含有する、熱電変換材料。

【請求項2】

前記アモルファス母体に対する前記結晶粒の体積比は、40以上80以下の範囲である、請求項1に記載の熱電変換材料。

【請求項3】

前記体積比は、50以上70以下の範囲である、請求項2に記載の熱電変換材料。

【請求項4】

前記結晶粒の平均粒径は、0.5nm以上100nm以下の範囲である、請求項1~3のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項5】

前記アモルファス母体中の前記M1、前記Siおよび前記M2は、それぞれ原子百分率(原子%)で、

53 M1 57、

10

20

3 3 S i 3 7、および、
8 M 2 1 5

を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 6】

前記 M 1 は M g であり、前記 M 2 は S n である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 7】

前記結晶粒は、 $M_1_2 M_2$ で表され、立方晶系の結晶構造、空間群 $Fm\bar{3}m$ の対称性を有する、請求項 6 に記載の熱電変換材料。

【請求項 8】

前記結晶粒は、前記選択された M 1 および M 2 とは異なる、銀 (A g)、ビスマス (B i)、ケイ素 (S i)、アンチモン (S b)、ニッケル (N i)、硫黄 (S)、および、ゲルマニウム (G e) 群から少なくとも 1 種選択される M 3 で表される元素が添加されている、請求項 7 に記載の熱電変換材料。

【請求項 9】

前記結晶粒は、 $Mg_2 Sn_{1-a} M_3 a$ で表され、a は、0.005 以上 0.05 以下の範囲を満たす、請求項 8 に記載の熱電変換材料。

【請求項 10】

基板上に位置する薄膜である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 11】

前記基板は、フレキシブル高分子基板、ガラス基板、金属基板、セラミック基板、および、半導体基板からなる群から 1 つ選択される、請求項 10 に記載の熱電変換材料。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の熱電変換材料を製造する方法であって、

$M_1_2 S i$ (ただし、M 1 は、マグネシウム (M g) および鉄 (F e) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素) で表される第 1 のターゲットと、M 2 (ただし、M 2 は、スズ (S n) およびアンチモン (S b) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素) で表される第 2 のターゲットとを用いた物理的気相成長法により、前記第 1 のターゲットによる第 1 の層と、前記第 2 のターゲットによる第 2 の層とを交互に積層し、前記第 1 の層と前記第 2 の層とが交互に積層した積層体を得ることと、

前記積層体を熱処理することと

を包含する、方法。

【請求項 13】

前記熱処理することは、前記積層体を 373 K 以上 623 K 以下の温度範囲で真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 1 の層の厚さは、5 nm 以上 15 nm 以下の範囲であり、

前記第 2 の層の厚さは、0.5 nm 以上 1.5 nm 以下の範囲である、請求項 12 または 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の層の厚さに対する前記第 2 の層の厚さの比は、0.05 以上 0.5 以下の範囲である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 1 の層の厚さに対する前記第 2 の層の厚さの比は、0.08 以上 0.15 以下の範囲である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記積層体を得ることにおいて、前記第 1 の層と前記第 2 の層とをそれぞれ 100 以上積層する、請求項 12 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

前記積層体を得ることにおいて、前記第 1 の層と前記第 2 の層とを 273 K 以上 323

10

20

30

40

50

K以下の温度範囲で積層する、請求項12～17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】

熱電変換材料を備えた熱電変換素子であって、

前記熱電変換材料は、請求項1～11のいずれかに記載の熱電変換材料である、熱電変換素子。

【請求項20】

前記熱電変換材料と交互に直列に接続される、前記熱電変換材料とは伝導型が異なる熱電変換材料をさらに備える、請求項19に記載の熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、熱電変換材料、その製造方法およびそれを用いた熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

熱電変換素子は、熱エネルギーの有効利用の観点から実用化が期待されている技術である。熱電変換素子には、バルク形態を有する熱電変換材料を用いた素子が知られているが、近年、200未満の低温排熱を熱源として活用するために、多様形状を有する熱源への設置を可能とするフレキシブルな熱電変換素子が求められており、薄膜熱電変換材料や有機材料を用いた薄膜型熱電変換素子の研究が盛んである。

【0003】

20

熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は、性能指数 ZT の関数であり、 ZT が高いほど高くなる。この性能指数 ZT は次式のように表されている。

$$ZT = S^2 /$$

ここで、 S はゼーベック係数であり、 σ は電気伝導率であり、 κ は熱伝導率である。

【0004】

バルク型、薄膜型のいずれの熱電変換素子においても、熱電変換材料が幅広く使用されるためにはその性能をさらに向上させることが求められている。上記式によれば、熱電変換材料の性能向上には、より高いゼーベック係数 S 、より高い電気伝導率 σ 、より低い熱伝導率 κ が求められる。また、熱電変換材料の性能は、同じ材料であってもバルクと薄膜とでは異なる場合がある。例えば、マグネシウムシリサイド(Mg_2Si)のバルクの室温における ZT は、約0.3であるが、薄膜のそれは、約0.0008であり、バルクと同程度とすることが求められている。このような互いに相反する係数のうちいずれかを改良した材料開発やナノ構造に着目した開発が行われているが、実用的な材料の開発にはいたっていない(例えば、特許文献1～3を参照)。

30

【0005】

特許文献1によれば、2価を取り得る元素(X)-シリコン(Si)非晶質母体中に多数の XSi_2 結晶粒を均一に析出させ、析出させた XSi_2 結晶粒のそれぞれの少なくとも一部をパーコレーションさせるのに十分であり、かつ、シリコン(Si)結晶の析出が起こる一歩手前である熱処理を施すことによって、熱電能および/またはパワーファクターを増加する技術を報告する。

40

【0006】

特許文献2によれば、非晶質シリコンからなる母材中に Mg_2Si からなる熱電材料のナノ粒子が分散されてなるナノコンポジット熱電材料を開示する。

【0007】

また、特許文献3によれば、0より大きく100nm以下の平均結晶粒径であり、配向した、第1結晶相シリサイドの結晶粒と、第2結晶相シリサイドの結晶粒とを含み、第1結晶相シリサイドの層と第2結晶相シリサイドの層とを含む多層構造を有し、積層周期が10nm以上50nm未満である熱電変換材料を開示する。ここで、第1結晶相シリサイドは、 Mn 元素、 Fe 元素、 Cr 元素からなる群から選択された遷移金属元素と、 Si 元素とで構成される、又は、 Mn 元素、 Fe 元素、 Cr 元素からなる群から選択された遷移

50

金属元素と、S i 元素と、A l 元素、G a 元素、I n 元素からなる群から選択された1又は複数の金属元素とで構成されており、第2結晶相シリサイドは、M n 元素、F e 元素、C r 元素からなる群から選択された遷移金属元素と、S i 元素と、A l 元素、G a 元素、I n 元素からなる群から選択された1又は複数の金属元素とで構成されている。

【0008】

しかしながら、いずれの材料においても実用化には至っておらず、薄膜であってもバルクと同程度の性能指数を達成する新規な熱電変換材料の開発が望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2006-45058号公報

【文献】特開2012-244001号公報

【文献】特開2017-188547号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

以上から、本発明の課題は、高い性能指数を有する熱電変換材料、その製造方法、および、それを用いた熱電変換素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明による熱電変換材料は、少なくとも、M1（ただし、M1は、マグネシウム（Mg）および鉄（Fe）からなる群から選択される少なくとも1種の元素）、ケイ素（Si）、および、M2（ただし、M2は、スズ（Sn）およびアンチモン（Sb）からなる群から選択される少なくとも1種の元素）を含有するアモルファス母体と、前記アモルファス母体中に位置するM1とM2とを含有する結晶粒とを含有し、これにより上記課題を解決する。

前記アモルファス母体に対する前記結晶粒の体積比は、40以上80以下の範囲であってもよい。

前記体積比は、50以上70以下の範囲であってもよい。

前記結晶粒の平均粒径は、0.5nm以上100nm以下の範囲であってもよい。

前記アモルファス母体中の前記M1、前記Siおよび前記M2は、それぞれ原子百分率（原子%）で、

40 M1 70、

20 Si 50、および、

1 M2 20

を満たしてもよい。

前記M1はMgであり、前記M2はSnであってもよい。

前記結晶粒は、M₁₂M₂で表され、立方晶系の結晶構造、空間群Fm₃-mの対称性を有してもよい。

前記結晶粒は、前記選択されたM1およびM2とは異なる、銀（Ag）、ビスマス（Bi）、ケイ素（Si）、アンチモン（Sb）、ニッケル（Ni）、硫黄（S）、および、ゲルマニウム（Ge）群から少なくとも1種選択されるM3で表される元素が添加されていてもよい。

前記結晶粒は、Mg₂Sn_{1-a}M_{3a}で表され、aは、0.005以上0.05以下の範囲を満たしてもよい。

基板上に位置する薄膜であってもよい。

前記基板は、フレキシブル高分子基板、ガラス基板、金属基板、セラミック基板、および、半導体基板からなる群から1つ選択されてもよい。

本発明による上記熱電変換材料を製造する方法は、M₁₂Si（ただし、M1は、マグネシウム（Mg）および鉄（Fe）からなる群から選択される少なくとも1種の元素）で

10

20

30

40

50

表される第1のターゲットと、M2（ただし、M2は、スズ（Sn）およびアンチモン（Sb）からなる群から選択される少なくとも1種の元素）で表される第2のターゲットとを用いた物理的気相成長法により、前記第1のターゲットによる第1の層と、前記第2のターゲットによる第2の層とを交互に積層し、前記第1の層と前記第2の層とが交互に積層した積層体を得ることと、前記積層体を熱処理することとを包含し、これにより上記課題を解決する。

前記熱処理することは、前記積層体を373K以上623K以下の温度範囲で真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することであってもよい。

前記第1の層の厚さは、5nm以上15nm以下の範囲であり、前記第2の層の厚さは、0.5nm以上1.5nm以下の範囲であってもよい。

10

前記第1の層の厚さに対する前記第2の層の厚さの比は、0.05以上0.5以下の範囲であってもよい。

前記第1の層の厚さに対する前記第2の層の厚さの比は、0.08以上0.15以下の範囲であってもよい。

前記積層体を得ることにおいて、前記第1の層と前記第2の層とをそれぞれ100以上積層してもよい。

前記積層体を得ることにおいて、前記第1の層と前記第2の層とを273K以上323K以下の温度範囲で積層してもよい。

本発明による熱電変換材料を備えた熱電変換素子は、前記熱電変換材料が上記熱電変換材料であり、これにより上記課題を解決する。

20

前記熱電変換材料と交互に直列に接続される、前記熱電変換材料とは伝導型が異なる熱電変換材料をさらに備えてもよい。

【発明の効果】

【0012】

本発明による熱電変換材料は、少なくとも、上記M1元素、ケイ素（Si）、および、上記M2元素を含有するアモルファス母体と、そのアモルファス母体中に位置するM1とM2とを含有する結晶粒とを含有する。このような複合体とすることにより、薄膜であってもバルク同様の高い性能指数ZTを達成できる。このような高い性能指数ZTを有する熱電変換材料は、熱電変換素子に有利であり、特に薄膜型熱電変換素子を提供できる。

【0013】

30

本発明による熱電変換材料は、上記M1₂Siで表される第1のターゲットと、上記M2で表される第2のターゲットとを用いた物理的気相成長法により、交互に積層し、第1のターゲットによる第1の層と第2のターゲットによる第2の層とが交互に積層した積層体を得ることと、積層体を熱処理することとを包含する。積層体である超格子構造を制御し、熱処理することにより、本発明の熱電変換材料が得られるため、材料設計などに有利である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明による熱電変換材料を示す模式図

【図2】本発明の熱電変換材料を製造する工程を示すフローチャート

40

【図3】本発明の熱電変換材料を製造する工程を示す模式図

【図4】本発明の熱電変換材料を製造する装置を示す模式図

【図5】本発明の熱電変換素子を示す模式図

【図6】実施例1の薄膜（基板はカプトンフィルム）の様子を示す図

【図7】比較例1の薄膜の断面のTEM像を示す図

【図8】実施例1の薄膜の断面のTEM像を示す図

【図9】実施例1の薄膜の断面の種々の倍率のTEM像を示す図

【図10】実施例1の薄膜のHADDF-STEM像およびEDXマッピングを示す図

【図11】実施例1の薄膜中の異なる4つの結晶粒の極微電子線回折像を示す図

【図12】実施例1および比較例1の薄膜のゼーベック係数の温度依存性を示す図

50

- 【図 1 3】実施例 1 および比較例 1 の薄膜の電気伝導率の温度依存性を示す図
 【図 1 4】実施例 1 および比較例 1 の薄膜のキャリア濃度の温度依存性を示す図
 【図 1 5】実施例 1 および比較例 1 の薄膜の移動度の温度依存性を示す図
 【図 1 6】実施例 1 および比較例 1 の薄膜の比熱の温度依存性を示す図
 【図 1 7】実施例 1 および比較例 1 の薄膜の熱伝導率の温度依存性を示す図
 【図 1 8】実施例 1 および比較例 1 の薄膜の性能指数 ZT の温度依存性を示す図
 【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

10

【0016】

(実施の形態 1)

実施の形態 1 では、本発明の熱電変換材料および製造方法を詳述する。

図 1 は、本発明による熱電変換材料を示す模式図である。

【0017】

本発明による熱電変換材料 100 は、M1 (ただし、M1 は、マグネシウム (Mg) および鉄 (Fe) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素である)、ケイ素 (Si)、および、M2 (ただし、M2 は、スズ (Sn) およびアンチモン (Sb) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素である) を含有するアモルファス母体 110 と、そのアモルファス母体 110 中に位置する M1 と M2 とを含有する結晶粒とを含有する。本願発明者らは、このような複合体とすることにより、薄膜であってもバルク同様の高い性能指数 ZT を達成できることを見出した。

20

【0018】

アモルファス母体 110 に対する結晶粒 120 の体積比 (結晶粒 / アモルファス母体) は、好ましくは、40 以上 80 以下の範囲を満たす。これにより、本発明の熱電変換材料は、優れた熱電性能を示し得る。さらに好ましくは、体積比は、50 以上 70 以下の範囲を満たす。これにより、本発明の熱電変換材料は、さらに優れた性能を示し得る。なおさらに好ましくは、体積比は、55 以上 65 以下の範囲を満たす。なお、体積比は、透過型電子顕微鏡等の電子顕微鏡によって材料の断面を観察した場合の、アモルファス母体 110 と結晶粒 120 との面積比から算出される。

30

【0019】

結晶粒 120 の平均粒径は、好ましくは、0.5 nm 以上 100 nm 以下の範囲である。この範囲であれば、結晶粒 120 は、結晶を構成し、熱電性能を有し得る。さらに好ましくは、結晶粒 120 の平均粒径は、10 nm 以上 30 nm 以下の範囲である。この範囲であれば、本発明の熱電変換材料は、優れた性能を示し得る。なおさらに好ましくは、結晶粒 120 の平均粒径は、15 nm 以上 25 nm 以下の範囲である。なお、結晶粒 120 の平均粒径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察された画像において無作為に選んだ結晶粒 100 点の粒径を測定し、その平均粒径とする。

【0020】

アモルファス母体 110 中の M1、Si および M2 は、それぞれ、好ましくは、原子百分率 (原子%) で、
 40 M1 70、
 20 Si 50、および、
 1 M2 20
 を満たす。これにより、結晶粒 120 が安定化し、優れた熱電性能を示し得る。

40

【0021】

アモルファス母体 110 中の M1、Si および M2 は、それぞれ、より好ましくは、原子百分率 (原子%) で、
 50 M1 60、
 30 Si 40、および、

50

5 M 2 1 5

を満たす。これにより、結晶粒 1 2 0 がさらに安定化し、優れた熱電性能を示し得る。

【 0 0 2 2 】

アモルファス母体 1 1 0 中の M 1、S i および M 2 は、それぞれ、なおさらに好ましくは、原子百分率（原子%）で、

5 3 M 1 5 7、

3 3 S i 3 7、および、

8 M 2 1 2

を満たす。これにより、結晶粒 1 2 0 がさらに安定化し、優れた熱電性能を示し得る。なお、原子百分率は、エネルギー分散型 X 線分光法による検出深さ 1 0 0 μ m 程度の元素分析によって求められる。

10

【 0 0 2 3 】

M 1 が、M g であり、M 2 が S n である場合を説明する。

この場合、アモルファス母体 1 1 0 は、M g と S i と S n とを含有し、結晶粒 1 2 0 は、M g と S n とを含有する。好ましくは、結晶粒 1 2 0 は、M g₂S n で表される化合物を含有する。M g₂S n は、立方晶系の結晶構造を有し、空間群 F m 3 - m (I n t e r n a t i o n a l T a b l e s f o r C r y s t a l l o g r a p h y の 2 2 5 番の空間群) に属する。なお、本願明細書において、「3 - 」は 3 のオーバーバーを表す。このような特定の結晶構造を有する M g₂S n は、熱電変換材料として知られており、好ましい。ノンドープの場合、本発明の熱電変換材料は、p 型として機能し得る。

20

【 0 0 2 4 】

好ましくは、M g₂S n の結晶粒 1 2 0 は、選択された M 1 および M 2 とは異なる、銀 (A g)、ビスマス (B i)、ケイ素 (S i)、アンチモン (S b)、ニッケル (N i)、硫黄 (S)、および、ゲルマニウム (G e) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素 (M 3 元素) が添加されていてもよい。これらの元素は、M g₂S n のドーパントとして知られ、電気伝導率の向上、キャリア密度の向上、n 型や p 型など伝導型の制御等に有利である。例えば、ドーパントとして A g を選択すれば、本発明の熱電変換材料の電気伝導率を向上させることができる。あるいは、ドーパントとして S b を選択すれば、本発明の熱電変換材料は全体として n 型となり得る。なお、ドーパントとして S b を選択した場合には、後述する、M 1 が M g であり、M 2 が S n および S b である場合に相当してよい。

30

【 0 0 2 5 】

添加元素を含有する結晶粒 1 2 0 は、M g₂S n_{1 - a}M 3_a で表され、M 3 は上述の添加元素であり、a は、0 . 0 0 5 以上 0 . 0 5 以下の範囲である。M 3 として 2 以上の添加元素を選択した場合には、合計量が x の範囲を満たせばよい。

【 0 0 2 6 】

M 1 が、M g であり、M 2 が S b である場合を説明する。

この場合、アモルファス母体 1 1 0 は、M g と S i と S b とを含有し、結晶粒 1 2 0 は、M g と S b とを含有する。好ましくは、結晶粒 1 2 0 は、M g₃S b₂ で表される化合物を含有する。M g₃S b₂ は、L a₂O₃ 型構造を有し、空間群 P 3 - m 1 (I n t e r n a t i o n a l T a b l e s f o r C r y s t a l l o g r a p h y の 1 6 4 番の空間群) に属する。このような特定の結晶構造を有する M g₃S b₂ は、熱電材料として知られており、好ましい。この場合、本発明の熱電変換材料は、n 型として機能し得る。

40

【 0 0 2 7 】

この場合、好ましくは、M g₃S b₂ の結晶粒 1 2 0 は、A g、B i、S i、S n、N i、S、および、G e からなる群から少なくとも 1 種選択される元素 (M 4 元素) が添加されていてもよい。これらの元素は、M g₃S b₂ のドーパントとして知られ、電気伝導率の向上、キャリア密度の向上、n 型や p 型など伝導型の制御等に有利である。例えば、ドーパントとして B i を選択すれば、本発明の熱電変換材料の電気伝導率を向上させることができる。あるいは、ドーパントとして S n を選択すれば、本発明の熱電変換材料は全

50

体としてp型となり得る。

【0028】

添加元素を含有する結晶粒120は、 $Mg_3Sb_2(1-b)M_4_2b$ で表され、M4は上述の添加元素であり、bは、0.005以上0.05以下の範囲である。M4として2以上の添加元素を選択した場合には、合計量がxの範囲を満たせばよい。

【0029】

M1が、Mgであり、M2がSnおよびSbである場合を説明する。

この場合、アモルファス母体110は、MgとSiとSnとSbとを含有し、結晶粒120は、MgとSnとSbとを含有する。好ましくは、結晶粒120は、 $Mg_2Sn_{1-x}Sb_x$ (xは、0.005 < x < 0.05) で表される化合物を含有する。Mg₂Sn_{1-x}Sb_xは、CaF₂型構造を有し、空間群Fm3-m (International Tables for Crystallographyの225番の空間群) に属する。

10

【0030】

M1が、Feであり、M2がSnである場合を説明する。

この場合、アモルファス母体110は、FeとSiとSnとを含有し、結晶粒120は、FeとSnとを含有する。結晶粒120は、FeとSnとを含有する任意の化合物であってよいが、例示的には、FeSn、FeSn₂、Fe₃Sn、Fe₃Sn₂、Fe₅Sn₃、Fe₉Sn₈、または、Fe₇Sn₅で表される金属間化合物である。

【0031】

FeSnは、CoSn型構造を有し、空間群P6/mmm (International Tables for Crystallographyの191番の空間群) に属する。FeSn₂は、CuAl₂型構造を有し、空間群I4/mcm (International Tables for Crystallographyの140番の空間群) に属する。Fe₃Snは、Mg₃Cd型構造を有し、空間群P6₃/mmc (International Tables for Crystallographyの194番の空間群) に属するものであってもよいし、Cu₃Au型構造を有し、空間群Pm3-m (International Tables for Crystallographyの221番の空間群) に属してもよい。

20

【0032】

Fe₃Sn₂は、空間群R3-mh (International Tables for Crystallographyの166番の空間群) に属する。Fe₅Sn₃は、空間群P6₃/mmc (International Tables for Crystallographyの194番の空間群) に属する。Fe₉Sn₈は、W型構造を有し、空間群Im3-m (International Tables for Crystallographyの229番の空間群) に属する。Fe₇Sn₅は、CsCl型構造を有し、空間群Pm3-m (International Tables for Crystallographyの221番の空間群) に属する。

30

【0033】

M1が、Feであり、M2がSbである場合を説明する。

この場合、アモルファス母体110は、FeとSiとSbとを含有し、結晶粒120は、FeとSbとを含有する。結晶粒120は、FeとSbとを含有する任意の化合物であってよいが、例示的には、FeSb₂、Fe₅Sb₄、FeSb₃、または、Fe_{1-y}Sb_y (yは、0 < y < 0.05) で表される金属間化合物である。

40

【0034】

FeSb₂は、CuAl₂型構造を有し、空間群I4/mcm (International Tables for Crystallographyの140番の空間群) に属する。Fe₅Sb₄は、空間群P6₃/mmc (International Tables for Crystallographyの194番の空間群) に属する。FeSb₃は、CoAs₃型構造を有し、空間群Im3- (International Tables for Crystallographyの204番の空間群) に属する。Fe

50

$1-ySby$ は、W型構造を有し、空間群 $Im\bar{3}-m$ (International Tables for Crystallographyの229番の空間群)に属する。

【0035】

$M1$ が、 Fe であり、 $M2$ が Sn および Sb である場合を説明する。

この場合、アモルファス母体110は、 Fe と Si と Sn と Sb とを含有し、結晶粒120は、 Fe と Sn と Sb とを含有する。結晶粒120は、 Fe と Sn と Sb とを含有する任意の化合物であってよいが、例示的には、 $Fe_{1.45}Sn_{0.5}Sb_{0.5}$ 、 $FeSn_{0.2}Sb_{1.8}$ 、 $FeSn_{0.9}Sb_{0.1}$ または、 $FeSn_{1.85}Sb_{0.15}$ で表される金属間化合物である。

【0036】

$Fe_{1.45}Sn_{0.5}Sb_{0.5}$ は、 $Co_{1.75}Ge$ 型構造を有し、空間群 $P6_3/mc$ (International Tables for Crystallographyの194番の空間群)に属する。 $FeSn_{0.2}Sb_{1.8}$ は、 FeS_2 型構造を有し、空間群 $Pn\bar{m}$ (International Tables for Crystallographyの58番の空間群)に属する。 $FeSn_{0.9}Sb_{0.1}$ は、 $CoSn$ 型構造を有し、空間群 $P6/mmm$ (International Tables for Crystallographyの191番の空間群)に属する。 $FeSn_{1.85}Sb_{0.15}$ は、 $CuAl_2$ 型構造を有し、空間群 $I4/mcm$ (International Tables for Crystallographyの140番の空間群)に属する。

【0037】

本発明の熱電変換材料100は、特に形態は問わず、バルク、粉末、または、薄膜の形態であってもよい。本発明の熱電変換材料100は、アモルファス母体110中に特定の結晶粒120を位置させた複合体であるため、薄膜の形態であっても、高い熱電性能を示すことができる。

【0038】

本発明の熱電変換材料100が薄膜の形態である場合、基板上に位置してよい。このような基板には、フレキシブル高分子基板、ガラス基板、金属基板、セラミック基板、および、半導体基板からなる群から選択される。

【0039】

フレキシブル高分子基板は、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリジメチルシラン等のシリコーンゴム、ポリイミド、ポリカーボネート、ポイメタクリル酸メチル(PMMA)等のアクリル樹脂などであり得る。金属基板は、アルミニウム、ステンレス、チタン、銅などの基板であってよい。このような基板の上に酸化アルミニウム等の絶縁層を有していてもよい。セラミック基板は、アルミナ(Al_2O_3)焼結体、窒化アルミニウム(AlN)焼結体、窒化ケイ素(Si_3N_4)焼結体などであり得る。半導体基板は、シリコン、炭化ケイ素(SiC)、窒化ガリウム(GaN)などであり得る。

【0040】

特に、フレキシブル高分子基板を用いた場合には、本発明の熱電変換材料100はフレキシブルなシート状となり、フレキシブル熱電変換素子を提供できる。

【0041】

次に、本発明の熱電変換材料100を製造する例示的な製造方法を説明するが、これに限らないことに留意されたい。

図2は、本発明の熱電変換材料を製造する工程を示すフローチャートである。

図3は、本発明の熱電変換材料を製造する工程を示す模式図である。

図4は、本発明の熱電変換材料を製造する装置を示す模式図である。

【0042】

本発明の熱電変換材料100(図1)は、物理的気相成長法により製造できるが、詳細には、ステップS210およびS220によって得られる。

ステップS210： $M1_2Si$ で表される第1のターゲット420(図4)と、 $M2$ で表される第2のターゲット430(図4)とを用いた物理的気相成長法により、第1のタ

10

20

30

40

50

ターゲット420によって得られる第1の層310(図3)と、第2のターゲット430によって得られる第2の層320(図3)とを交互に積層し、第1の層310と第2の層320とが交互に積層した積層体300(図3)を得る。

ステップS220:ステップS210で得られた積層体300を熱処理する。

ここで、M1およびM2の元素は、上述した通りであるため、説明を省略する。

【0043】

本発明者らは、驚くべきことに、上述の特定元素からなる積層体300を得、それを熱処理するだけで、アモルファス母体110(図1)中にM1とM2とを含有する結晶粒120が分散した本発明の熱電変換材料100が得られることを見出した。

【0044】

これは交互に積層する過程、続く熱処理過程において、積層された第1の層310のM1原子が第2の層320へ拡散し、第2の層320のM2原子の一部が第1の層310に拡散し、M1とM2とが凝集し、金属間化合物が形成され、結晶粒120となり得る。一方、M1とSiとM2とはアモルファス母体110となり得る。これにより、M1、SiおよびM2を含有するアモルファス母体110中にM1とM2とを含有する結晶粒120が分散した複合体となる。積層体300の設計を制御するだけで、本発明の熱電変換材料100が得られるため、制御が容易である。

【0045】

本発明の熱電変換材料100を製造する例示的な装置400(図4)を示す。装置400は、物理的気相成長法の中でもスパッタリング法を採用した場合の装置である。本発明の熱電変換材料100は、スパッタリング法以外にも、抵抗加熱蒸着や電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法、イオンプレーティングなども採用できるが、スパッタリング法であれば、制御が容易であるため、好ましい。

【0046】

装置400は、少なくとも、ガス導入口とガス排気口とを備える真空チャンバ410と、M₁Siで表される第1のターゲット420と、M₂で表される第2のターゲット430と、基板440を取り付ける基板ホルダーとを備え、基板440と第1のターゲット420および第2のターゲット430との間を接続する電源450とを備える。図4では、交互積層が可能のように、第1のターゲット420および第2のターゲット430上にシャッター460を備える。必要に応じて、基板ホルダーを加熱可能な加熱手段を備えてもよい。各ターゲットが基板440の直下にくるよう、基板ホルダーまたはターゲットが回転可能なように構成されてもよい。また、複数の基板を取り付け可能な基板ホルダーを用いてもよい。ターゲットはスパッタソースに取り付けられていてもよい。

【0047】

装置400の内部は、ガス排気口を介して、ロータリーポンプ(図示せず)やターボ分子ポンプ(図示せず)によって排気され、真空に維持される。装置400のガス導入口を介して、Ar等のスパッタガスが導入されるが、混合ガスとなるようにガス導入口は複数あってもよい。また、電源450は、高圧電源や高周波電源等であり得る。高圧電源の場合、装置400はDCスパッタとして機能する。高周波電源の場合、装置400はRFスパッタとして機能し、さらに装置400が磁石を備える場合には、RFマグネトロンスパッタとして機能する。

【0048】

装置400には、ターゲットまたは基板ホルダーの回転制御、スパッタガス圧、真空排気システム、基板温度、バイアス電圧、シャッターの開閉等の制御パラメータを外部制御装置で制御するようにしてもよい。これにより、全自動での製造を可能にするだけでなく、再現性に優れる。

【0049】

ステップS210において、好ましくは、第1の層310の厚さ d_{310} は、5nm以上15nm以下の範囲であり、第2の層320の厚さ d_{320} は、0.5nm以上1.5nm以下の範囲となるように、積層する。これにより、ステップS220を行うと、アモルフ

10

20

30

40

50

アス母体 1 1 0 中に結晶粒 1 2 0 が分散した、本発明の熱電変換材料 1 0 0 が得られる。

【 0 0 5 0 】

ステップ S 2 1 0 において、さらに好ましくは、第 1 の層 3 1 0 の厚さ d_{310} は、8 nm 以上 1 2 nm 以下の範囲であり、第 2 の層 3 2 0 の厚さ d_{320} は、0 . 8 nm 以上 1 . 2 nm 以下の範囲となるように、積層する。これにより、ステップ S 2 2 0 を行うと、本発明の熱電変換材料 1 0 0 の生成がさらに促進される。

【 0 0 5 1 】

ステップ S 2 1 0 において、好ましくは、第 1 の層 3 1 0 の厚さに対する第 2 の層 3 2 0 の厚さの比 (d_{320} / d_{310}) は、0 . 0 5 以上 0 . 5 以下となるように積層する。これにより、上述の体積比を満たした熱電変換材料 1 0 0 が得られる。さらに好ましくは、 d_{320} / d_{310} は、0 . 0 8 以上 0 . 1 5 以下となるように積層する。これにより、ステップ S 2 2 0 を行うと、上述の体積比を満たした熱電変換材料 1 0 0 の形成が促進される。

10

【 0 0 5 2 】

ステップ S 2 1 0 において、好ましくは、第 1 の層 3 1 0 と第 2 の層 3 2 0 とをそれぞれ 1 0 0 以上積層する。これにより、ステップ S 2 2 0 を行うと、優れた熱電性能を有する熱電変換材料 1 0 0 を提供できる。なお、上限は特に制限はないが、熱電変換材料 1 0 0 の形態に応じて適宜設定される。薄膜の熱電変換材料 1 0 0 であれば、上限は 3 0 0 以下でよい。一方、バルクの熱電変換材料 1 0 0 であれば、1 0 0 0 以上であってもよい。

【 0 0 5 3 】

ステップ S 2 1 0 において、好ましくは、2 7 3 K 以上 3 2 3 K 以下の温度範囲で積層する。これにより、M 1、M 2 および S i の望まない拡散を抑制し得る。

20

【 0 0 5 4 】

ステップ S 2 1 0 において、好ましくは、0 . 1 パスカ (P a) 以上 1 P a 以下のガス圧で積層する。この範囲であれば、積層体 3 0 0 が得られやすい。より好ましくは、0 . 2 P a 以上 0 . 6 P a 以下のガス圧で積層する。これにより、積層体 3 0 0 の形成が促進される。ここでガス圧は、好ましくは、A r (アルゴン)、H e (ヘリウム)、N e (ネオン)、K r (クリプトン) および X e (キセノン) からなる群から選択される不活性ガス (スパッタガス) の圧力である。

【 0 0 5 5 】

例えば、M 1 が M g であり、M 2 が S n である場合、第 1 のターゲットは M g ₂ S i で表されてよく、第 2 のターゲットが S n で表されてよく、いずれかのターゲットが、上述したドーパント (A g、B i、S i、S b、N i、S、および、G e) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素) を含有してもよい。これにより、ドーパントが添加された M g ₂ S n で表される結晶粒が形成される。ドーピング濃度は、上述したとおりである。

30

【 0 0 5 6 】

基板 4 4 0 は、上述したように、フレキシブル高分子基板、ガラス基板、金属基板、セラミック基板、および、半導体基板からなる群から選択される。特に、ステップ S 2 1 0 において、第 1 の層 3 1 0 および第 2 の層 3 2 0 を 1 0 0 0 層以上積層した場合には、ステップ S 2 2 0 後に基板 4 4 0 から剥離することにより、バルク状の熱電変換材料 1 0 0 が得られ、それを粉砕することにより、粉末状の熱電変換材料 1 0 0 が得られる。

40

【 0 0 5 7 】

ステップ S 2 2 0 において、好ましくは、積層体 3 0 0 を 3 7 3 K 以上 6 2 3 K 以下の温度範囲で、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する。例示的な真空度は、高真空または超高真空の範囲であればよく、 1×10^{-8} P a 以上 1×10^{-1} P a 以下の範囲であるが、 1×10^{-5} P a 以上 1×10^{-1} P a 以下の高真空であれば、通常の真空装置を使用できるため好ましい。不活性ガス雰囲気は、上述した不活性ガスを使用できる。これにより、M 1、M 2 が拡散し、M 1、M 2 および S i を含有するアモルファス母体 1 1 0 が形成し、その中に M 1 および M 2 を含有する結晶粒 1 2 0 が分散した熱電変換材料 1 0 0 が効率的に得られる。さらに好ましくは、積層体 3 0 0 を 4 2 3 K 以上 5 2 3 K 以下の温

50

度範囲で加熱する。これにより、本発明の熱電変換材料 100 の製造が促進される。

【0058】

(実施の形態 2)

実施の形態 2 では、実施の形態 1 で説明した本発明の熱電変換材料を用いた熱電変換素子について説明する。

【0059】

図 5 は、本発明の熱電変換素子を示す模式図である。

【0060】

図 5 は、本発明の熱電変換材料が薄膜形態である場合の熱電変換素子 500 を示す。本発明による熱電変換素子 500 は、少なくとも本発明の熱電変換材料を備る。ここでは、
10 分かりやすさのために、本発明の熱電変換材料が、M1 が Mg であり、M2 が Sn である場合の、Mg、Si および Sn を含有するアモルファス母体 110 中に Mg₂Sn で表される結晶粒 120 が分散した、p 型であり、薄膜熱電変換材料であるものとして説明する。

【0061】

詳細には、本発明による熱電発電素子 500 は、一对の p 型熱電変換材料 520 および n 型熱電変換材料 530、ならびに、これらのそれぞれの端部に電極 540 を含む。電極 540 により、p 型薄膜熱電変換材料 520 および n 型薄膜熱電変換材料 530 は、電気的に直列に接続される。これら、一对の p 型薄膜熱電変換材料 520 および n 型薄膜熱電変換材料 530、ならびに、電極 540 は、基板 510 上に位置する。基板 510 は、
20 上述したように、フレキシブル高分子基板、ガラス基板、金属基板、セラミック基板、および、半導体基板からなる群から選択される。基板 510 がフレキシブル高分子基板であれば、熱電変換素子 500 は、フレキシブルなシート型熱電変換素子となり得る。

【0062】

ここで、p 型薄膜熱電変換材料 520 は、M1 が Mg であり、M2 が Sn である場合の本発明の薄膜熱電変換材料である。n 型薄膜熱電変換材料 530 は、特に制限はないが、
例示的には、カーボンナノチューブ、フラーレン、Bi₂(Se, Te)₃、PbTe、SiGe、GaP、Gd₂Se₃、FeSi₂ 等が挙げられる。これらの材料は、n 型熱電変換材料として知られており、薄膜の形態をとり得る。あるいは、n 型薄膜熱電変換材料 530 として、本発明の n 型を示す薄膜熱電変換材料 (例えば、M1 が Mg であり、M2 が Sn であり、ドーパントとして Sb を含む) を用いてもよい。
30

【0063】

電極 540 は、通常の電極材料であり得るが、例示的には、Al、Ni、Cu、Pt、酸化インジウムスズ (ITO) 等である。

【0064】

電極 540 の一方が高温側、電極 540 のもう一方が低温側となるような環境に、本発明の熱電変換素子 500 を設置して、端部の電極を電気回路等に接続すると、ゼーベック効果によって電圧が発生し、電極 540 の一方、n 型薄膜熱電変換材料 530、電極 540 のもう一方、p 型薄膜熱電変換材料 520 の順で電流が流れる。詳細には、n 型熱電変換材料 530 内の電子が、高温側の電極 540 から熱エネルギーを得て、低温側の電極 540 へ移動し、そこで熱エネルギーを放出し、それに対して、p 型薄膜熱電変換材料 520
40 の正孔が高温側の電極 540 から熱エネルギーを得て、低温側の電極 540 へ移動して、そこで熱エネルギーを放出するという原理によって電流が流れる。

【0065】

本発明では、p 型薄膜熱電変換材料 520 として実施の形態 1 で説明した本発明の熱電変換材料 100 のうち、M1 が Mg であり、M2 が Sn であるものを用いるので、フレキシブルで素子の曲げにも追従する熱電変換素子 500 を実現できる。また、本発明の熱電変換材料を用いれば、とりわけ 200 以下の低温領域において高い熱電性能にも優れるため、体温および廃熱を利用したウェアラブルデバイスおよび IoT 電源としてフレキシブル熱電変換素子を提供できる。

【0066】

10

20

30

40

50

このように、本発明の熱電変換素子は、好ましくは、本発明の熱電変換材料（図5ではp型熱電変換材料）と、それとは伝導型の異なる熱電変換材料（図5ではn型熱電変換材料）とを備え、交互に直列に接続され得る。

【0067】

図5では、型の熱電変換素子を用いて説明したが、本発明の熱電変換材料は、U字型熱電変換素子（図示せず）に用いてもよい。この場合も同様に、本発明の熱電変換材料からなるn型熱電変換材料およびp型熱電変換材料が、交互に電氣的に直列に接続されて構成される。

【0068】

図5では、n型薄膜熱電変換材料530を用いて説明してきたが、n型薄膜熱電変換材料530に代えて、金属材料や別のp型薄膜熱電変換材料を用いてもよい。例えば、n型薄膜熱電変換材料530に代えて金属材料を用いる場合、金属材料は電極540と同様の材料であってよい。n型薄膜熱電変換材料530に代えてp型薄膜熱電変換材料を用いる場合、p型薄膜熱電変換材料520に用いた本発明の熱電変換材料のゼーベック係数と異なるゼーベック係数、好ましくはより小さなゼーベック係数を有する別の本発明の熱電変換材料を採用できる。このような構成であっても、上述のように熱エネルギーを電気に効率的に変えることができる。

【0069】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【実施例】

【0070】

[実施例1]

実施例1では、M1がMgであり、Mg₂Siで表されるターゲットと、M2がSnであるターゲットを用いて、スパッタリング法により積層体を得、熱処理を行い、本発明の熱電変換材料を製造した（図2のステップS210およびS220）。

【0071】

コンビナトリアル・スパッタ・コーティング・システム（COSCOS）（例えば、コンパーテック2008.3を参照）を用いた。COSCOSは、外部制御装置を備えており、基板ホルダーの回転制御、真空排気システム、スパッタガス圧、基板温度、バイアス電圧、ターゲット-基板間距離、シャッターの開閉等を自動制御した。

【0072】

COSCOSの真空チャンバには、Mg₂Siからなるターゲット（直径：50mm、厚さ：6mm、高純度化学社製）、および、Snからなるターゲット（直径：50mm、厚さ：6mm、高純度化学社製）を設置した。

【0073】

基板には熱電特性評価（アルミナ（Al₂O₃）コート）基板（サイズ：10mm×10mm×0.3mm、L I N S E I S社製）およびフレキシブル高分子基板としてポリイミドであるカプトンフィルム（登録商標）（サイズ：25mm×16mm×0.5mm）を用い、洗浄し、基板ホルダー（最大14枚設置可能）に設置した。ターゲット-基板間距離は55mmに固定した。真空チャンバにはArガス（純度99.999%以上）が接続され、水晶振動子膜厚計（QCM）により、膜厚をモニタリングした。表1に示す実験条件を外部制御装置に登録し、全自動により積層体を製造した。

【0074】

得られた積層体を、表1に示すように、真空中（真空度：1×10⁻⁴Pa）で473Kの温度で2時間熱処理した。

【0075】

このようにして得られた薄膜試料を観察した。観察結果を図6に示す。薄膜試料の断面の様子を、エネルギー分散型X線分光（EDX）を備えた透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-2100F、日本電子株式会社製）を用いて観察し、元素分析を行った。結果を図

10

20

30

40

50

8 ~ 図 1 1 および表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

薄膜試料の熱電特性を一体型熱電性能評価装置（L I N S E I S 社）により測定した。
結果を図 1 2 ~ 図 1 8 および表 3 に示す。

【 0 0 7 7 】

[比較例 1]

比較例 1 では、表 1 に示すように、熱処理を行わない以外は、実施例 1 と同様であった。
実施例 1 と同様に、断面の様子を観察し、熱電特性を測定した。結果を図 7、図 1 2 ~
図 1 8、表 2 および表 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例	第1のターゲット		第2のターゲット		基板	第1/第2の層の厚さ		Arガス圧 (Torr)	試料-ターゲット間距離 (mm)	基板温度 (°C)	周期 (nm)	全体の厚さ D(nm)	アニール温度 (K)	アニール時間 (min)	アニール雰囲気
	種類	出力(W)	種類	出力(W)		(nm)	(nm/1nm)								
実施例1	Mg ₂ Si	60	Sn	100	Al ₂ O ₃ ,ポリイミド膜	10nm/1nm	10nm/1nm	0.4	190	RT	11.0	1500	473	180	真空
比較例1	Mg ₂ Si	60	Sn	100	Al ₂ O ₃	10nm/1nm	10nm/1nm	0.4	190	RT	11.0	1500	-	-	-

表1: 実施例1および比較例1の試料の製造条件(M1=Mg, M2=Sn)

10

20

30

40

【0079】

以上の結果をまとめて説明する。

図6は、実施例1の薄膜（基板はカプトンフィルム）の様子を示す図である。

【0080】

図6に示されるように、実施例1で得られた薄膜は、折り曲げても剥離せず、フレキシビリティに優れていることが分かった。

【0081】

図7は、比較例1の薄膜の断面のTEM像を示す図である。

図8は、実施例1の薄膜の断面のTEM像を示す図である。

50

【 0 0 8 2 】

図 7 に示されるように、熱処理をしていない比較例 1 の薄膜は、積層による層状の様態を示し、積層体（超格子）であることが分かる。比較例 1 の薄膜は、図 2 のステップ S 2 1 0 後の積層体 3 0 0（図 3）に相当し得る。一方、図 8 に示されるように、熱処理をした実施例 1 の薄膜は、層状の様態を示さず、均一であった。このことから、積層体への熱処理により構造変化が生じていることが分かった。

【 0 0 8 3 】

図 9 は、実施例 1 の薄膜の断面の種々の倍率の T E M 像を示す図である。

【 0 0 8 4 】

図 9（A）および（B）によれば、熱処理後の実施例 1 の薄膜は、全体に均一な構造を示す。図 9（C）によれば、縞状を示す部分が分散して示される。図 9（D）は、図 9（C）の縞状の部分を拡大して示す。縞状の部分は結晶粒であり、結晶粒 1 0 0 点の粒径の平均粒径は、2 0 n m であった。このことから、実施例 1 の薄膜は、熱処理によって、アモルファス母体と、そこに分散した結晶粒とを含有した複合体であることが分かった。

10

【 0 0 8 5 】

図 1 0 は、実施例 1 の薄膜の H A D D F - S T E M 像および E D X マッピングを示す図である。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 の薄膜の断面のアモルファス母体 1 0 0 n m にわたって、M g、S i および S n の各元素をカウントした。図 1 0 ではグレースケールで示すが、明るく示される部分に M g、S i および S n の各元素が存在することを示す。このことから、実施例 1 の薄膜中のアモルファス母体は、M g、S i および S n を含有することが分かった。

20

【 0 0 8 7 】

表 2 に示すように、1 0 0 n m の抽出方向にわたって、M g、S i および S n の元素が検出され、それぞれの平均原子パーセントは、5 5 原子%（M g）、3 5 原子%（S i）および 1 0 原子%（S n）であった。すなわち、アモルファス母体中の M g、S i および S n は、それぞれ、原子%で、

5 0 M g 6 0、
3 0 S i 4 0、および、
5 S n 1 5

30

を満たすことを確認した。

【 0 0 8 8 】

図 1 1 は、実施例 1 の薄膜中の異なる 4 つの結晶粒の極微電子線回折像を示す図である。

【 0 0 8 9 】

立方晶（空間群 F m 3 - m）である M g₂S n の P D F # 0 0 - 0 0 7 - 0 2 4 7（P D F カード）を用いて、電子線入射方向 [- 5 - 6 - 9] と [1 1 2] との場合の d 値および面角度を算出した。

【 0 0 9 0 】

p o i n t 1 - 1 は、電子線入射方向 [- 5 - 6 - 9] で入射した場合の電子線回折像であり、図中のスポット 1 ~ 3 について d 値および面角度を求めたところ、P D F カードから算出される値と良好に一致した。

40

【 0 0 9 1 】

p o i n t 1 - 2 ~ 1 - 4 は、電子線入射方向 [1 1 2] で入射した場合の電子線回折像であり、各図中のスポット 1 ~ 3 について d 値および面角度を求めたところ、P D F カードから算出される値と良好に一致した。

【 0 0 9 2 】

このことから、実施例 1 の薄膜中の結晶粒は、M g₂S n で表され、立方晶系の結晶構造を有し、空間群 F m 3 - m の対称性を有することが分かった。

【 0 0 9 3 】

図 9 等の実施例 1 の薄膜の断面の T E M 像から算出した結晶粒の含有量（体積比）を求

50

めた。結晶粒の体積比は、アモルファス母体の面積に対する結晶粒の面積から算出した。表 2 に示すように、結晶粒の含有量（体積比）は、60 と算出され、50 以上 70 以下の範囲を満たすことを確認した。

【0094】

【表 2】

実施例	Mg ₂ Sn 粒径	Mg ₂ Sn の含有量	アモルファス母体中の各元素 の原子パーセント		
	(nm)	(体積比)	Mg(原子%)	Si(原子%)	Sn(原子%)
実施例 1	20	60	55	35	10

10

表 2: 実施例 1 の試料の特徴の一覧

【0095】

図 1 2 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜のゼーベック係数の温度依存性を示す図である。

20

図 1 3 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜の電気伝導率の温度依存性を示す図である。

図 1 4 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜のキャリア濃度の温度依存性を示す図である。

図 1 5 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜の移動度の温度依存性を示す図である。

【0096】

図 1 2 によれば、驚くべきことに、実施例 1 の薄膜のゼーベック係数は、正の値を有し、比較例 1 のそれに比べて、顕著に増大した。図 1 3 によれば、実施例 1 の薄膜の電気伝導率は、比較例 1 のそれに比べて、低下した。図 1 4 によれば、実施例 1 の薄膜のキャリア濃度は、比較例 1 のそれに比べて、低下した。図 1 5 によれば、実施例 1 の薄膜の移動度は、室温近傍では増大したものの、温度の上昇に伴い低下する傾向を示した。実施例 1 の薄膜のゼーベック係数の増大は、熱処理により、Mg₂Sn の結晶粒の生成と、キャリア濃度の低下とによるものと考えられる。

30

【0097】

以上より、本発明の Mg、Si および Sn を含有するアモルファス母体と、その中に分散して位置する Mg₂Sn 結晶粒とを含有する複合体は、p 型熱電変換材料として機能することが分かった。周知の熱電変換材料である Mg₂Si 系バルクでは、温度の上昇にともない、ゼーベック係数は増加し、電気伝導率が低下することが知られているが、本発明の熱電変換材料は、ゼーベック係数も電気伝導率も、温度の上昇にともない増加しており、周知の熱電変換材料とは機構が異なることを示唆する。

【0098】

図 1 6 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜の比熱の温度依存性を示す図である。

40

図 1 7 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜の熱伝導率の温度依存性を示す図である。

図 1 8 は、実施例 1 および比較例 1 の薄膜の性能指数 ZT の温度依存性を示す図である。

【0099】

図 1 6 によれば、実施例 1 の薄膜の比熱は、比較例 1 のそれに比べて、低下した。これは、結晶粒の生成や膜組成の違いによる。図 1 7 によれば、実施例 1 の薄膜の熱伝導率は、比較例 1 のそれに比べて、増大した。これは、フォノンが支配的に寄与したためと考える。しかしながら、実施例 1 の薄膜の熱伝導率は、比較例 1 のそれよりも増大したものの、Mg₂Si 系に比べて、極めて低いことが分かった。これは、本発明の熱電変換材料が、アモルファス母体と結晶粒との共存の効果による考えられる。

【0100】

50

図18によれば、実施例1の薄膜のZTは、比較例1のそれよりも顕著に大きくなっており、323Kにおいて0.022であった。この値は、薄膜の中でもっとも大きな値であり、驚くべきことに、Mg₂Si系のバルクの値と同等であった。これらの結果をまとめて表3に示す。

【0101】

【表3】

実施例／比較例	電気伝導率	ゼーベック係数	熱伝導率	性能指数ZT	伝導型
	(S/m)	(μVK^{-1})	(WmK)		
実施例1	2226	178	1.04	0.022	p
比較例1	6683	56	0.77	0.008	p
Mg ₂ Si(バルク)	-	-	-	*1 0.032	n
Mg ₂ Si(薄膜)	-	-	-	*2 7.6×10^{-4}	n
Mg ₂ Si _{0.96} Sb _{0.04} (薄膜)	-	-	-	*3 0.012	p

10

表3: 実施例1および比較例1の試料ならびにその他の熱電材料の特性の一覧(@323K)

*1: E. N. Nikitinら, Sov. Phys. Solid State 3 (1962) 2648-2652.

*2: 熱伝導率評価がないため、3W/mKとして算出された。

*3: 面外方向の熱伝導率測定値から算出された。

20

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明の熱電変換材料は薄膜であっても高い性能指数ZTを有するため、特に、ウェアラブルデバイスやIoT電源としてフレキシブル熱電変換素子を提供できる。

【符号の説明】

【0103】

- 100 熱電変換熱材料
- 110 アモルファス母体
- 120 結晶粒
- 300 積層体
- 310 第1の層
- 320 第2の層
- 400 装置
- 410 真空チャンバ
- 420 第1のターゲット
- 430 第2のターゲット
- 440、510 基板
- 450 電源
- 460 シャッター
- 500 熱電変換素子
- 520 p型薄膜熱電変換材料
- 530 n型薄膜熱電変換材料
- 540 電極

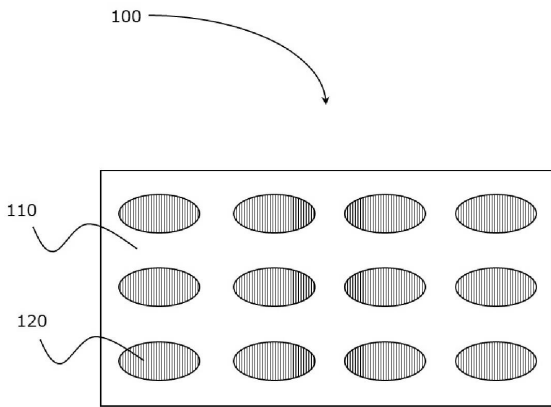
30

40

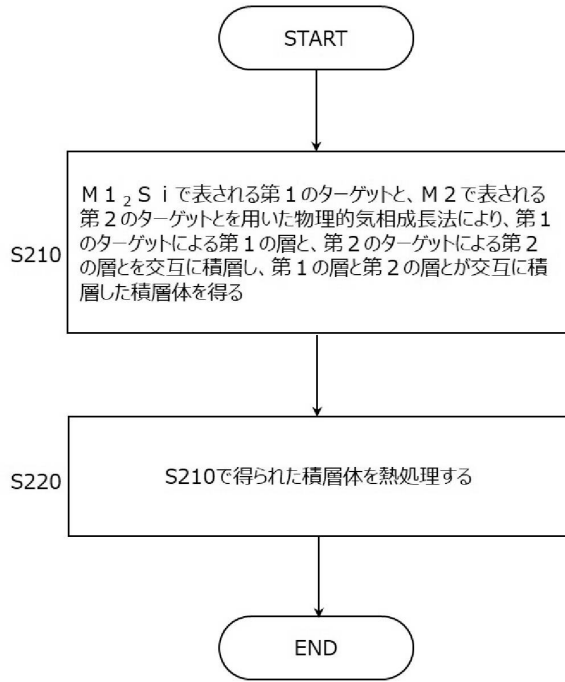
50

【図面】

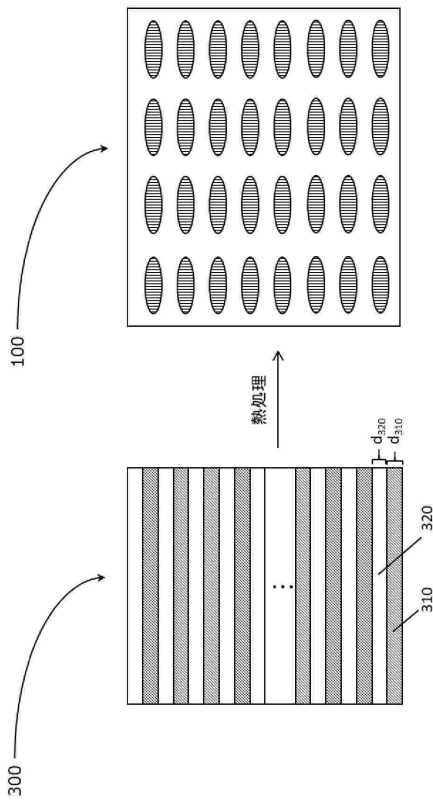
【図 1】



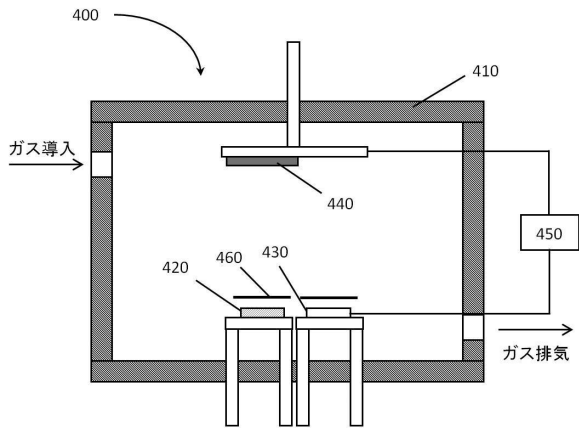
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

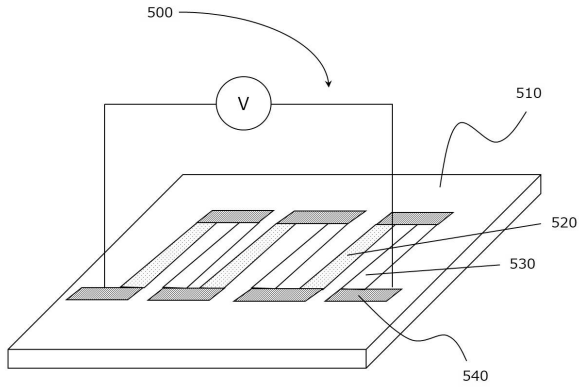
20

30

40

50

【図 5】

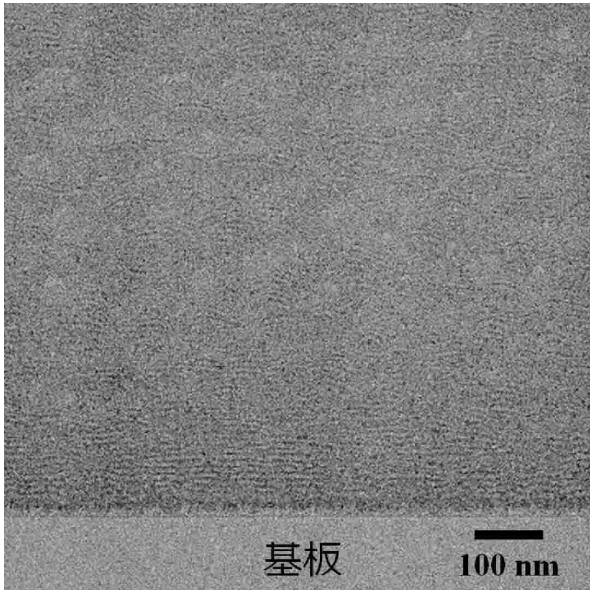


【図 6】

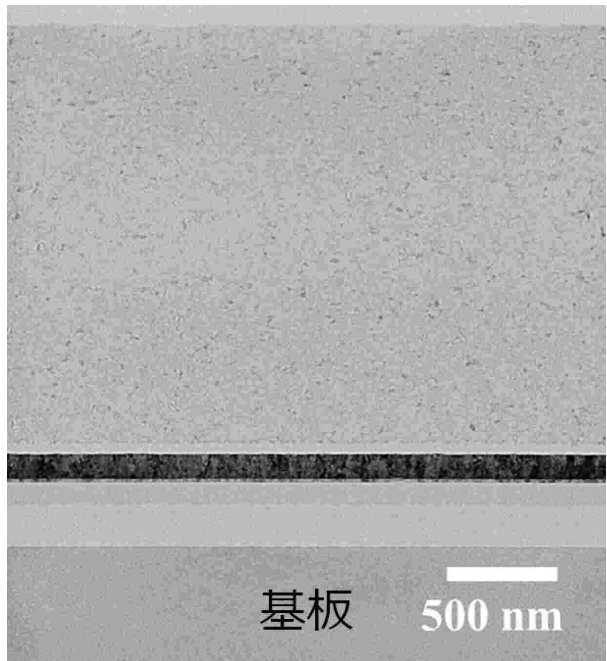


10

【図 7】



【図 8】



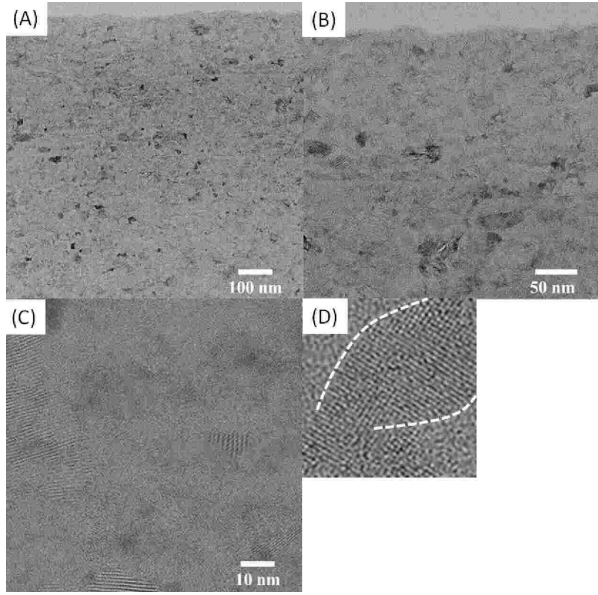
20

30

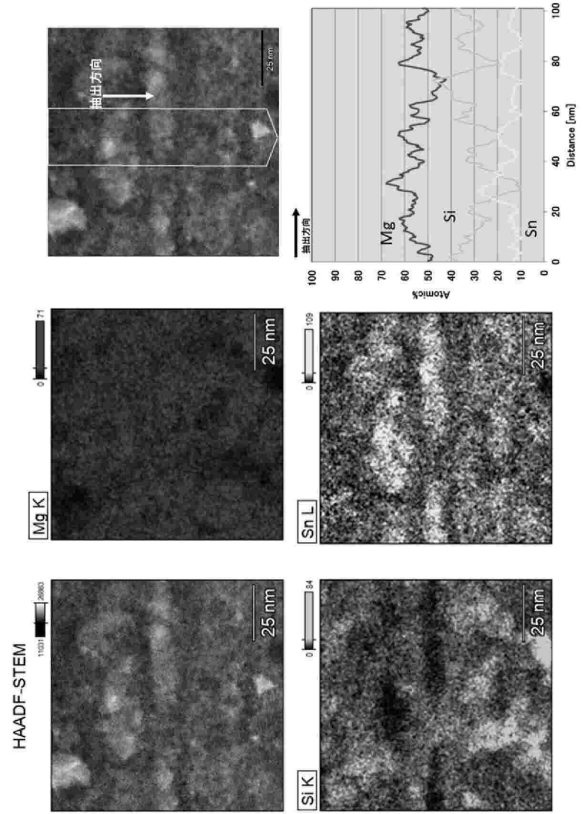
40

50

【 9 】



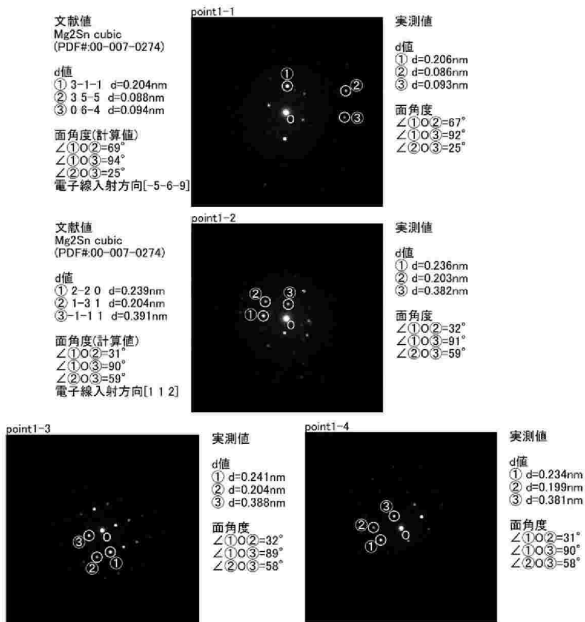
【 1 0 】



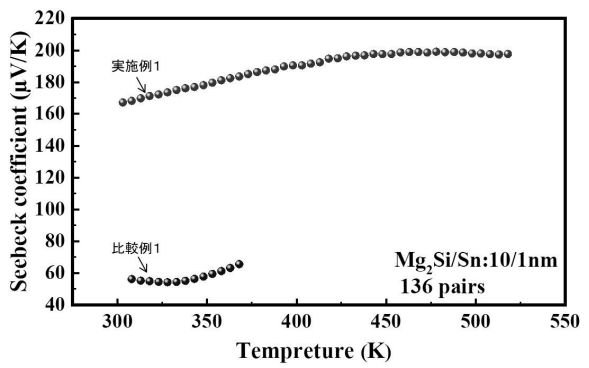
10

20

【 1 1 】



【 1 2 】

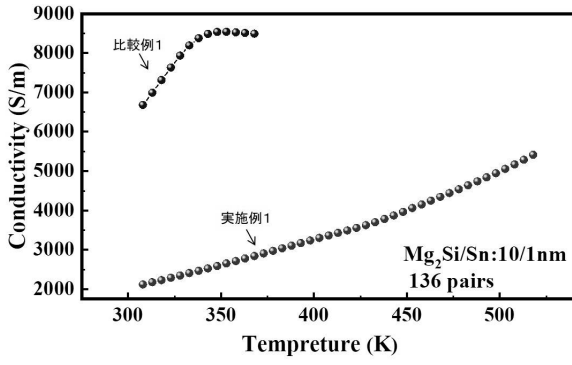


30

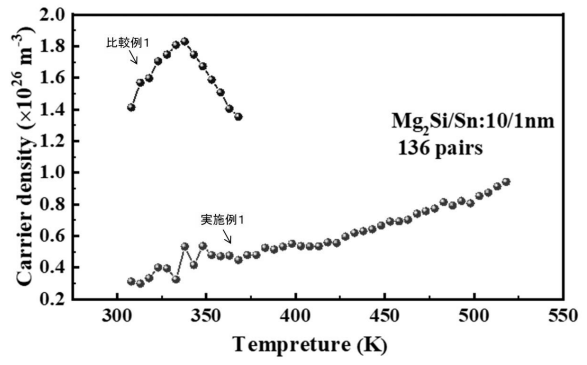
40

50

【 図 1 3 】

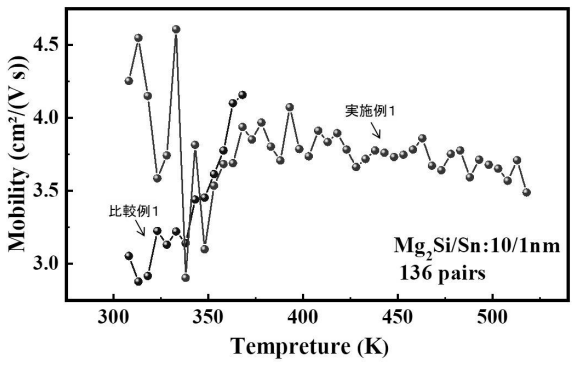


【 図 1 4 】

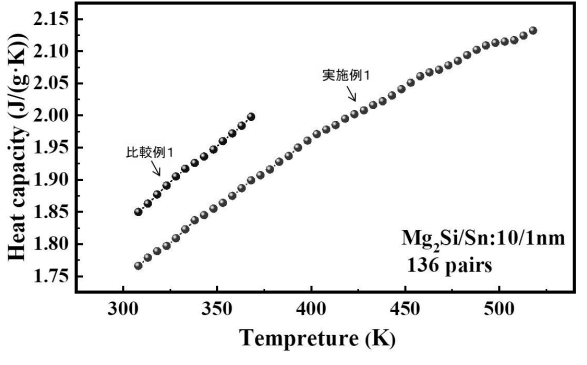


10

【 図 1 5 】

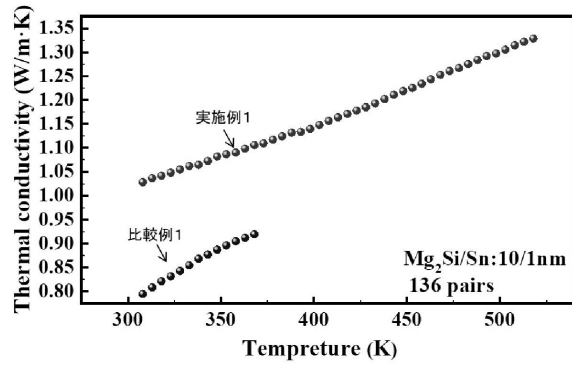


【 図 1 6 】

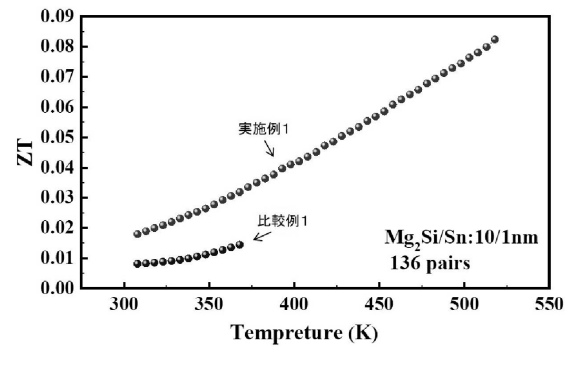


20

【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 3 4 6 3 7 2 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 5 2 9 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 0 9 8 4 6 1 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 4 4 0 0 1 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 4 2 5 6 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 3 9 3 2 0 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 1 0 N 1 0 / 8 5 1
H 1 0 N 1 0 / 8 5 7
H 1 0 N 1 0 / 0 1
C 0 1 B 3 3 / 0 6
C 2 3 C 1 4 / 1 4