

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6121653号  
(P6121653)

(45) 発行日 平成29年4月26日 (2017. 4. 26)

(24) 登録日 平成29年4月7日 (2017. 4. 7)

(51) Int. Cl.

H 0 1 L 35/34 (2006.01)

F I

H 0 1 L 35/34

請求項の数 8 外国語出願 (全 15 頁)

|              |                               |           |                       |
|--------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2012-119291 (P2012-119291)  | (73) 特許権者 | 507342261             |
| (22) 出願日     | 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)      |           | トヨタ モーター エンジニアリング ア   |
| (65) 公開番号    | 特開2012-248845 (P2012-248845A) |           | ンド マニュファクチャリング ノース    |
| (43) 公開日     | 平成24年12月13日 (2012. 12. 13)    |           | アメリカ, インコーポレイティド      |
| 審査請求日        | 平成27年4月14日 (2015. 4. 14)      |           | アメリカ合衆国, ケンタッキー 4101  |
| (31) 優先権主張番号 | 13/117, 286                   |           | 8, アーランガー, アトランティック ア |
| (32) 優先日     | 平成23年5月27日 (2011. 5. 27)      |           | ベニュー 25               |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100099759             |
|              |                               |           | 弁理士 青木 篤              |
|              |                               | (74) 代理人  | 100077517             |
|              |                               |           | 弁理士 石田 敬              |
|              |                               | (74) 代理人  | 100087413             |
|              |                               |           | 弁理士 古賀 哲次             |
|              |                               | (74) 代理人  | 100146466             |
|              |                               |           | 弁理士 高橋 正俊             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の結晶粒及び粒界を有する熱電材料の製造方法であって、  
 熱電材料用に調査される材料組成を決定すること、  
 現状の製造技術を用いてその材料組成に得られるマトリックス粒度及びマトリックス粒  
 界障壁高さの値の範囲を決定すること、  
 粒度及び粒界障壁高さの得られる値の範囲の関数として、その材料組成の複数のジーベ  
 ック係数、電気抵抗値及び熱伝導値を計算すること、  
 計算したジーベック係数、計算した電気抵抗値及び計算した熱伝導値の関数として、そ  
 の材料組成の性能指数値の範囲を計算すること、  
 粒度及び粒界障壁高さの値の決定された範囲の関数として、その材料組成の性能指数値  
 の範囲を決定すること、  
 調査された材料組成を有する粉末を提供すること、ここでこの粉末は、性能指数の決定  
 された範囲内にある性能指数を与える粒度以下の平均直径を有する、  
 粉末を固め、性能指数値の決定された範囲内の性能指数を与える粒度、粒界障壁高さ及  
 び決定された材料組成を有する熱電材料を製造することを含み、製造される熱電材料の粒  
 界障壁高さが、熱電材料のドーブにより得られる方法。

【請求項 2】

材料組成がマトリックス熱電材料組成である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

材料組成がナノ複合熱電材料組成である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

マトリックス粒度の値が 5 ~ 100 ナノメートルである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

粒界障壁高さの値が 10 ~ 300 meV である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

製造された熱電材料のマトリックス粒度が、マトリックス粒度にほぼ等しい平均直径を有する複数のナノ粒子を固めることにより得られる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

製造された熱電材料の粒界障壁高さが、熱電材料の製造に用いられる複数のナノ粒子の表面を変えることにより得られる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

複数のナノ粒子の表面を変えることが、複数のナノ粒子の表面にコーティングを適用することを含む、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電特性を有する材料、及び熱電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

熱電デバイスは、熱勾配から電気エネルギーを得るため（例えば、ゼーベック効果を用いる熱電発生器）又は電気エネルギーから熱勾配を発生させるため（例えば、ペルチェ効果を用いる熱電冷蔵庫）用いられる。以下の記載はゼーベック効果に関するものであるが、この概念はペルチェ効果の適用にも用いられる。

【0003】

典型的な熱電デバイスは多くのユニカップル（これは典型的には、1 対の導電性 P 型及び N 型半導体である）より構成されている。このユニカップルは電氣的に接続され、熱的に並列となっている。理論的には、電気エネルギーへの熱エネルギーの変換の最大効率は下式で示される。

【数 1】

$$\zeta_{\max} = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{ave}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{ave}}} + T_C/T_H}$$

上式中、 $T_{\text{ave}} = (T_H + T_C) / 2$  であり、高温（ $T_H$ ）末端と低温（ $T_C$ ）末端を有する熱勾配の平均温度であり、 $Z$  は  $Z = S^2 / \kappa$  と規定される性能指数である。この性能指数  $Z$  は材料の巨視的な移送パラメータ、すなわちゼーベック係数（ $S$ ）、電導率（ $\sigma$ ）、及び熱伝導率（ $\kappa$ ）に依存している。大きな性能指数は大きなゼーベック係数、高い電導率、及び低い熱伝導率を有する熱電材料により提供される。

【0004】

ゼーベック係数は、ゼーベック効果を示す回路の熱及び冷接点の間の温度差に対する開回路電圧の比、又は  $S = V / (T_H - T_C)$  と規定される。 $Z$  は温度によって変化するため、無次元性能指数は  $ZT$  と規定される。

【0005】

1950 年代の終わりに、最良の熱電材料はテルル化ビスマスとアンチモンの合金であることが見出され、これは室温において約 1 の  $ZT$  を与える。熱電分野の研究者は過去 40 年間性能指数を向上させることを試みてきたが満足な成功は得られなかった。 $ZT$  を高めることは困難である。それは 3 つのパラメータ  $S$ 、 $\sigma$ 、及び  $\kappa$  はすべて遊離キャリア濃度に関

10

20

30

40

50

連しており、通常独立ではないからである。例えば、ドーピングは半導体の電導性を高めるが、そのゼーベック係数を低下させ、熱伝導性を高める。合金化によって格子熱伝導性を低下させる試みも散乱メカニズムによって電導性を低下させる。

#### 【 0 0 0 6 】

M I T の Dresselhaus 及び共同研究者らは、熱電材料のナノワイヤ内のフォノン及び電子の量子閉じ込めを理論的に示した。特に 1 - D ナノワイヤは、ナノワイヤの直径が 5 ~ 1 0 n m の範囲にあるときに約 2 ~ 5 の Z T に達することができる。いくつかの構造が調査され、例えば Heremans, J.P. ら、"Thermoelectric Power of Bismuth Nanocomposites"; Phys. Rev. Lett; 2002, 88, 216801; Venkatasubramanian, R. ら、"Thin-film thermoelectric devices with high room temperature figures of merit"; Nature; 2001, 413, 597-602; Harman, T.C. ら、"Thermoelectric quantum dot superlattices with high ZT"; Electron, Mater.; 2000, 29, L1-L4; Rabin, O. ら、"Anomalous high thermoelectric figure of merit in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> nanowires by carrier pocket alignment"; APL; 2001, 79, 81-83; 及び Dresselhaus, M.S. ら、"Low-dimensional thermoelectric materials"; P S S; 1999, 41, 679-682 に記載されている。しかしながら、これらの方法は大スケール、低コストで熱電デバイスを製造するには簡単な方法ではない。従来の半導体デバイス加工法は塊サンプルの製造には適しておらず、また高価でもある。

#### 【 0 0 0 7 】

自動車において、燃料から生ずるエネルギーの約 7 0 パーセントが熱として廃棄されている。燃料燃焼によって提供されるエネルギーのほんのわずかなのみが用いられ、多量の熱エネルギーが捨てられている。エネルギー危機が高まっているため、排気熱エネルギーを回収することは自動車産業において大きな課題である。電気エネルギーへの熱エネルギーの熱電変換は、廃棄される熱から電気エネルギーを得るための有効な方法である。しかしながら、直接熱電変換 ( D T E C ) 法には現在 2 つの主要な課題、すなわち変換効率が低いこと及び出力密度が低いこと、がある。従って、熱電変換効率の高い材料及び装置が必要とされている。

#### 【 0 0 0 8 】

熱電変換効率の高い材料に対する要求に応えるため、Zhang らは 2 種以上の成分を含み、その少なくとも 1 種は熱電材料である熱電材料を研究した ( 米国特許第 7,309,830 号 ) 。しかしながら、この熱電材料は広範囲の組成を有し、高い Z T 値を示しても示さなくてもよく、Banerjee らはナノ複合熱電材料の最適な組成範囲を決定する方法を開発した ( 米国特許第 7,734,428 号 ) 。

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 9 】

上記に加え、粒度及び粒界特性のような他のファクターが熱電材料の特性に影響を与えると仮定された。しかしながら、高い Z T を与える熱電材料を与えるそのようなファクターの最適な範囲を決定する方法はいまだ開発されていない。従って、熱電材料が高い Z T を示す最適な結晶粒関連特性の範囲を計算するもしくは決定する方法が望まれている。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 1 0 】

複数の結晶粒及び粒界を有する熱電材料の製造方法が提供される。この方法は、熱電材料用に調査される材料組成を決定すること、次いで現状の製造技術を用いてその材料組成に得られる粒度及び / 又は粒界障壁高さの値の範囲を決定することを含む。その後、粒度及び / 又は粒界障壁高さの値の範囲の関数として、その材料組成の複数のゼーベック係数を計算する。さらに、粒度及び / 又は粒界障壁高さの値の範囲の関数として、その材料組成の複数の電気抵抗値及び複数の熱伝導値を計算する。

#### 【 0 0 1 1 】

そのような複数の値を決定したならば、計算したゼーベック係数、計算した電気抵抗値及び計算した熱伝導値の関数として、その材料組成の性能指数値の範囲を決定 / 計算する

10

20

30

40

50

。性能指数値の範囲に基づき、その材料組成の一般最大範囲を決定し、性能指数値の最大範囲に相当する平均粒度及び粒界障壁高さ及び決定した材料組成を有する熱電材料を製造する。

【 0 0 1 2 】

熱電材料の材料組成は塊熱電材料組成であってよく、又はナノ複合熱電材料組成であってよい。粒度の範囲は5～100nmであり、粒界障壁高さは10～300ミリエレクトロンボルトである。さらに、製造された熱電変換材料の粒度は、通常粒度以下である平均直径を有する複数のナノ粒子を固めることにより得られ、粒界障壁高さは熱電材料をドーピングし、熱電材料の製造に用いられる複数のナノ粒子の表面を変えることにより得られる。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 0 1 3 】

【図1a】従来の熱電材料の結晶粒構造の略図である。

【図1b】本発明の態様に係る異なる粒界を有する熱電材料の略図である。

【図1c】従来のナノ複合熱電材料の略図である。

【図1d】本発明の態様に係る改質された粒界を有するナノ複合熱電材料の略図である。

【 0 0 1 4 】

【図2】無次元電子エネルギーの関数としての計算された電子平均自由行程、電子波長、及びキャリア占有率を示すグラフである。

【 0 0 1 5 】

【図3】本発明の態様に係る粒界障壁高さの処理用のモデルの略図である。

20

【 0 0 1 6 】

【図4】電導性に対する粒界特性の効果を示すグラフである。

【 0 0 1 7 】

【図5】格子（ $K_1$ ）及び電子（ $K_e$ ）熱伝導性に対する粒度の効果を示すグラフである。

【 0 0 1 8 】

【図6】総熱伝導性に対する粒界特性の効果を示すグラフである。

【 0 0 1 9 】

【図7】ジーベック係数に対する粒界特性の効果を示すグラフである。

【 0 0 2 0 】

30

【図8】電子エネルギーの関数としての計算した標準化ジーベック係数を示すグラフである。

【 0 0 2 1 】

【図9】無次元性能指数（ $ZT$ ）に対する粒界特性の効果を示すグラフである。

【 0 0 2 2 】

【図10】粒界障壁高さの関数としての塊（Bulk）及びナノ複合（NC）熱電材料のジーベック係数を示すグラフである。

【 0 0 2 3 】

【図11】粒界障壁高さの関数としての塊（Bulk）及びナノ複合（NC）熱電材料の電導性及び熱伝導性を示すグラフである。

40

【 0 0 2 4 】

【図12】粒界障壁高さの関数としての $ZT$ を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

本発明は、熱電材料系の高い性能指数を示す最適な組成範囲を決定する方法である。この方法は熱電材料の製造及び実験計画の効率を向上させる有用性を有する。

【 0 0 2 6 】

熱電材料系の組成の最適な範囲を決定する方法は、どの材料系を考慮し、及び／又はどの範囲の組成を詳細に検討するかを決定するために様々なファクター、パラメータ等を考慮する。無次元の高性能指数を示す熱電材料は、高い電圧発生のために高いジーベック係

50

数（ $S$ ）、オームの損失を最小にするために低い電気抵抗（ ）及び熱伝導性を最小にするために低い熱伝導性（ ）を有することが必要である。

【 0 0 2 7 】

$ZT$ 、 $S$ 、及び の関係を下式

$$ZT = S^2 T / \quad (式 1)$$

及び / 又は

【 数 2 】

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho(k_{el} + k_{ph})}$$

式 2

10

（上式中、 $k_{el}$  及び  $k_{ph}$  は熱伝導性 に寄与する電子及びフォノンである）

【 0 0 2 8 】

典型的には、 $S$ 、 $k_{el}$ 、及び  $k_{ph}$  は、電気抵抗性を増加させるジーベック係数の増加と相互依存しており、一方電気抵抗性の低下は熱伝導性を高める。高い性能指数値を得るための少なくとも 1 つの方法が、熱電材料のナノ粒子を挿入して調べられた（米国特許第 7,309,830 号）。この方法を用いる材料では、ナノ粒子によってフォノンが散乱し、それにより格子熱伝導性が低下し、電気抵抗性及びジーベック係数は変化しなかった。

20

【 0 0 2 9 】

原子置換としても知られる元素置換は 1 オングストロームのオーダーにおいて欠陥を有する。従って合金化は中及び長波長フォノンよりも効率的に短波長フォノンの散乱を起こす。従って、中及び長波長フォノンは合金及び出発材料中に存在しない他の元素でドーピングされた熱電材料の熱伝導性を支配する。あるいは、フォノン波長のサイズ範囲のナノ粒子のような追加物の挿入は中及び / 又は長波長フォノンに影響を及ぼす他の散乱メカニズムを引き起こし、そのような材料を合金以下の熱伝導性に低下させる。しかしながら、組成、サイズ及びサイズ分布に関してどのようなナノ粒子及びナノ粒子を加えるどのようなマトリックスを予想するかは困難である。成功する熱電材料系を予想することが困難なことに、これを行う方法が Banerjee らによって開発された（米国特許第 7,734,428 号）

30

【 0 0 3 0 】

この方法の実施態様は、熱電材料用に調査される材料組成を決定すること、及び現状の製造技術を用いてその材料組成に得られる結晶粒関連特性の値の範囲を決定することを含む。材料組成及び結晶粒関連特性の値の範囲を決定したならば、値の範囲の関数として、その材料組成の複数のジーベック係数を計算する。さらに、結晶粒関連特性の値の範囲の関数として、その材料組成の複数の電気抵抗値及び複数の熱伝導値を計算する。

【 0 0 3 1 】

複数のジーベック係数、電気抵抗値、及び熱伝導値を決定したならば、これらの関数として、性能指数値の範囲を計算し、性能指数値の最大範囲を決定し、その値は結晶粒関連特性の値の範囲の関数である。もちろん、性能指数の最大範囲を決定したならば、性能指数の最大範囲に相当する結晶粒関連特性及び決定された材料組成を有する熱電材料が製造される。

40

【 0 0 3 2 】

別の方法では、この方法で複数の材料組成を調べ、所望の  $ZT$  を有する 1 つの材料組成又は限られた範囲の組成を製造する。

【 0 0 3 3 】

結晶粒関連特性は、当業者に公知のあらゆる結晶粒に関連する特性を含み、例えば粒度、粒界障壁高さ等を含む。本発明において、「粒度」とは当業者に周知の方法により得られる熱電材料中の結晶粒の平均直径と規定される。例えば、粒度は、材料の断面からの複

50

数の結晶粒直径の統計的平均と所定の結晶粒の少なくとも2つの直交する測定値を平均することにより得られる1つの結晶粒直径とから決定される。

#### 【0034】

本発明において、「粒界障壁高さ」とは、そのポテンシャルよりも低いエネルギーを有する電子を散乱し、そのポテンシャルよりも高いエネルギーを有する電子を通過可能にする粒界のエネルギーと規定される。

#### 【0035】

調査される材料組成は塊熱電材料組成であるか、又はナノ複合熱電材料組成である。「塊熱電材料」とは、絶縁タイプ材料のナノ粒子のような第二の相の粒子が存在しない多結晶材料を意味する。「ナノ複合熱電材料」とは、酸化ケイ素、酸化亜鉛等のようなナノ粒子絶縁材料を含む第二の相の粒子を有する塊熱電材料を意味する。

#### 【0036】

調査される材料組成の粒度の範囲は5～100ナノメートル(nm)であり、一方粒界障壁高さの範囲は10～300ミリエレクトロンボルト(meV)である。さらに、製造された熱電材料の粒度は、材料の最終粒度以下である平均直径を有する複数のナノ粒子を統合することにより得られる。製造された熱電材料の一方粒界障壁高さは、熱電材料の製造に用いられる複数のナノ粒子の表面を変えることにより、及び/又は材料のドーピングにより得られる及び/又は変えられる。ある場合には、ナノ粒子を統合して熱電材料を製造する前に、コーティングを施すことにより複数のナノ粒子の表面が変えられる。

#### 【0037】

理論付けようとするものではないが、粒界は隣接する結晶粒の間の結晶不均衡の結果である及び/又はから生ずる。さらに、この不均衡は粒界を超えて電荷を残留させ、ACインピーダンスを用いて測定される界面障壁及び/又は粒界障壁高さとして一般によばれる静電電位を生ずる。第一の近似値として、粒界障壁高さとも知られているこの界面障壁の大きさは下式より計算される。

#### 【数3】

$$E_b = \frac{eN_t^2}{8\epsilon N_D} \quad \text{式3}$$

上式中、 $N_t$ はトラップの数密度であり、 $\epsilon$ は誘電率であり、 $N_D$ はドーパ濃度である。トラップ密度は通常知られておらず、大きく変化するが、高いドーパ濃度として $10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の $N_t$ において約2.5 meVの $E_b$ が計算される。

#### 【0038】

この方法は図1a及び1dに示すような熱電材料を提供する。特に、図1bは、図1aに示す材料100の粒界110と比較して、変化した及び/又は処理された粒界110'を有する塊熱電材料100'を示している。さらに、図1dは、ナノ粒子205及び粒界210を有する材料200と比較して、ナノ粒子205が混入した変化した及び/又は処理された粒界210'を有するナノ複合熱電材料200'を示している。

#### 【0039】

熱電材料100及び/又は200の粒度は、例えば所望の平均サイズのナノ粒子を用いて材料を製造することにより変化され及び/又は処理される。さらに、粒界の局部的電子及び熱的特性は、結晶粒の間の界面組成、すなわち粒界の界面組成を調整することにより変化され及び/又は処理される。例えば、第二の相は、 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ 上の $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}$ コーティング； $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ 上の $\text{CoSb}_3$ コーティング；及び $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 上のアルカリ金属塩コーティングのような結晶粒の間の界面において存在し得る。事実、 $\text{CoSb}_3/\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ 及びコートされた $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 材料からの結果は15～30%の範囲の性能指数に中程度の向上を示した。

## 【 0 0 4 0 】

モデリング及びノ又は製造工程に粒子関連特性を組み込むため、材料内における電子、ホール及びノ又はフォノンの散乱挙動が有用である。理論付けようとするものではないが、理論的シミュレーションは緩和時間近似値によるボルツマン式に基づく。例えば、熱電材料の格子に関する改質キャラウェイ (Callaway) モデルを下式 4 により与えられる粒界、欠陥、ナノ粒子等によるフォノンの散乱に組み込むことができる。

## 【数 4】

$$\tau_c^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_N^{-1} + \tau_A^{-1} + \tau_D^{-1} \quad \text{式 4}$$

10

上式中、 $\tau$  は散乱時間に対応し、下付文字 B、U、N 及び D は境界、アンブ克蘭プ (Umklapp)、合金及びナノ粒子に対応する。

## 【 0 0 4 1 】

電子及びホールであるキャリアに関して、式 5 を用いることができ、式中 Op、Dop、及び DAp は光学フォノン、光学フォノンの変形ポテンシャル、及びアコースティックフォノン関連散乱の変形ポテンシャルを表す。

## 【数 5】

$$\tau_\xi^{-1} = \tau_{Op}^{-1} + \tau_{Dop}^{-1} + \tau_{DAp}^{-1} \quad \text{式 5}$$

20

## 【 0 0 4 2 】

散乱時間に加えて、総導電率は電子及びホールバンドの両者からの寄与の合計として表され、一方全体のゼーベック係数は正規化導電率を用いる各バンドの寄与を計ることにより得られる。電子熱伝導性を得るために、以下の式 6 - 8 を用いてローレンツ数 (L) からの電子熱伝導性を得る。特に、式 6 は総電子伝導性 ( ) を表し、式 7 は全体のゼーベック係数を表し、式 8 は電子熱伝導性を表す。電子熱伝導性に寄与する双極性熱伝導性も考慮しなければならず、このタイプの伝導性は、異なるバンド間を移動するキャリアがペルチェ効果により熱を運ぶ場合に起こり、ネット電流がゼロであっても熱を移動させる。

## 【数 6】

$$\sigma = \sum_i^{e,h} \sigma_i \quad \text{式 6}$$

$$S = \sum_i^{e,h} \frac{S_i \sigma_i}{\sigma} \quad \text{式 7}$$

30

40

$$k_e = \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \left( \sum_i^{e,h} L_i + L_b \right) \sigma T \quad \text{式 8}$$

## 【 0 0 4 3 】

上記に加え、キャリアにより示される粒界散乱の特性は電子波長及び電子平均自由行程 (MFP) から推定され、電子エネルギーに対する電子占有数の累積分布関数はある値未満のエネルギーを有する電子の比率を与える。特に、式 9 - 13 は図 2 に示す無次元電子エネルギーの関数としての電子 MFP、電子波長及びキャリア占有率を提供し、ここで電

50

子 M F P は式 1 = ( 及び は式 1 1 及び 4 にそれぞれ示されている ) を用いて計算され、 $g$  は状態関数の密度であり、 $E_g$  は材料のバンドギャップの逆数 (  $1 / E_g$  ) に等しく、ある場合には放物ファクターともよばれる。

【数 7】

$$g = \frac{\int_0^{E/k_B T} g(E) dE}{\int_0^\infty g(E) dE} \quad \text{式 9}$$

10

$$g(E) = v^2 D(E) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \quad \text{式 10}$$

$$v = \frac{(2E(1+\alpha E)/m_c^*)^{0.5}}{(1+2\alpha E)} \quad \text{式 11}$$

$$D(E) = \frac{\sqrt{2}(m_c^*)^{1.5}}{\pi^3 \hbar^3} E(1+2\alpha E)(1+\alpha E) \quad \text{式 12}$$

20

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_c^* v} = \frac{2\pi\hbar(1+2\alpha E)}{\sqrt{2m_c^* E(1+\alpha E)}} \quad \text{式 13}$$

【 0 0 4 4 】

図 2 に示すように、電子の大部分は、20 ~ 数百ナノメートルの粒度の大きさに匹敵する、30 ナノメートル未満の M F P を有する。図 2 はキャリアの大部分が粒界のために多数の散乱を受けることを示しており、キャリアによる以前の衝突の「記憶」が、結晶粒界面の他の部分に達した際にキャリアによって保持され、すなわち粒界上の各散乱ポイントは互いに独立ではない。さらに、主要な電子波長は約 28 nm であり、1 ~ 2 nm の仮の粒界幅はずっと小さいため、電子の拡散散乱の可能性はない。最後に、30 ナノメートル未満の電子 M F P は 28 nm のホール波長に匹敵し、これはボルツマン式がこの方法を用いるその有効性の末端であることを示唆している。熱電材料の様々な特性を決定する際に粒界効果を組み込む理論シミュレーションをベースとして緩和時間近似値に関する他の表現も用いることができる。

30

【 0 0 4 5 】

ここで熱電特性に対する粒界特性の実際の効果について、図 3 は幅  $w$  及び粒界ポテンシャル障壁  $E_b$  を有する結晶粒のモデルを示す。さらに、粒度は、結晶粒の反対側の粒界を分離する寸法  $L$  を有する。この図に示すように、電子が  $E$  のエネルギーを有する場合、電子は  $E > E_b$  のときに粒界障壁高さをこえて通過し、 $E < E_b$  のときに散乱する。

40

【 0 0 4 6 】

理論付けようとするものではないが、 $T(E)$  が粒界障壁高さを通過する電子の通過確率であり、 $N$  粒界があるとすると、粒界による散乱による電子の M F P は、 $N$  が無限であると仮定すると式 1 4 で表される。



【数 8】

$$\lambda_{\text{grainboundary}} = \sum_{n=1}^{N \rightarrow \infty} T(E)^n (1-T(E)) nL = \frac{T(E)L}{1-T(E)} \quad \text{式 14}$$

これはさらに

【数 9】

$$\tau_B = \lambda_{\text{grainboundary}} / v \quad \text{式 15}$$

の緩和時間を与え、ここで は

【数 10】

$$\tau_B = \frac{L}{v} \left( 1 + \frac{4 \frac{E}{E_b} \left| 1 - \frac{E}{E_B} \right|}{\sinh^2 \left| \sqrt{\frac{2m_c^* E_B w^2}{\hbar^2}} \left| 1 - \frac{E}{E_B} \right| \right|} \right) \quad \text{式 16}$$

で表される。

【0047】

熱電材料挙動に対する結晶粒関連特性の効果をさらに理解するため、及び図3に示すモデルをベースとして、電導率に対する粒度の効果を調べ、結果を図4に示す。粒界の幅  $w$  は  $2 \text{ nm}$  で一定であり、一方粒界障壁高さは  $20 \text{ meV} \sim 300 \text{ meV}$  で変化すると仮定した。さらに、塊熱電材料及びナノ複合熱電材料の電導率を調べ、グラフに示す。ナノ複合熱電材料の場合、直径  $3 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子を計算に用いた。図4は、粒度が大きくなると電導率が増加することを示しており、これは散乱の可能性が低下することから説明される。さらに、材料中にセラミックスナノ粒子を混入させると、劇的な電導率の低下が観察された。最後に、粒界障壁高さを変えると、塊熱電材料及びナノ複合熱電材料の両者の電導率に大きく影響を及ぼす。この効果は粒度が小さいほど大きく、それは小さな結晶粒は散乱の起こる回数が多く、キャリアMFPを低下させるからである。

【0048】

図5を参照し、粒度の関数としての格子及び電子熱伝導率を示すグラフである。図4と同様に、粒界散乱は格子及び電子熱伝導率に明らかに影響を与え、最も顕著な結果は粒度が  $25 \text{ nm}$  以下で生ずる。さらに、図6は、総熱伝導率が電導率と同じ挙動を示し、これは熱電材料の粒度の低下が材料の熱伝導率を低下させる効果的な方法であることを示している。

【0049】

熱電材料のゼーベック係数に関して、図7はゼーベック係数、粒度、及び粒界障壁高さの間の複雑な関係を示している。特に、塊熱電材料では、最も高いゼーベック係数は  $60 \text{ meV}$  の粒界障壁高さで生じ、一方ナノ複合熱電材料では、最も高いゼーベック係数は  $20 \text{ meV}$  の粒界障壁高さで観察された。この2つの材料とゼーベック係数の差は、ナノ複合熱電材料の結晶粒内の低エネルギー電子のフィルタリングの結果である。さらに、図8は、電子エネルギーの関数としての典型的な正規化ゼーベック係数分布を示している。この図に示さ

10

20

30

40

50

れるように、ジーベック係数の最大値又は最大範囲は低すぎるもしくは高すぎる電子エネルギーから生ずるものではない。所望のジーベック係数を与える中間的な値もしくは範囲がある。さらに、低エネルギー電子はジーベック係数に対して悪影響がある。

#### 【0050】

これらの図面及びその教示に基づき、粒界障壁ポテンシャルの高い、例えば  $E_b = 300\text{meV}$  である小さな結晶粒はジーベック係数に対して効果が最小であることが明らかである。それは、そのような高いポテンシャル障壁は高いエネルギー電子さえもろ過できるからである。一方、図7は、粒界障壁高さが20meV及び60meVである場合のナノ複合材料対塊材料についてのジーベック係数挙動を示している。理論付けようとするものではないが、これはジーベック係数分布が2つの材料について異なっており、図8に示す正規化ジーベック係数のピークの位置に依存していると仮定され、20meV又は60meVのいずれかがジーベック係数の増加により効果的である。

10

#### 【0051】

無次元性能指数  $ZT$  に関して、図9は粒度、塊熱電材料、ナノ複合熱電材料、及び粒界障壁高さの関数としての  $ZT$  の比較を示している。この図より、25ナノメートル以下の粒度では塊熱電材料及びナノ複合熱電材料の特性に劇的な向上が達成されることが明らかである。さらに、粒界障壁高さは特定の材料について  $ZT$  を変化させる。例えば、より小さな粒度では、塊及びナノ複合材料の  $ZT$  は重複しており、第二の相のナノ粒子を熱電材料に加えることの利点は、粒界障壁ポテンシャルが不純物、ドーピング等のために高い場合には低下することを示唆している。

20

#### 【0052】

粒界障壁高さに対する塊熱電材料へのセラミックナノ粒子の混入の効果を図10に示す。図10は、塊熱電材料(塊)及びナノ複合熱電材料(NC)についての粒界障壁高さの関数としてのジーベック係数を示している。図10に示すように、30nmの粒度において、材料のジーベック係数に効果がない100meV以上のポテンシャルを有するより小さな粒界障壁高さが好ましい。さらに、図11は導電性及び電子熱伝導性についての同じ挙動を示しており、図12は塊熱電材料及びナノ複合熱電材料の  $ZT$  に対する粒界障壁高さの効果を示している。

#### 【0053】

図12は、あらゆる熱電材料において  $ZT$  を高めるためには、全ての場合において低い粒界障壁高さが望ましいと結論付けている。しかしながら、そのような結論は、例えば上記図9に関しての記載のように粒度も考慮する場合には誤っている。

30

#### 【0054】

材料組成の関数としての所定のナノ複合材料の熱伝導率及び電気抵抗を計算する方法は、組成の関数として性能指数値の計算を与える。こうして、研究者は、どのマトリックスホストナノ粒子系が比較的高い  $ZT$  値を示し、どの組成のしくは範囲の組成が最も高い  $ZT$  値を示すかを推定することができる。所定の用途に対して最適な熱電材料組成を選択するため、高い  $ZT$  値を伴う範囲の組成を、機械特性データ、化学特性データ等のような他の材料特性と比較する。こうして、この方法は熱電材料の実験的デザインを導く有益な道具を与える。

40

#### 【0055】

上記のように、調査される複数の材料は、0.0~1.0の範囲の第二の成分の体積画分で第一の成分を含む。ある場合には、調査される材料組成は0.0~0.7の範囲の第二の成分の体積画分で第一の成分を含む。調査される複数の材料組成について、第二の成分ナノ粒子の断面の関数として複数の熱伝導率値が計算される。調査される複数の材料組成の関数は、第二の成分ナノ粒子のサイズ、第二の成分ナノ粒子のサイズ分布、及び第二の成分ナノ粒子の界面特性を含む。ある場合、第二の成分ナノ粒子と第一の成分の間の界面相互作用特性も用いられる。

#### 【0056】

ここに開示した方法を用いて熱電デバイスを設計し、開発することができ、この熱電デ

50

バイスは第一の電気接触、第二の電気接触、及び第一の電気接触と第二の電気接触の間の電気経路内に配置された熱電塊材料を有する。熱電塊材料は、粒状の第一の粉末成分（この第一の粉末成分は導電性である）、及び粒状の第二の粉末成分（この第二の粉末成分は第一の粉末成分よりも実質的に低い導電性を有する）を含む。この第一及び第二の粉末成分は塊熱電材料中において粒状形態を維持し、この熱電塊材料は第一の粉末成分のナノ構造を有する複合体であってもよい。第一の成分は金属又は半導体である。第二の成分はセラミックスの形態の電気絶縁体である。この方法は、半導体 - 金属及び半導体 - 半導体熱電材料系にも用いることができる。

#### 【 0 0 5 7 】

また、この塊熱電材料は半導体もしくは金属のような導電性材料であってもよい。さらに、導電性材料は有機材料であってもよく、有機半導体のような有機材料であってもよい。

#### 【 0 0 5 8 】

300K ~ 500Kの温度範囲において、PbTeもしくはSnTeのようなp型材料及び/又はBiによりドーピングされたPbTeもしくはSnTeのようなn型材料を用いることができる。さらに、ZnSb、SiGe、CoSb、CeFeCoSb、及びこれらの合金のような材料を塊熱電材料に用いることができる。ナノ複合熱電材料については、SiO<sub>2</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaCoO<sub>4</sub>、NaCoO<sub>4</sub>、SnO<sub>2</sub>、(ZnO)<sub>x</sub>(In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>y</sub>、ZrO、Y安定化ZrO、ZrO<sub>2</sub>、イットリア安定化ZrO<sub>2</sub>(YSZ)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化YSZ、他の酸化物材料、カーボンナノ粒子、電気絶縁性ポリマーナノ粒子、C<sub>60</sub>のようなフラーレン等の絶縁材料のナノ粒子を用いることができる。

#### 【 0 0 5 9 】

本発明は上記の具体例に限定されない。この例は説明のためのものであり、発明の範囲を限定するものではない。ここに記載の方法、装置、組成等は例示であり、発明の範囲を限定するものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲により規定される。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [ 1 ] - [ 9 ] に記載する。

#### [ 1 ]

複数の結晶粒及び粒界を有する熱電材料の製造方法であって、

熱電材料用に調査される材料組成を決定すること、

現状の製造技術を用いてその材料組成に得られるマトリックス粒度及びマトリックス粒界障壁高さの値の範囲を決定すること、

粒度及び粒界障壁高さの値の範囲の関数として、その材料組成の複数のジーベック係数を計算すること、

粒度及び粒界障壁高さの値の範囲の関数として、その材料組成の複数の電気抵抗値を計算すること、

粒度及び粒界障壁高さの値の範囲の関数として、その材料組成の複数の熱伝導値を計算すること、

計算したジーベック係数、計算した電気抵抗値及び計算した熱伝導値の関数として、その材料組成の性能指数値の範囲を計算すること、

粒度及び粒界障壁高さの値の関数として、その材料組成の性能指数値の一般最大範囲を決定すること、

性能指数値の最大範囲に相当する平均粒度及び粒界障壁高さ及び材料組成を有する熱電材料を製造することを含む方法。

#### [ 2 ]

材料組成がマトリックス熱電材料組成である、項目 1 記載の方法。

#### [ 3 ]

材料組成がナノ複合熱電材料組成である、項目 1 記載の方法。

#### [ 4 ]

マトリックス粒度の値が 5 ~ 100 ナノメートルである、項目 1 記載の方法。

#### [ 5 ]

10

20

30

40

50

粒界障壁高さの値が  $10 \sim 300 \text{ meV}$  である、項目 1 記載の方法。

[ 6 ]

製造された熱電材料のマトリックス粒度が、マトリックス粒度にほぼ等しい平均直径を有する複数のナノ粒子を固めることにより得られる、項目 1 記載の方法。

[ 7 ]

製造された熱電材料の粒界障壁高さが、熱電材料のドーピングにより得られる、項目 1 記載の方法。

[ 8 ]

製造された熱電材料の粒界障壁高さが、熱電材料の製造に用いられる複数のナノ粒子の表面を変えることにより得られる、項目 1 記載の方法。

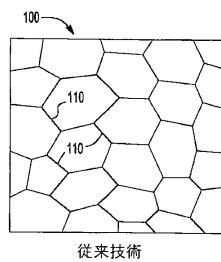
10

[ 9 ]

複数のナノ粒子の表面を変えることが、複数のナノ粒子の表面にコーティングを適用することを含む、項目 8 記載の方法。

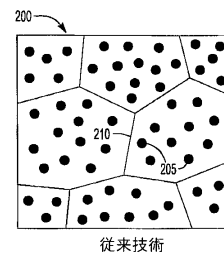
【図 1 a】

図1a



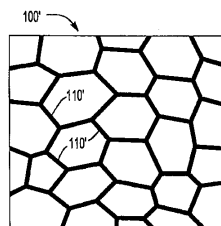
【図 1 c】

図1c



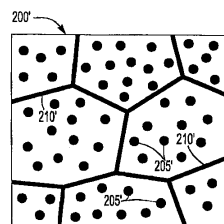
【図 1 b】

図1b



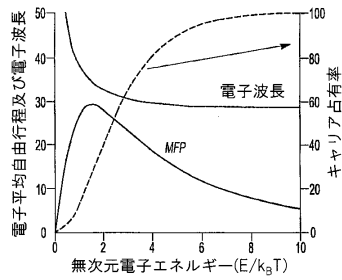
【図 1 d】

図1d



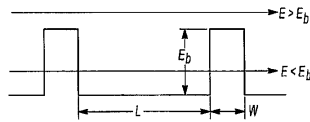
【図 2】

図2



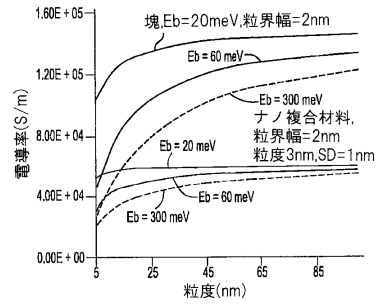
【図 3】

図3



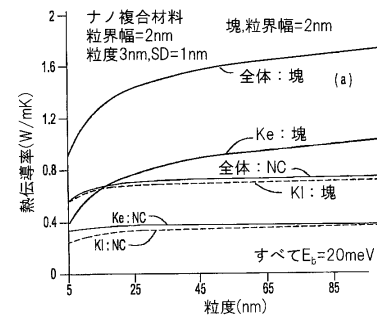
【図 4】

図4



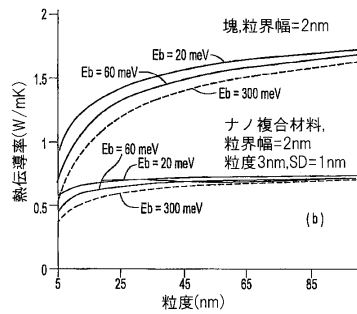
【図 5】

図5



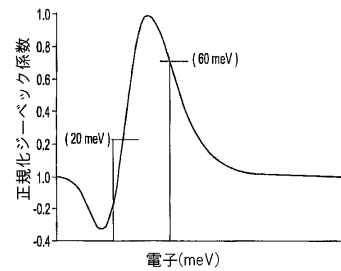
【図 6】

図6



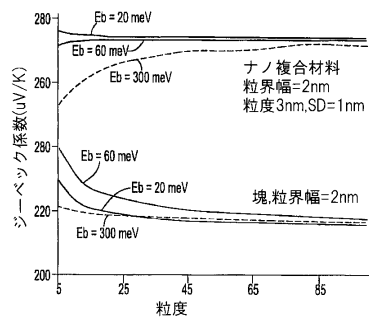
【図 8】

図8



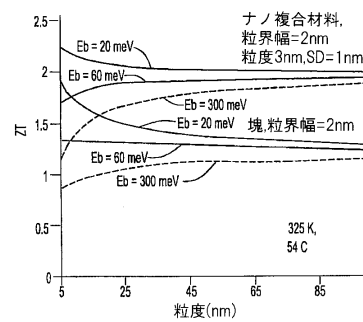
【図 7】

図7



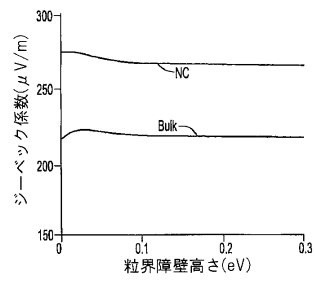
【図 9】

図9



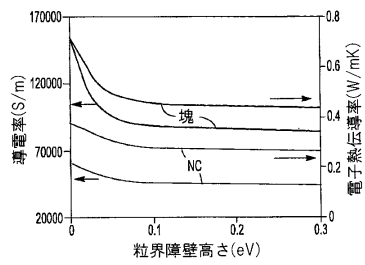
【図10】

図10



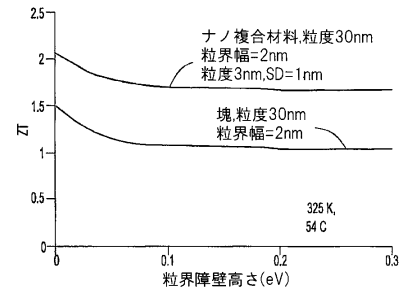
【図11】

図11



【図12】

図12



---

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 デバシシ バナジー

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5 , アナーバー , スプリング ホロー コート 3 1 0 4

(72)発明者 ミンジュアン ツァン

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5 , アナーバー , フォックス ハント ドライブ 3 5 3 0

(72)発明者 木太 拓志

静岡県裾野市御宿 1 2 0 0

審査官 梶尾 誠哉

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 7 6 4 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 3 5 / 3 4