

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-84987

(P2017-84987A)

(43) 公開日 平成29年5月18日(2017.5.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 35/16 (2006.01)	HO 1 L 35/16	4 G 0 0 2
HO 1 L 35/26 (2006.01)	HO 1 L 35/26	4 G 0 4 8
CO 1 G 15/00 (2006.01)	CO 1 G 15/00 Z	
CO 1 G 49/12 (2006.01)	CO 1 G 49/12	
CO 1 B 19/00 (2006.01)	CO 1 B 19/00 G	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-212548 (P2015-212548)  
 (22) 出願日 平成27年10月29日 (2015.10.29)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (71) 出願人 592032636  
 学校法人トヨタ学園  
 愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1  
 (74) 代理人 100136098  
 弁理士 北野 修平  
 (74) 代理人 100137246  
 弁理士 田中 勝也  
 (72) 発明者 藤井 俊輔  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

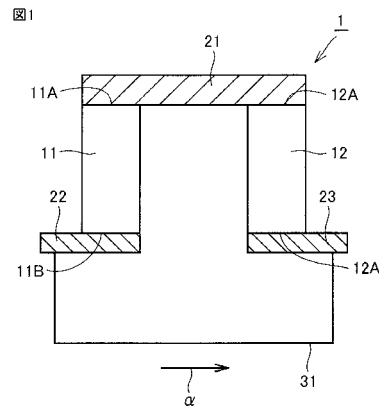
(54) 【発明の名称】 熱電変換材料および熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが可能な熱電変換材料を提供する。

【解決手段】熱電変換材料11, 12は、S、SeおよびTeからなる群から選択される一種以上のカルコゲンと、Al、Fe、Cu、Ga、Ge、InおよびBaからなる群から選択される一種以上の元素と、からなる。熱電変換材料11, 12の組織構造は、非晶質相と、粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相と、を含む。ナノ結晶相は、粒径が3nm以下の結晶からなることが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

S、SeおよびTeからなる群から選択される一種以上のカルコゲンと、  
Al、Fe、Cu、Ga、Ge、InおよびBaからなる群から選択される一種以上の  
元素と、からなり、  
組織構造が、  
非晶質相と、  
粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相と、を含む、熱電変換材料。

## 【請求項 2】

$Ge_A In_B S_C$ の組成式で表され、  
0.95 A 1.05、0.00 B 0.86および2.00 C 3.29が満  
たされる、請求項1に記載の熱電変換材料。

10

## 【請求項 3】

$Fe_D S_E$ の組成式で表され、  
0.90 D 1.10および0.90 E 2.10が満たされる、請求項1に記載  
の熱電変換材料。

## 【請求項 4】

$Fe_F Ge_G S_H$ の組成式で表され、  
1.90 F 2.10、0.90 G 1.10および3.90 H 4.10が満  
たされる、請求項1に記載の熱電変換材料。

20

## 【請求項 5】

$Cu_I Fe_J S_K$ の組成式で表され、  
0.90 I 1.10、0.90 J 1.10および1.90 K 2.10が満  
たされる、請求項1に記載の熱電変換材料。

## 【請求項 6】

$Cu_L (In Ga_{1-x})_M (S Se_{1-x})_N$ の組成式で表され、  
0.90 L 1.10、0.90 M 1.10および1.90 N 2.10が満  
たされ、  
さらに、0.0 1.0および0.0 1.0が満たされる、請求項1に記載  
の熱電変換材料。

30

## 【請求項 7】

前記ナノ結晶相は、粒径が3nm以下の結晶からなる、請求項1～6のいずれか1項に  
記載の熱電変換材料。

## 【請求項 8】

Cu、PおよびAuからなる群から選択される一種以上の追加的添加元素を30at%  
以下の割合でさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱電変換材料。

## 【請求項 9】

Oを0.01at%以上30at%以下の割合でさらに含む、請求項1～8のいずれか  
1項に記載の熱電変換材料。

## 【請求項 10】

熱電変換材料部と、  
前記熱電変換材料部に接触して配置される第1電極と、  
前記熱電変換材料部に接触し、前記第1電極と離れて配置される第2電極と、を備え、  
前記熱電変換材料部は、導電型がp型またはn型となるように成分組成が調整された請  
求項1～9のいずれか1項に記載の熱電変換材料からなる、熱電変換素子。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱電変換材料および熱電変換素子に関するものである。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

近年、石油などの化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとして、再生可能エネルギーが注目されている。再生可能エネルギーには、太陽光、水力および風力を利用した発電のほか、温度差を利用した熱電変換による発電が含まれる。熱電変換においては、熱が電気へと直接変換されるため、変換の際に余分な廃棄物が排出されない。また、熱電変換は、モータなどの駆動部を必要としないため、装置のメンテナンスが容易であるなどの特長がある。

## 【0003】

熱電変換を実施するための材料（熱電変換材料）としては、Bi（ビスマス）-Te（テルル）系材料、Si（珪素）-Ge（ゲルマニウム）系材料、Fe（鉄）-Si系材料、Pb（鉛）-Te系材料などが検討されている。

10

## 【0004】

熱電変換材料の特性（熱電変換特性）は、以下の式（1）で定義される無次元性能指数（ZT）により評価することができる。

## 【0005】

$$ZT = S^2 \cdot T / \dots \quad (1)$$

式（1）において、Zは性能指数、Tは絶対温度、Sはゼーベック係数、 $\sigma$ は導電率、 $\kappa$ は熱伝導率を表す。式（1）から明らかなように、無次元性能指数は、ゼーベック係数の絶対値および導電率が大きいほど大きくなる。また、無次元性能指数は、熱伝導率が小さいほど大きくなる。無次元性能指数が大きい材料ほど、熱電変換における変換効率が低い。そのため、無次元性能指数が大きい材料ほど、熱電変換特性に優れた材料であるといえる。

20

## 【0006】

上記熱電変換材料では、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが難しいという問題がある。また、Cu（銅）-Ge-Teの成分系を有するカルコゲナイドガラスが高いゼーベック係数を有するとの報告がある。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0007】

【非特許文献1】A. P. Goncalves et al., "Semiconducting glasses: A new class of thermoelectric materials?", Journal of Solid State Chemistry 193 (2012) 26 - 30

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかし、上記非特許文献1に記載の材料では、導電率が小さい。そのため、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが難しいという問題がある。そこで、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが可能な熱電変換材料を提供することを目的の1つとする。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明に従った熱電変換材料は、S（硫黄）、Se（セレン）およびTeからなる群から選択される一種以上のカルコゲンと、Al（アルミニウム）、Fe、Cu、Ga（ガリウム）、Ge、In（インジウム）およびBa（バリウム）からなる群から選択される一種以上の元素と、からなる。この熱電変換材料の組織構造が、非晶質相と、粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相と、を含む。

## 【発明の効果】

## 【0010】

上記熱電変換材料によれば、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが

50

できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】熱電変換素子の構造の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[本願発明の実施形態の説明]

最初に本願発明の実施態様を列記して説明する。本願の熱電変換材料は、S、SeおよびTeからなる群から選択される一種以上のカルコゲンと、Al、Fe、Cu、Ga、Ge、InおよびBaからなる群から選択される一種以上の元素と、からなる。この熱電変換材料の組織構造が、非晶質相と、粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相と、を含む。

10

【0013】

本発明者らは、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが可能な熱電変換材料について検討を行った。その結果、上記元素の組み合わせからなる材料(カルコゲナイド)において、組織構造が、非晶質相と、粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相と、を含むものとするにより、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが可能であることが明らかとなった。これは、以下のような理由によるものと考えられる。

【0014】

上記元素の組み合わせからなり、非晶質であるカルコゲナイド(カルコゲナイドガラス)は、非特許文献1にも記載の通り、高いゼーベック係数を有する。しかし、カルコゲナイドガラスは、導電率が小さいため、無次元性能指数が十分に上昇しない。一方、結晶化した材料では、導電率が大きくなるものの、同時に熱伝導率も大きくなるため、無次元性能指数が十分に上昇しない。これに対し、非晶質中に微細な結晶(粒径が5nm以下の結晶)が分散した組織構造においては、熱伝導率の小さい非晶質相により熱伝導率が抑制される。また、非晶質中に微細な結晶(粒径が5nm以下のナノ結晶)が分散した組織構造においては、ナノ結晶同士の波動関数が重なることにより電子の存在確率がゼロよりも大きい領域が形成され、導電率が上昇する。その結果、熱伝導率への影響を抑制しつつ導電率を上昇させることができる。

20

30

【0015】

本願の熱電変換材料においては、組織構造が、非晶質相と、粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相とを含む。そのため、熱伝導率への影響を抑制しつつ導電率を上昇させることができる。このように、本願の熱電変換材料によれば、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることができる。

【0016】

上記熱電変換材料は、 $Ge_A In_B S_C$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.95 \leq A \leq 1.05$ 、 $0.00 \leq B \leq 0.86$ および $2.00 \leq C \leq 3.29$ が満たされてもよい。

【0017】

上記熱電変換材料は、 $Fe_D S_E$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.90 \leq D \leq 1.10$ および $0.90 \leq E \leq 2.10$ が満たされてもよい。

40

【0018】

上記熱電変換材料は、 $Fe_F Ge_G S_H$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $1.90 \leq F \leq 2.10$ 、 $0.90 \leq G \leq 1.10$ および $3.90 \leq H \leq 4.10$ が満たされてもよい。

【0019】

上記熱電変換材料は、 $Cu_I Fe_J S_K$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.90 \leq I \leq 1.10$ 、 $0.90 \leq J \leq 1.10$ および $1.90 \leq K \leq 2.10$ が満たされてもよい。

50

## 【0020】

上記熱電変換材料は、 $Cu_L (In Ga_{1-L})_M (S Se_{1-M})_N$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.90 < L < 1.10$ 、 $0.90 < M < 1.10$ および $1.90 < N < 2.10$ が満たされてもよい。さらに、この組成式において、 $0.0 < L < 1.0$ および $0.0 < M < 1.0$ が満たされてもよい。

## 【0021】

これらの成分組成の範囲を採用することにより、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが容易となる。

## 【0022】

上記熱電変換材料において、上記ナノ結晶相は、粒径が3nm以下の結晶からなってもよい。このようにすることにより、熱伝導率への影響を抑制しつつ導電率を上昇させることが容易となる。その結果、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが容易となる。

10

## 【0023】

上記熱電変換材料は、Cu、P（リン）およびAu（金）からなる群から選択される一種以上の追加的添加元素を30at%以下の割合でさらに含んでもよい。このようにすることにより、ナノ結晶相を構成する結晶の粒径を抑制することが容易となる。ここで、追加的添加元素とは、上記組成の熱電変換材料に含まれていない元素を意味する。したがって、上記組成の熱電変換材料にCuが含まれる場合、Cuは添加されず、PおよびAuの一方または両方が追加的に添加されてもよい。上記熱電変換材料は、上記追加的添加元素を0.01at%以上の割合でさらに含んでもよい。上記熱電変換材料は、上記追加的添加元素を10at%以下の割合で含んでもよく、1at%以下の割合で含んでもよい。

20

## 【0024】

上記熱電変換材料は、O（酸素）を0.01at%以上30at%以下の割合でさらに含んでもよい。適量のOが導入されることにより、組織構造中に高いポテンシャルバリアとして機能する酸化物相が適量形成される。これにより、キャリアの閉じ込め効果が得られる。その結果、量子効果によりゼーベック係数が上昇し、無次元性能指数を増大させることができる。上記熱電変換材料は、Oを10at%以下の割合で含んでもよく、1at%以下の割合で含んでもよい。

30

## 【0025】

本願の熱電変換素子は、熱電変換材料部と、熱電変換材料部に接触して配置される第1電極と、熱電変換材料部に接触し、第1電極と離れて配置される第2電極と、を備える。上記熱電変換材料部は、導電型がp型またはn型となるように成分組成が調整された上記熱電変換材料からなる。

## 【0026】

本願の熱電変換素子は、熱電変換材料部が、導電型がp型またはn型となるように成分組成が調整された上記熱電変換特性に優れた熱電変換材料からなる。そのため、本願の熱電変換素子によれば、変換効率に優れた熱電交換素子を提供することができる。

40

## 【0027】

[本願発明の実施形態の詳細]

次に、本発明にかかる熱電変換材料および熱電変換素子の一実施の形態を、以下に図面を参照しつつ説明する。

## 【0028】

図1は、本実施の形態における熱電変換素子である型熱電変換素子1の構造を示す概略図である。図1を参照して、型熱電変換素子1は、第1熱電変換材料部であるp型熱電変換材料部11と、第2熱電変換材料部であるn型熱電変換材料部12と、高温側電極21と、第1低温側電極22と、第2低温側電極23と、配線31とを備えている。

## 【0029】

p型熱電変換材料部11は、導電型がp型となるように成分組成が調整された本実施の

50

形態の熱電変換材料からなる。本実施の形態の熱電変換材料については、後述する。p型熱電変換材料部11を構成する本実施の形態の熱電変換材料に、たとえば多数キャリアであるp型キャリア(正孔)を生成させるp型不純物がドーピングされることにより、p型熱電変換材料部11の導電型はp型となっている。

【0030】

n型熱電変換材料部12は、導電型がn型となるように成分組成が調整された本実施の形態の熱電変換材料からなる。n型熱電変換材料部12を構成する本実施の形態の熱電変換材料に、たとえば多数キャリアであるn型キャリア(電子)を生成させるn型不純物がドーピングされることにより、n型熱電変換材料部12の導電型はn型となっている。

【0031】

p型熱電変換材料部11とn型熱電変換材料部12とは、間隔をおいて並べて配置される。高温側電極21は、p型熱電変換材料部11の一方の端部11Aからn型熱電変換材料部12の一方の端部12Aにまで延在するように配置される。高温側電極21は、p型熱電変換材料部11の一方の端部11Aおよびn型熱電変換材料部12の一方の端部12Aの両方に接触するように配置される。高温側電極21は、p型熱電変換材料部11の一方の端部11Aとn型熱電変換材料部12の一方の端部12Aとを接続するように配置される。高温側電極21は、導電材料、たとえば金属からなっている。高温側電極21は、p型熱電変換材料部11およびn型熱電変換材料部12にオーミック接触している。

【0032】

第1低温側電極22は、p型熱電変換材料部11の他方の端部11Bに接触して配置される。第1低温側電極22は、高温側電極21と離れて配置される。第1低温側電極22は、導電材料、たとえば金属からなっている。第1低温側電極22は、p型熱電変換材料部11にオーミック接触している。

【0033】

第2低温側電極23は、n型熱電変換材料部12の他方の端部12Bに接触して配置される。第2低温側電極23は、高温側電極21および第1低温側電極22と離れて配置される。第2低温側電極23は、導電材料、たとえば金属からなっている。第2低温側電極23は、n型熱電変換材料部12にオーミック接触している。

【0034】

配線31は、金属などの導電体からなる。配線31は、第1低温側電極22と第2低温側電極23とを電氣的に接続する。

【0035】

型熱電変換素子1において、たとえばp型熱電変換材料部11の一方の端部11Aおよびn型熱電変換材料部12の一方の端部12Aの側が高温、p型熱電変換材料部11の他方の端部11Bおよびn型熱電変換材料部12の他方の端部12Bの側が低温、となるように温度差が形成されると、p型熱電変換材料部11においては、一方の端部11A側から他方の端部11B側に向けてp型キャリア(正孔)が移動する。このとき、n型熱電変換材料部12においては、一方の端部12A側から他方の端部12B側に向けてn型キャリア(電子)が移動する。その結果、配線31には、矢印の向きに電流が流れる。このようにして、型熱電変換素子1において、温度差を利用した熱電変換による発電が達成される。

【0036】

そして、p型熱電変換材料部11およびn型熱電変換材料部12を構成する材料として、本実施の形態の熱電変換材料が採用される。本実施の形態の熱電変換材料は、S、SeおよびTeからなる群から選択される一種以上のカルコゲンと、Al、Fe、Cu、Ga、Ge、InおよびBaからなる群から選択される一種以上の元素と、からなる。この熱電変換材料の組織構造が、非晶質相と、粒径が5nm以下の結晶からなるナノ結晶相と、を含む。

【0037】

本実施の形態の熱電変換材料においては、組織構造が、非晶質相と、粒径が5nm以下

10

20

30

40

50

の結晶からなるナノ結晶相とを含む。そのため、熱伝導率への影響を抑制しつつ導電率を上昇させることができる。このように、本実施の形態の熱電変換材料は、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが可能な熱電変換材料となっている。

## 【0038】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $Ge_A In_B S_C$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.95 \leq A \leq 1.05$ 、 $0.00 \leq B \leq 0.86$ および $2.00 \leq C \leq 3.29$ が満たされてもよい。

## 【0039】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $Fe_D S_E$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.90 \leq D \leq 1.10$ および $0.90 \leq E \leq 2.10$ が満たされてもよい。

10

## 【0040】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $Fe_F Ge_G S_H$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $1.90 \leq F \leq 2.10$ 、 $0.90 \leq G \leq 1.10$ および $3.90 \leq H \leq 4.10$ が満たされてもよい。

## 【0041】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $Cu_I Fe_J S_K$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.90 \leq I \leq 1.10$ 、 $0.90 \leq J \leq 1.10$ および $1.90 \leq K \leq 2.10$ が満たされてもよい。

## 【0042】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $Cu_L (In_{1-x} Ga_x)_M (S_{1-y} Se_y)_N$ の組成式で表されるものであってもよい。この組成式において、 $0.90 \leq L \leq 1.10$ 、 $0.90 \leq M \leq 1.10$ および $1.90 \leq N \leq 2.10$ が満たされてもよい。さらに、この組成式において、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ および $0.0 \leq y \leq 1.0$ が満たされてもよい。

20

## 【0043】

これらの成分組成の範囲を採用することにより、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが容易となる。

## 【0044】

上記成分組成のうち、 $Cu_I Fe_J S_K$ の組成式で表され、 $0.90 \leq I \leq 1.10$ 、 $0.90 \leq J \leq 1.10$ および $1.90 \leq K \leq 2.10$ が満たされるものが、特に有望である。たとえば、成分組成として、 $CuFeS_2$ を採用することができる。この成分組成は、安価かつ入手容易な元素から構成されている。また、融点が $900^\circ\text{C}$ 未満であるため、非晶質相の形成が比較的容易である。

30

## 【0045】

本実施の形態の熱電変換材料において、上記ナノ結晶相は、粒径が $3\text{ nm}$ 以下の結晶からなっていることが好ましい。このようにすることにより、熱伝導率への影響を抑制しつつ導電率を上昇させることが容易となる。その結果、無次元性能指数を実用的なレベルにまで上昇させることが容易となる。

## 【0046】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $Cu$ 、 $P$ および $Au$ からなる群から選択される一種以上の追加的添加元素を $30\text{ at}\%$ 以下の割合でさらに含んでもよい。このようにすることにより、ナノ結晶相を構成する結晶の粒径を抑制することが容易となる。

40

## 【0047】

本実施の形態の熱電変換材料は、 $O$ （酸素）を $0.01\text{ at}\%$ 以上 $30\text{ at}\%$ 以下の割合でさらに含んでもよい。適量の $O$ が導入されることにより、組織構造中に高いポテンシャルバリアとして機能する酸化物相が適量形成される。これにより、キャリアの閉じ込め効果が得られる。その結果、量子効果によりゼーベック係数が上昇し、無次元性能指数を増大させることができる。

## 【0048】

50

次に、本実施の形態における熱電変換材料の製造方法について説明する。本実施の形態における熱電変換材料の製造方法では、まず工程(S10)として基板準備工程が実施される。この工程(S10)では、薄膜形状の熱電変換材料のベース体となる基板が準備される。具体的には、たとえばサファイア基板が準備される。

#### 【0049】

次に、工程(S20)として成膜工程が実施される。この工程(S20)では、工程(S10)において準備された基板上に所望の成分組成を有する熱電変換材料の薄膜が製膜される。具体的には、たとえばサファイア基板上に、 $\text{GeIn}_{0.22}\text{S}_{2.33}$ の組成式で表される熱電変換材料の薄膜が成膜される。成膜は、たとえばMBE(Molecular Beam Epitaxy)法により実施することができる。このとき、GeおよびInについては、電子ビームにて原料を加熱し、蒸発させて、基板上に供給することができる。Sについては、クヌーセンセルを用いて原料を加熱し、蒸発させて、基板上に供給することができる。これにより、基板上に、非晶質相からなる熱電変換材料の薄膜が形成される。熱電変換材料の組成は、MBEにおいて加熱され、蒸発する原料およびその量を適切に設定することにより調整することができる。

10

#### 【0050】

次に、工程(S30)として結晶化熱処理工程が実施される。この工程(S30)では、工程(S20)において基板上に形成された熱電変換材料の薄膜に対して熱処理が実施されることにより、ナノ結晶相が形成される。具体的には、たとえばRTA(Rapid Thermal Anneal)炉を用いて熱電変換材料が加熱される熱処理が実施される。熱処理は、たとえば窒素雰囲気中において500に加熱し、5分間保持する条件で実施することができる。これにより、非晶質相の一部が結晶化して粒径5nm以下の結晶が生成する。これにより、非晶質相とナノ結晶相とを含む組織構造を有する本実施の形態の熱電変換材料が得られる。

20

#### 【0051】

なお、非晶質相およびナノ結晶相の存在は、たとえばXRD(X-Ray Diffraction)分析により確認することができる。XRD分析により、非晶質相に対応するブロードなパターンと、ナノ結晶相に対応するピークとが得られれば、非晶質相およびナノ結晶相の存在が確認される。また、ナノ結晶相を構成する結晶の粒径は、たとえばXRD分析により得られたピークの半値幅をシェラーの式にあてはめることにより、算出することができる。

30

#### 【0052】

上記本実施の形態の製造方法により上記 $\text{GeIn}_{0.22}\text{S}_{2.33}$ の組成式で表される熱電変換材料の薄膜を形成した場合、ナノ結晶相を構成する結晶の粒径は、5nm以下となる。また、上記製造方法において、MBEにおいて加熱され、蒸発する原料に、たとえばAuを追加し、30at%以下の割合で熱電変換材料にAuを添加することにより、ナノ結晶相を構成する結晶の粒径を3nm以下にまで小さくすることができる。ナノ結晶相を構成する結晶を微細化するためには、Auに加えて、またはAuに代えて、CuおよびPの一方または両方を添加してもよい。

#### 【0053】

なお、上記実施の形態においては、本願の熱電変換素子の一例として型熱電変換素子について説明したが、本願の熱電変換素子はこれに限られない。本願の熱電変換素子は、たとえばI型(ユニレグ型)熱電変換素子など、他の構造を有する熱電変換素子であってもよい。

40

#### 【0054】

また、上記本願の熱電変換材料を用いて熱電変換素子を作製する場合、上述のように、熱電変換材料に導電性を付与する目的でp型不純物またはn型不純物を添加することができる。このようなp型不純物またはn型不純物が添加された熱電変換材料も、本願の特許請求の範囲に記載の組成の条件および組織構造の条件を満たす限り、本願の特許請求の範囲によって規定される熱電変換材料に含まれる。p型不純物としては、たとえば亜鉛(Z

50



n)、マグネシウム(Mg)、カドミウム(Cd)、ベリリウム(Be)などを採用することができる。n型不純物としては、たとえばフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)などを採用することができる。

【0055】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、どのような面からも制限的なものではないと理解されるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなく、特許請求の範囲によって規定され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本願の熱電変換材料および熱電変換素子は、変換効率の向上が求められる熱電変換素子を構成する熱電変換材料および変換効率の向上が求められる熱電変換素子に、特に有利に適用され得る。

【符号の説明】

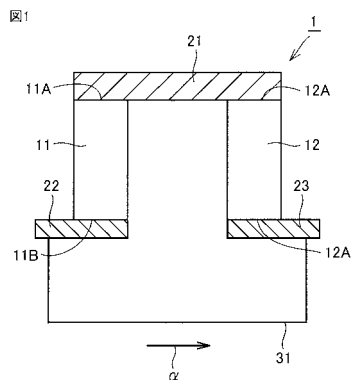
【0057】

- 1 型熱電変換素子
- 11 p型熱電変換材料部
- 11A, 11B 端部
- 12 n型熱電変換材料部
- 12A, 12B 端部
- 21 高温側電極
- 22 第1低温側電極
- 23 第2低温側電極
- 31 配線

10

20

【図1】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<b>C 0 1 G</b>	<b>49/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 G	49/00	A
<b>B 8 2 Y</b>	<b>30/00</b>	<b>(2011.01)</b>	C 0 1 G	15/00	B
			C 0 1 G	15/00	D
			C 0 1 B	19/00	Z
			B 8 2 Y	30/00	

(72)発明者 足立 真寛

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 竹内 恒博

愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内

(72)発明者 山本 晃生

愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA12 AD04 AE05

4G048 AA07 AC08 AD02