p 型 $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金の熱電特性

森 知之* 井手直樹 西野 洋一

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 8 (2008), pp. 593-598
© 2008 The Japan Institute of Metals

Thermoelectric Properties of p-Type $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ Alloys

Tomoyuki Mori*, Naoki Ide and Yoichi Nishino

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

We report on the temperature dependence of the electrical resistivity and the Seebeck coefficient for the p-type $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ alloys with compositions $0 \leq x \leq 0.10$ and $0 \leq y \leq 0.10$, in addition to the composition dependence of the thermal conductivity at room temperature. While Fe_2VAl ($x=0, y=0$) exhibits a semiconductor-like behavior in the electrical resistivity, a slight doping of Ti and Ta causes a significant decrease in the resistivity at low temperature and a large enhancement in the Seebeck coefficient, reaching $90 \mu\text{V/K}$ for $x=0.03$ and $y=0.10$. The power factor is found to be substantially larger than that for the p-type $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Al}$ alloys so far reported. Although the thermal conductivity for $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Al}$ remains in the range of $24 \sim 28 \text{ W/mK}$ for $0 \leq x \leq 0.10$, it decreases significantly with the Ta substitution, reaching $11 \sim 12 \text{ W/mK}$ for $0 \leq x \leq 0.10$ and $y=0.10$. We conclude that doping of heavier atoms such as Ta reduces more effectively the lattice thermal conductivity.

(Received March 24, 2008; Accepted April 30, 2008)

Keywords: thermal conductivity, power factor, thermoelectric properties, pseudogap, Heusler alloys

1. 緒 言

ホイスラー型 Fe_2VAl 合金における電気抵抗は、 $2 \sim 1200 \text{ K}$ の広い温度範囲で半導体的な負の温度依存性を示す¹⁾。バンド計算の結果によると、 Fe_2VAl はフェルミ準位に鋭い擬ギャップをもつ非磁性の半金属であることが予測されている²⁻⁵⁾。またホール効果の測定⁶⁾によると、多数キャリアは正孔で単一キャリアとして求めたキャリア濃度は 300 K において 10^{20} cm^{-3} のオーダーであり、これは Sb などの半金属と同程度の値である。さらに、核磁気共鳴の実験から Fe_2VAl は低キャリア濃度の半金属であることが示された^{7,8)}。高分解能光電子分光⁹⁾や光電気伝導度¹⁰⁾の結果から見積もられた擬ギャップの幅は約 0.1 eV 程度であり、典型的な擬ギャップ系として注目されている。

Mahan と Sofo¹¹⁾ によれば、フェルミ準位から数 10 meV 以内にデルタ関数的な状態密度(DOS)のピークを有する物質は優れた熱電特性を示す可能性がある。擬ギャップ系金属間化合物は、フェルミ準位における状態密度が小さいだけでなく、フェルミ準位近傍での状態密度のエネルギー勾配が急峻であるために、新しい熱電材料として有望である。

Fe_2VAl におけるゼーベック係数 S は $30 \mu\text{V/K}$ 程度であり¹²⁾、それほど大きくない。しかし Nishino ら¹²⁾ は、 Fe_2VAl の Al を化学量論組成からわずかにずらすことにより、ゼーベック係数 S の絶対値が大幅に増大すると同時

に、低温における電気抵抗率 ρ が急激に減少することを確認した。これは、フェルミ準位が擬ギャップの中心から状態密度曲線の急峻な部分にシフトしたためと考えられる。

さらに、 Fe_2VAl では構成元素の一部を第四元素で置換することにより熱電特性が大幅に向上するだけでなく、合金全体の総価電子数に応じて p 型 ($S > 0$) と n 型 ($S < 0$) を制御できる。種々の第四元素置換合金について、 300 K におけるゼーベック係数 S を総価電子数に対してプロットすると、置換元素の種類によらずユニバーサルな曲線上にのることが確認されており¹³⁾、第四元素置換により剛体バンド的にフェルミ準位を制御できると考えられている。実際、Al を $\text{Si}^{14-16)}$ や $\text{Ge}^{16)}$ で部分置換するとゼーベック係数 S は負の値を示すことから、フェルミ準位は高エネルギー側にシフトしてキャリアに占める電子の割合が増加したと考えられる。とくに、Al を Si や Ge で 10% 部分置換した場合では、 300 K の出力因子 $P (= S^2/\rho)$ は $5.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ にも達しており、既存の熱電材料である Bi_2Te_3 を上回る大きさである。また、V を Ti で部分置換した合金¹⁷⁾や Fe を Re で部分置換した合金¹⁸⁾は正のゼーベック係数 S を示す。いずれも総価電子数が減少するので、フェルミ準位はより低エネルギー側へシフトし、キャリアに占めるホールの割合が増加したと考えられる。しかし、第四元素で置換して p 型になるものは上記の Ti 置換合金と Re 置換合金が報告されているのみである。熱電変換材料の効率は性能指数 $Z = P/\kappa$ (κ : 熱伝導率)で表され、性能指数の向上には出力因子 P が高く、熱伝導率 κ が低いことが必要である。出力因子 P は Ti 置換合金の方が大きな値を示すが、熱伝導率 κ は Re 置換合金の方が

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

低い. このように Fe_2VAl を単一の第四元素で置換するだけでは, 出力因子を向上させると同時に熱伝導率を低減することは困難である. そこで, 性能指数を向上させるために, 本研究では V サイトに対して二元素同時置換を試みることにする.

Fe_2VAl 系では, 構成元素の一部を第四元素で置換することにより熱伝導率は小さくなるが, 第四元素の原子量がいほど熱伝導率が低下する度合いは強い¹⁶⁾. V の一部を価電子数の等しい同族の元素で置換すれば, フェルミ準位をほとんど変化させずに熱伝導率を低減できると考えられる. 本研究では, Fe_2VAl 系 p 型合金の熱電特性の向上を目的として, 出力因子 P が最も大きくなる p 型置換元素として Ti をとりあげ, 熱伝導率低減のために V と同族元素でかつ原子量が大きい元素の Ta に着目し, 二元素同時置換合金 $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ を作製した. これらの合金の電気抵抗率, ゼーベック係数および熱伝導率を測定し, Ti+Ta 同時置換の効果を評価するとともに新しい熱電材料としての可能性を検討した.

2. 実験方法

$\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ のインゴットは, 純度 99.99% の Fe と Al と Ti および 99.9% の V と Ta を用いてアーク溶解により Ar 雰囲気下で溶製した. 各インゴットは, 5×10^{-3} Pa の真空中において 1273 K で 173 ks 間の均質化焼鈍を施した. X 線測定用試料には Al_2O_3 製乳鉢で $38 \mu\text{m}$ 以下の粉末にしたものを使用した. 電気抵抗率の測定には $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$, ゼーベック係数の測定には $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 熱伝導率の測定には $3.5 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の試料を用いた. これらの試料を石英ガラスのカプセルに真空封入し, 1273 K で 3.6 ks 保持したのち, 673 K で 14.4 ks の規則化焼鈍を施した.

電気抵抗率は, 試料に 100 mA の直流電流を通電し, 四端子法により 4.2~1273 K の温度範囲で測定した. ゼーベック係数の測定には, MMR Technologies 社製 SB-100 を用いて 100~600 K の温度範囲で測定した. 熱伝導率測定は, 室温, 真空中で比較定常法により行った.

3. 実験結果および考察

3.1 結晶構造

D_{03} 構造および L_{21} 構造(ホイスラー構造)は 4 つの fcc 副格子で構成されており, 構造因子 F は以下のように表される.

$$F^2 = 16(2f_{\text{Fe-site}} + f_{\text{V-site}} + f_{\text{Al-site}})^2 \quad (1)$$

$$F^2 = 16(2f_{\text{Fe-site}} - f_{\text{V-site}} - f_{\text{Al-site}})^2 \quad (2)$$

$$F^2 = 16(f_{\text{V-site}} - f_{\text{Al-site}})^2 \quad (3)$$

式(1)は bcc 構造に起因する基本格子線である. 式(2)は第一近接原子の規則配列に対応する回折線で, B_{21} 構造に起因する規則格子線である. 式(3)は第二近接原子までの規則配列に対応する回折線で, D_{03} 構造に起因する規則格子線である. Fig. 1(a)は, $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq$

Fig. 1 (a) X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ with $0 \leq x \leq 0.03$, $0 \leq y \leq 0.15$. (b) Lattice parameter of the L_{21} phase as a function of Ta composition y in $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$.

$0.03, 0 \leq y \leq 0.15$)の X 線回折パターンである. ホイスラー構造の形成に起因した D_{03} 規則格子線回折ピークは $2\theta = 26^\circ$ 付近, B_{21} 規則格子線回折ピークは $2\theta = 31^\circ$ 付近, bcc 基本格子線回折ピークは $2\theta = 44^\circ$ 付近にある. $0 \leq x \leq 0.03$ の Ti 組成で, かつ $0 \leq y \leq 0.10$ の Ta 組成範囲で $\text{D}_{03}(\text{L}_{21})$ 単相となっていることがわかる. 一方, $x=0.03, y=0.15$ では, $2\theta = 37^\circ, 40^\circ, 43^\circ$ 付近に第二相によるピークが確認され, 図には示していないが, $0 \leq x \leq 0.10, y=0.15$ の組成においても同様のピークが認められた. この析出物は, 回折角度から判断して Fe と Ta の化合物 (Fe_7Ta_3) と考えられる. Fig. 1(b)は, X 線回折測定により求めた $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq 0.10, 0 \leq y \leq 0.15$) の格子定数の組成依存性である. Ta の原子半径は V よりも大きいため, 置換量の増加とともに格子定数は直線的に増大している. ところが, 第二相が析出した $0 \leq x \leq 0.10, y=0.15$ においては直線関係からの

ずれが見られた. 本合金の熱電特性については, $\text{D0}_3(\text{L2}_1)$ 単相である $0 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 0.10$ の組成範囲で評価した.

Anthony と Fultz¹⁹⁾ は, Fe_3Al における置換元素のサイト選択性について, 構造因子の違いから D0_3 , B2 規則格子線と bcc 基本格子線の積分強度比を実験値と理論値で比較することによって検討を行なっている. Ta の原子散乱因子が V や Fe と大きく異なるため, X 線回折強度により $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{Al}$ における Ta の占有サイトを検討することができる.

Ta 原子の選択するサイトによって, 各サイトの原子散乱因子は置換量 y の関数として以下のように表される.

- ① すべての Ta 原子が V サイトを占有した場合

$$f_{\text{V-site}} = (1-y)f_{\text{V}} + yf_{\text{Ta}}, \quad f_{\text{Fe-site}} = f_{\text{Fe}} \quad (4)$$

- ② すべての Ta 原子が Fe サイトを占有した場合

$$f_{\text{V-site}} = (1-y)f_{\text{V}} + yf_{\text{Fe}},$$

$$f_{\text{Fe-site}} = \frac{1}{2} \left\{ (2-y)f_{\text{Fe}} + yf_{\text{Ta}} \right\} \quad (5)$$

- ③ Ta 原子が V サイト, Fe サイト区別なく占有した場合

$$f_{\text{V-site}} = (1-y)f_{\text{V}} + \frac{1}{3}yf_{\text{Ta}} + \frac{2}{3}yf_{\text{Fe}},$$

$$f_{\text{Fe-site}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(2 - \frac{2}{3}y \right) f_{\text{Fe}} + \frac{2}{3}yf_{\text{Ta}} \right\} \quad (6)$$

Ta 原子が Fe サイトに占有した場合, それと同数の Fe 原子が V サイトに占有されるとして計算している. 理論積分強度 I は以下の近似式から求める.

$$I = F^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (7)$$

ここで, p は多重度因子である. Fig. 2 は, $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{Al}$ における (111) および (200) 規則格子線と (220) 基本格子線の積分強度比を示す. 実線は式 (7) より得られた積分強度比の理論曲線であり, 黒丸は実験値から求めた積分強度比である. 実験値と理論値が異なる原因としては, 式 (7) の理論積分強度比において吸収因子と温度因子を考慮していない点や, 原子散乱因子の計算式 (4) ~ (6) において完全な D0_3 構造を仮定したことなどが考えられる. しかし, $I_{(111)}/I_{(220)}$ および $I_{(200)}/I_{(220)}$ の実験値は, いずれも Ta がすべて V サイトに置換した場合の理論曲線に近いことから, Ta は Fe_2VAl の V サイトを優先的に占有していると考えられる.

3.2 電気抵抗率およびゼーベック係数

Fig. 3 は, $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq 0.10$, $y = 0.10$) の電気抵抗率の温度依存性である. 図中の破線は Fe_2VAl のデータである. 図には示していないが, Fe_2VAl の電気抵抗率は 4.2 K で約 $25 \mu\Omega\text{m}$ にまで達しており, 全測定温度範囲で著しい負の温度依存性を示している. 800 K 以上における電気抵抗率は Ti および Ta の組成に依存しない. Ta で 10% 部分置換した合金 ($x=0$, $y=0.10$) の電気抵抗率は Fe_2VAl とほぼ一致したが, 低温においてはそれよりわずかに大きい. ところが, $\text{Ti} + \text{Ta}$ 同時置換することにより低温における電気抵抗率は急激に減少した. Ti 置換量が増すにつれ電気抵抗率は低下しており, 元素置換によりキャリア (正孔) が増加したものと考えられる. とくに $x=0.10$ では,

Fig. 2 Integrated intensities of (111) and (200) superlattice peaks normalized with respect to (220) fundamental diffraction peaks as a function of Ta composition y in $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{Al}$. Each theoretical curves were calculated as described in the text.

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity ρ in Fe_2VAl and $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.90-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{0.10})\text{Al}$ with $0 \leq x \leq 0.10$.

4.2 K における電気抵抗率は $0.6 \mu\Omega\text{m}$ まで低下している。また、800 K 以下の温度範囲においては金属的な正の温度依存性を示している。このような傾向は Ti 単一置換合金と定性的には一致しているが、Ti+Ta 同時置換合金の電気抵抗率は Ti 置換合金よりも小さくなっており、このことは $x=0.03$ の組成で顕著である。具体的には、Ti 置換合金の電気抵抗率は 300 K で約 $3.1 \mu\Omega\text{m}$ であるのに対して、Ti+Ta 同時置換合金では約 $2.3 \mu\Omega\text{m}$ となっており、3/4 程度の大きさにまで減少している。

Fig. 4 は、 $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq 0.10, y = 0.10$) におけるゼーベック係数の温度依存性である。図中の破線は Fe_2VAl のゼーベック係数 S を表し、 $10 \sim 30 \mu\text{V/K}$ という緩やかな温度依存性を示す。Ta で 10% 部分置換した合金 ($x=0, y=0.10$) では、 Fe_2VAl よりゼーベック係数はわずかに増加し、約 $40 \mu\text{V/K}$ となる。また、図では示していないが、Ti 単一置換合金ではゼーベック係数は大幅に増大し、 $x=0.03$ で約 $80 \mu\text{V/K}$ を示す¹⁷⁾。ところが、Ti+Ta 同時置換では、これを上回り、 $x=0.03, y=0.10$ で約 $90 \mu\text{V/K}$ にも達している。しかし、 $x=0.03$ 以上に Ti 置換量を増やすとゼーベック係数は次第に減少した。Fig. 4 において、ゼーベック係数がピークを示す温度は、Ti 置換量の増加とともに高温側へとシフトしている。ピークをとった後の高温におけるゼーベック係数の減少は、半導体で一般的に観測されるように²⁰⁾、熱励起によってホールと電子がともに増加するためと考えられる。

Fig. 5 は、300 K における $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq 0.10, 0 \leq y \leq 0.10$) の出力因子 P を Ti 組成 x に対してプロ

ットしたものである。 Fe_2VAl および $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{Al}$ の出力因子は非常に小さく、 10^{-4} W/mK^2 のオーダーである。ところが、Ti で部分置換すると著しく大きくなり、 $x=0.10, y=0$ で $2.3 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ を示す。さらに、Ti+Ta 同時置換合金においては、 $x=0.05, y=0.05$ で $3.1 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ となり、 $x=0.03, y=0.10$ においても $3.1 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ に達する。Ti+Ta 同時置換合金の出力因子は、Ti 置換合金のそれを上回る。したがって、二元素同時置換は、出力因子の向上という点において単一元素置換より有効であるといえる。出力因子が最大となる Ti 組成 x に着目すると、Ti 置換合金では $x=0.10$ 、Ti+Ta 同時置換合金においては $x=0.03 \sim 0.05$ である。これは、Ti 置換量が少ないと、Ti+Ta 同時置換合金の方が Ti 置換合金よりも電気抵抗率は小さくゼーベック係数が大きいのにに対し、Ti 置換量が多い場合では両合金の電気抵抗率およびゼーベック係数がほぼ等しいからである。このことから、Ta で置換することにより Fe_2VAl の電子構造が変化し、フェルミ準位付近の状態密度曲線がより急峻になっていると考えられる。今後は、光電子分光の測定によってフェルミ準位近傍の電子構造を調べ、電子構造に与える Ta 置換の影響を明らかにしていくことが必要である。

3.3 熱伝導率

Fig. 6(a) は、 $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq 0.10, 0 \leq y \leq 0.10$) における熱伝導率の組成依存性である。 Fe_2VAl ($x=0, y=0$) の熱伝導率は約 28 W/mK である。Ti 単一置換 ($y=0$) の場合には、熱伝導率は $x=0.10$ で約 24 W/mK とそれほ

Fig. 4 Temperature dependence of Seebeck coefficient S in Fe_2VAl and $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.90-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{0.10})\text{Al}$ with $0 \leq x \leq 0.10$.

Fig. 5 Power factor $P (= S^2/\rho)$ at 300 K as a function of Ti composition x in $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ with $0 \leq y \leq 0.10$: the data on $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Al}$ ($y=0$) are taken from Ref. 17).

ど減少しない. Ti+Ta 同時置換合金では Ti 組成にあまり依存せず, Ta 置換量 $y=0.10$ で約 11~12 W/mK にまで大幅に減少した.

熱伝導率 κ は, キャリアによる成分 κ_c とフォノンによる成分 κ_{ph} の和として $\kappa = \kappa_c + \kappa_{ph}$ と表される. キャリア成分 κ_c は, Wiedemann-Franz 則 $\kappa_c = L_0 T / \rho$ ($L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$; ローレンツ数)を用いて電気抵抗率 ρ の実験結果から求めることができる. Fig. 6(b)には, $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ 合金 ($0 \leq x \leq 0.10, 0 \leq y \leq 0.10$)の格子熱伝導率 κ_{ph} を示す. Fe_2VAl において格子熱伝導率 κ_{ph} は約 27 W/mK となり, フォノンによる熱伝導が支配的であることがわかる. また, どの合金においても Ti および Ta の置換量が増加するにつれ, 格子熱伝導率 κ_{ph} は小さくなっている. なかでも, $x=0.10, y=0.10$ の合金において格子熱伝導率は最小となり, 約 6 W/mK にまで低下した. 単一置換と比較すると, Ti 置換より Ta 置換の方が格子熱伝導率は小さくなっており,

Ta のような重い元素による置換はフォノン散乱への影響が強いことがわかる. これは, $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$, $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)$ において, 重い Ge で置換した場合に格子熱伝導率の低下が顕著であることと同様である¹⁶⁾. Ti 置換では, V と Ti の原子量がほぼ同じ大きさであるため, 両者の原子半径差による格子ひずみが格子熱伝導率の低減に寄与していると考えられる. Ti+Ta 同時置換合金では, Ti および Ta 単一置換合金より格子熱伝導率は小さいことから, Ta による重い元素の効果と Ti による格子ひずみの効果が複合的に作用し, 格子熱伝導率の低減に寄与していると考えられる. 今回のような二元素同時置換は, 電子構造に悪影響を及ぼすことなく熱伝導率の大幅な低減を可能とし, 熱電性能の向上において有効な手段であるといえる.

4. 結 言

本研究では, $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ について電気抵抗率, ゼーベック係数および熱伝導率を系統的に測定した. V を Ti+Ta で同時置換すると, 電気抵抗率が大幅に減少するとともに, ゼーベック係数は増大した. この傾向は V を Ti のみで置換した場合と同様であるが, とくに $x=0.03$ の組成において顕著である. $x=0.03, y=0.10$ の電気抵抗率は 300 K で約 $2.3 \mu\Omega\text{m}$ となり, $x=0.03, y=0$ の 3/4 程度の大きさにまで低下した. 一方, ゼーベック係数は $x=0.03, y=0.10$ において約 $90 \mu\text{V}/\text{K}$ にまで増大した. その結果, Ti+Ta 同時置換合金の出力因子は 300 K で $3.1 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ にまで達しており, Ti 置換合金の $2.3 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ を上回った. さらに, Fe_2VAl の熱伝導率は約 28 W/mK であるが, Ti 置換合金では $x=0.10$ で約 24 W/mK と大きいのに対して, Ti+Ta 同時置換合金では約 11~12 W/mK にまで減少した. これは, Fe_2VAl において Ti で置換するよりも, 重い元素である Ta で同時置換の方が熱伝導率の低減に効果的であるといえる.

ゼーベック係数 S , 電気抵抗率 ρ と熱伝導率 κ から, 熱電材料としての性能を性能指数 $Z = S^2 / \rho \kappa$ により評価した. ベースの Fe_2VAl の性能指数は非常に小さく, 10^{-6} K^{-1} のオーダーである. また, 300 K における性能指数は $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})\text{Al}$ では $Z = 1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり, p 型 Fe_2VAl 系合金において最高性能を示した Re 置換合金 ($\text{Fe}_{0.94}\text{Re}_{0.06})_2\text{VAl}$ では $Z = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ である¹⁸⁾. 一方, Ti+Ta 同時置換合金の $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.87}\text{Ti}_{0.03}\text{Ta}_{0.10})\text{Al}$ では $Z = 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ に達した. Ti+Ta 同時置換合金の性能は, Ti 置換合金のおよそ 3 倍, Re 置換合金のおよそ 1.5 倍であり, Fe_2VAl をベースとする p 型熱電材料としては最高性能が得られた. したがって, Ti と Ta の同時置換は, Ti 置換合金の出力因子を下げることなく, 熱伝導率を効果的に低減させることができるので, 性能指数の向上に有効である. 今後は, Fe_2VAl をベースとする n 型熱電材料についても Ta の同時置換の効果を確認する必要がある.

Fig. 6 (a) Thermal conductivity κ at 300 K as a function of Ta composition y in $\text{Fe}(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ with $0 \leq x \leq 0.10$. (b) Lattice thermal conductivity κ_{ph} at 300 K as a function of Ta composition y in $\text{Fe}(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$ with $0 \leq x \leq 0.10$.

文 献

- 1) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett. **79**(1997) 1909–1912.
- 2) G. Y. Guo, G. A. Botton and Y. Nishino: J. Phys.: Condens. Matter. **10**(1998) L119–L126.
- 3) D. J. Singh and I. I. Mazin: Phys. Rev. B **57**(1998) 14352–14356.
- 4) R. Weht and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **58**(1998) 6855–6861.
- 5) M. Weinert and R. E. Watson: Phys. Rev. B **58**(1998) 9732–9740.
- 6) M. Kato, Y. Nishino, S. Asano and S. Ohara: J. Japan Inst. Metals **62**(1998) 669–674.
- 7) C. S. Lue and J. H. Ross, Jr.: Phys. Rev. B **58**(1998) 9763–9766.
- 8) C. S. Lue and J. H. Ross, Jr.: Phys. Rev. B **61**(2000) 9863–9866.
- 9) K. Soda, T. Mizutani, O. Yoshimoto, S. Yagi, U. Mizutani, H. Sumi, Y. Nishino, Y. Yamada, T. Yokoya, S. Shin, A. Sekiyama and S. Suga: J. Synchrotron Rad. **9**(2002) 233–236.
- 10) H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, K. Soda, U. Mizutani, Y. Nishino, M. Kato, I. Shimoyama, H. Miura, K. Fukui, K. Nakagawa, H. Nakagawa and T. Kinoshita: Phys. Rev. Lett. **84**(2000) 3674–3677.
- 11) G. D. Mahan and J. O. Sofo: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**(1996) 7436–7439.
- 12) Y. Nishino, H. Kato, M. Kato and U. Mizutani: Phys. Rev. B **63**(2001) 233303.
- 13) Y. Nishino: Materia Japan **44**(2005) 648–653.
- 14) M. Vasundhara, V. Srinivas and V. V. Rao: J. Phys.: Condens. Matter **17**(2005) 6025–6036.
- 15) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 652–656.
- 16) Y. Nishino, S. Deguchi and U. Mizutani: Phys. Rev. B **74**(2006) 115115.
- 17) H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 767–771.
- 18) F. Kobayashi, N. Ide and Y. Nishino: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 208–212.
- 19) L. Anthony and B. Fultz: Acta Metall. Mater. **43**(1995) 3885–3891.
- 20) H. J. Goldsmid and J. W. Sharp: J. Electron. Mater. **28**(1999) 869–872.