ホイスラー化合物熱電材料の新展開

西 野 洋 一

名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 11 (2015), pp. 548-554
Special Issue on Progresses in the Development of Thermoelectric Materials: New Analyses and New Materials
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials
OVERVIEW

New Development of Thermoelectric Materials Based on Heusler Compounds

Yoichi Nishino

Department of Frontier Materials, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

The Heusler-type Fe_2VAl -based compounds can be a possible candidate for new thermoelectric materials. A significant enhancement in the Seebeck coefficient with both positive and negative sign can be achieved not only by the Fe/V off-stoichiometry combined with doping but also by the V/Al off-stoichiometry even without doping. For the latter alloys, the peak temperature of the Seebeck coefficient increases up to 600 K, and the maximum power factor is 4.3×10^{-3} for p-type and $6.8 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ for n-type, both of which are higher than those of the half-Heusler compound ZrNiSn and Mg_2Si compound. A large power factor is required for practical applications of automotive thermoelectric generators. The heavy element Ta doping for the V/Al off-stoichiometric alloys is effective in increasing the dimensionless figure of merit at around 500 K.

[doi:10.2320/jinstmet.JA201503]

(Received April 16, 2015; Accepted May 19, 2015; Published November 1, 2015)

Keywords: Heusler compound, Fe_2VAl , pseudogap, off-stoichiometry, valence electron concentration, thermoelectric materials

1. は じ め に

ホイスラー化合物は、 X_2YZ (X, Y: 遷移金属元素, Z: sp 元素) の化学組成で L_{21} 構造(ホイスラー構造)をもつ金属間化合物であり、強磁性形状記憶合金、熱電変換材料、ハーフメタル材料など、さまざまな機能材料として高いポテンシャルを有する¹⁾。これは、ホイスラー構造に特有の電子構造が材料の機能に直結しているためであるといえる。なかでも Fe_2VAl は、強磁性の遷移金属を含むにもかかわらず、強磁性がまさに消失する境界にある。この合金の電気抵抗率は 2 K で $30 \mu\Omega \text{ m}$ にも達しており、半導体的な負の温度依存性を示すことが特徴である²⁾。また、バンド計算によれば Fe_2VAl は典型的な擬ギャップ系である^{3,4)}。擬ギャップ系とは、バンドギャップが開いていないので厳密には金属であるが、フェルミ準位における状態密度がきわめて小さい物質群のことであり、Bi やグラファイトのような半金属に特徴的なバンド構造である。

このように特異な電子構造をもつ Fe_2VAl ホイスラー化合物について、次節で説明する擬ギャップ工学に基づいて熱電材料設計を行うことにより、ゼーベック係数 S が増大すると同時に電気抵抗率 ρ が減少する。このとき、熱電材料から取り出せる最大電力の指標として出力因子 $P (= S^2/\rho)$ を評価すると、従来の Bi_2Te_3 系を上回る発電性能を実現している^{5,6)}。さらに、熱電材料としては出力因子 P が大きいだけ

でなく、温度差を与えたとき熱電変換に利用されない熱流を少なくするために熱伝導率 κ を小さくしなければならず、高い性能指数 $Z (= P/\kappa)$ が必要である。実際、熱電材料として実用化するための目安として無次元性能指数 $ZT = 1$ 以上 (T : 絶対温度) の性能が要求されるが、 Fe_2VAl 系熱電材料については、 Bi_2Te_3 系と比べて熱伝導率 κ が一桁も大きいので $ZT = 1$ を満たすことは困難である。ところが、自動車や自動二輪車のような移動体における熱電発電に応用する場合には、必ずしも ZT の大きさのみで有用性が決まるわけではなく、熱源(排気系統)に影響しない適度な熱伝導特性を有する材料の方がむしろ都合がよいといえる。しかも、有害元素を含まず資源性に優れており、走行中の振動や熱サイクルに対する耐久性を兼ね備えた材料が求められる⁷⁾。このような条件を満足するのが Fe_2VAl 系熱電材料である。

一方、熱電材料は特定の温度域で高い性能を示すため、熱源温度に対応した材料を選択する必要がある。たとえば、移動体の内燃機関から排出される熱エネルギーを利用することを想定した場合には、エンジン燃焼部近傍の限られた領域では 1000 K 以上の高温になるが、マフラー部など大部分の排気系統では走行中のエンジン回転数のときでも 500~600 K 程度である。そのため、排気系統の熱エネルギーを有効利用するには、室温から 500 K 程度の温度域で高い発電性能を示す熱電材料を選択しなければならない⁷⁾。最近の研究^{8,9)}によれば、 Fe_2VAl 系熱電材料において、化学量論組成からわずかにずらすだけでゼーベック係数が増大すると同時にピー

ク温度も高温側へシフトすることが見出されている．つまり，熱源温度に応じて自在に熱電性能のピーク温度を調整することが可能である．

本稿では，まずホイスラー化合物熱電材料について，擬ギャップ工学に基づく材料設計の方法と熱電性能の現状を明らかにする．さらに， Fe_2VAl 系熱電材料について非化学量論組成の効果を巧みに利用して高温での性能を大幅に向上する方法について紹介する．移動体のように膨大な廃熱が持続的に発生する状況では，性能指数よりもむしろ出力因子のような発電性能が高い材料を用いる方が有利であると考えられるので， ZT によらない材料開発の重要性および実用化の可能性について述べる．

2. 擬ギャップ工学による熱電材料設計

一般に，擬ギャップ系ではフェルミ準位 E_F における状態密度が小さく，また E_F 近傍の状態密度の立ち上がりも急峻になっている．このように鋭い状態密度のピークをもつ物質は，優れた熱電特性を示す可能性があることが指摘されている¹⁰⁾．Mott の理論によれば，ゼーベック係数 S は式(1)のように表わすことができる¹¹⁾．

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \frac{d \ln N(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1)$$

ここで， k_B はボルツマン定数である．式(1)によれば，ゼーベック係数はフェルミ準位 E_F における状態密度 $N(E_F)$ に反比例し，そのエネルギー勾配 $dN(E)/dE$ に比例する．このため，擬ギャップ内でフェルミ準位のエネルギー位置を最適化することによりゼーベック係数は増大する可能性がある．さらに，電気伝導率 σ は式(2)のように表わすことができる．

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e^2}{3} A_F v_F N(E_F) \quad (2)$$

ここで， A_F と v_F はそれぞれフェルミ面上の電子の平均自由行程とフェルミ速度である．電気抵抗率 ρ は $N(E_F)$ に反比例するので，フェルミ準位が擬ギャップの中心からシフトすると，ゼーベック係数が増大するとともに電気抵抗率も減少することになる．

Fe_2VAl においてフェルミ準位を制御するには，化学量論組成からずらす方法¹²⁻¹⁴⁾のほか，元素部分置換の方法¹⁵⁻²¹⁾が有効であり，後者の場合はホイスラー構造における置換元素のサイト選択性を利用することができる^{5,6)}．そのため，規則構造をあまり乱すことなく，元素置換が可能である．とくに， Fe_2VAl の V サイトについては周期表で V より左側の遷移元素で置換することができ，たとえば Ti や Zr で部分置換すると，総価電子数が減少するのでゼーベック係数は正の値を示す．一方，V より右側にある元素，たとえば Mo や W で部分置換するとゼーベック係数は負の値になる．さらに，Al サイトについては IVB 属の Si や Ge で置換することができるので，やはり電子の割合が増加してゼーベック係数は負の大きな値を示すようになる．このように置換元素によってゼーベック係数の正負の符号も変化するため，熱電材料として p-n 特性を制御することができる．

3. 非化学量論組成を利用した材料設計

3.1 Fe/V 非化学量論組成の効果

Fe_2VAl において元素置換した場合，フェルミ準位 E_F が剛体バンド的に変化するだけであるため，熱電特性を飛躍的に向上させることは困難である．ところが， Fe_2VAl の Fe/V 比を化学量論組成からわずかにずらすことにより，擬ギャップ構造を大きく崩すことなく E_F 近傍のバンド構造を変化させることができる．実際，化学量論組成からわずかにずらしても粉末 X 線回折による規則度にはほとんど影響はないが，スーパーセルを用いたバンド計算²²⁾では，組成ずれによってアンチサイトを占有した遷移金属の d 状態が擬ギャップ内に出現することが予測されている．このような擬ギャップ内の状態密度変化のため，非化学量論組成の合金に元素置換を行った場合には，化学量論組成をベースとする合金のゼーベック係数よりも増大する可能性がある．

Fe/V 非化学量論組成の効果を明らかにするために，Fig. 1 に $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ ， $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y\text{Al}$ および $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Ir}_y\text{V}_{1+x}\text{Al}$ 合金のゼーベック係数 S を価電子濃度 VEC に対して整理した結果を示す²³⁾．ここでの組成 x と y はいずれも仕込み組成であるが，化学分析による組成とのずれは 0.2% 以下である．化学量論組成の Fe_2VAl ($x=0$) の VEC は 6 であるが，元素置換により $VEC < 6$ になるとゼーベック係数の符号は正で， $VEC > 6$ では負の大きな値を示している．その結果， $VEC=6$ を中心としてゼーベック係数の符号は正から負に急激に変化しており，置換元素の種類によらずにすべてのデータがユニバーサルな 1 本の曲線にのっていることがわかる．このことから，一連の Fe_2VAl 系化合物は典型的な電子化合物であるといえる．なお，電子化合物の電子濃度パラメータとしては e/a がしばしば用いられるが，

Fig. 1 Seebeck coefficient at 300 K against valence electron concentration (VEC) in $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ (circles), $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y\text{Al}$ (squares) and $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Ir}_y\text{V}_{1+x}\text{Al}$ (triangles). The VEC for Fe_2VAl is equal to 6. The data on the stoichiometric ($x=0$) and off-stoichiometric alloys are plotted by the closed and open symbols, respectively.

e/a と VEC の相違については Mizutani²⁴⁾により詳細に論じられている。

化学量論組成より V リッチの合金 ($x=0.02, 0.05, 0.08$) に対して元素置換すると, 化学量論組成の合金 ($x=0$) と同様に組成 x に応じてすべてのデータが 1 本の曲線にのるが, $x=0$ の場合よりも VEC の小さい方に曲線が全体的にシフトしている. さらに, $x=0$ と比較するとゼーベック係数の絶対値が大きくなっており, とくに n 型熱電特性の増大が顕著で, $x=0.05$ の合金では最高で $S=-180 \mu\text{V/K}$ にも達している. したがって, 非化学量論組成の効果により E_F 近傍のバンド構造が変化し, さらに元素置換により E_F が最適なエネルギー位置にシフトしていると考えられる. 反対に, Fe リッチ合金 ($x=-0.04, -0.07$) では $x=0$ よりも VEC が大きい方に曲線はシフトしている. この場合は p 型熱電特性の増大が顕著で, $x=-0.04$ では $S=110 \mu\text{V/K}$ を示しており, 化学量論組成の合金や V リッチ合金を上回っている.

以上のように, 化学量論組成の Fe_2VAl に元素置換した場合と比べて, 非化学量論組成をベースとする合金ではゼーベック係数の絶対値は大幅に増大する. とくに n 型性能の向上には V リッチ合金に元素置換する方法が効果的であり, p 型については Fe リッチ合金をベースとする材料設計が有効である. 最近になって, 非化学量論組成の合金におけるゼーベック係数増大の起源を明らかにするために, 放射光を用いた X 線光電子分光法による電子構造の研究も行われている²⁵⁾.

擬ギャップ工学に基づいて Fe_2VAl 系化合物の熱電材料設計をすることにより, 電気抵抗率 ρ が急激に減少するにもかかわらず, ゼーベック係数 S は敏感に増大する. これは擬ギャップ系の大きな特徴であり, 熱電材料の観点から最も好都合な特性である. ここで重要となる性能は出力因子 $P(=S^2/\rho)$ である. 化学量論組成の Fe_2VAl では出力因子は 10^{-4} W/mK^2 のオーダーで非常に小さい¹⁶⁾. ところが, Si 置換合金のゼーベック係数は室温付近で $-130 \mu\text{V/K}$ を示しており, n 型熱電材料として $P=5.4 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ という大きな出力因子が得られている¹⁵⁾. Bi_2Te_3 系熱電材料でも $P=4 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ であるので²⁶⁾, これを上回る大きさとなっている. さらに, 非化学量論組成の V リッチ合金をベースとして Si 置換すると室温付近で $P=6.7 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ にも達しており²³⁾, Fe/V 非化学量論組成の効果がきわめて有効であることがわかる. 一方, Ti 置換合金は p 型であるが, 本来 n 型に比べるとゼーベック係数が小さいため, 出力因子は $2.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ 程度である¹⁶⁾. しかし, 非化学量論組成の Fe リッチ合金をベースとして Ti 置換すると $P=3.9 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ となり²³⁾, Bi_2Te_3 系にも匹敵する出力因子が得られている.

3.2 V/Al 非化学量論組成の効果

Fe_2VAl において Fe/V 比を非化学量論組成にすることで, 前節で述べたようにフェルミ準位近傍のバンド構造が変化する可能性がある. これに対して, V/Al 比を非化学量論組成にした場合は結晶構造やバンド構造への影響はあまり大きくないが, その代わりキャリア数が大きく変化する. この

ため, 元素置換をしなくても熱電特性の大幅な変化が期待できる. Fig. 2 は, $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ($-0.12 \leq x \leq 0$) におけるゼーベック係数の温度依存性である⁸⁾. Fe_2VAl ($x=0$) のゼーベック係数は正の値をとり, 20~30 $\mu\text{V/K}$ の範囲で緩やかな温度依存性を示している. ここで, Al リッチ合金は $VEC < 6$ であるので p 型でゼーベック係数が増大しており, $x=-0.03$ において最大で 100 $\mu\text{V/K}$ を超えている. これは, 図中に示したように化学量論組成の Fe_2VAl に Ti 置換した合金¹⁶⁾ よりも大きく, Fe/V 非化学量論組成の Ti 置換合金²³⁾ と同等の値である. さらに, Fig. 2 で注目すべき点は, 組成 $|x|$ の増加にともなってゼーベック係数のピーク温度が高温側にシフトしていくことであり, $x=-0.12$ において 600 K にまで達している. また, 組成 $|x|$ が大きくなるとゼーベック係数のピーク値は減少するものの, ピーク形状は緩やかになるため, 広範囲の温度域で比較的高いゼーベック

Fig. 2 Temperature dependence of Seebeck coefficient S in $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ with $-0.12 \leq x \leq 0$. For comparison, the data on $\text{Fe}_2\text{V}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}$ ¹⁶⁾ is also shown.

Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient S in $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ with $0.03 \leq x \leq 0.12$. For comparison, the data on $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ ¹⁵⁾ is also shown.

係数が保たれている。

Fig. 3 は, $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.12$) におけるゼーベック係数の温度依存性である⁸⁾。V リッチ合金は $\text{VEC} > 6$ であるので, n 型でゼーベック係数の絶対値は大幅に増大している。とくに, $x = 0.03$ において最高で $-163 \mu\text{V/K}$ にまで達しており, これは Fe/V 非化学量論組成の Si 置換合金²³⁾ よりも小さいものの, 図中に示した化学量論組成の Si 置換合金¹⁵⁾ よりも明らかに大きいことがわかる。また, 組成 x の増加にともなってゼーベック係数のピーク温度が高温側にシフトしており, $x = 0.12$ において 580 K にまで達するが, ピーク形状は徐々に緩やかになる傾向がある。このようなピーク温度の上昇は, 擬ギャップのエネルギー幅の増加に起因している可能性もあるので, 今後, 電子構造変化について詳細に調べていく必要がある²⁷⁾。

以上のように, V/Al 非化学量論組成の合金では, 元素置換しなくても元素置換した合金と同様にゼーベック係数が増大するとともに電気抵抗率が減少することが特徴である。Fig. 4 に, n 型の $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.12$) における出力因子 P の温度依存性を示す⁸⁾。組成 x とともに出力因子は増大し, $x = 0.05$ で $P = 6.8 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ となり, Fe/V 非化学量論組成に元素置換した合金²³⁾ に匹敵する大きさを示す。さらに, 組成 x が大きくなると出力因子のピーク温度は高温側にシフトしていくが, この変化はゼーベック係数のピーク温度の上昇に対応している。また, 環境調和型熱電材料としては, Fe_2VAl 系のほかに, ZrNiSn のようなハーフホイスラー化合物や Mg_2Si 化合物がよく知られている。Fig. 4 には, 比較のために $\text{Zr}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{NiSn}$ ²⁸⁾ と Sb をドープした Mg_2Si ²⁹⁾ の出力因子も示してある。これらはすべて n 型材料のデータであるが, 少なくとも 700 K 以下の温度範囲では, Fe_2VAl 系の出力因子の方がかなり大きいことがわかる。

一方, Fig. 5 に p 型の $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ($-0.12 \leq x \leq -0.03$) における出力因子 P の温度依存性を示す⁸⁾。p 型材料は n 型

に比べてゼーベック係数が小さいため, 出力因子も Fig. 4 と比較して全体に小さくなっている。それでも $x = -0.03$ の合金の最大値は $P = 4.3 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ を示しており, Fe/V 非化学量論組成の合金に Ti 置換した場合²³⁾ より大きくなっている。さらに, p 型のハーフホイスラー化合物 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ ³⁰⁾ と Ag ドープした Mg_2Si ³¹⁾ についても比較して示してある。ハーフホイスラー化合物は約 700 K 付近にピークがあるので高温性能に優れているが, 550 K 以下の温度範囲では p 型としても Fe_2VAl 系の方が出力因子の高い熱電材料である。

3.3 V/Al 非化学量論組成と重元素置換の複合効果

V/Al 非化学量論組成にすることにより, p 型と n 型ともにゼーベック係数の絶対値が増大すると同時にピーク温度が高温側にシフトする。このような特性は, より高温の廃熱を利用する熱電発電にとって大変都合がよいが, さらに性能指数を向上するためには熱伝導率を低減する必要がある。これまで Fe_2VAl 系熱電材料では, 重元素置換や粉末冶金法を用いて焼結体とすることで熱伝導率の低減が行われている。そこで, V/Al 非化学量論組成にする代わりに, V と同属の重元素である Ta で部分置換した合金 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ の熱電特性を紹介する。

$\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ において, Fe, V, Al 原子の各サイト占有率についてリートベルト法により調べた結果を Fig. 6(a) に示す⁹⁾。Fe 原子の Fe サイト占有率は Ta 組成によらず誤差範囲内で 1 であるが, Al 原子の Al サイト占有率は Ta 置換とともに減少している。一方, V 原子の V サイト占有率も Al 原子と同様に Ta 置換とともに減少していく。つまり, V 原子は Al サイトを占有し, 空席となった V サイトを Ta 原子が占有する可能性がある。Fig. 6(b) には, V 原子の Al サイト占有率, Ta 原子の V サイトおよび Al サイト占有率の Ta 組成依存性を示す。V 原子の Al サイト占有率および Ta 原子の V サイト占有率は Ta 置換にともなって増大するが,

Fig. 4 Temperature dependence of power factor P in $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ with $0.03 \leq x \leq 0.12$. Also plotted in the figure are the values of P for $\text{Zr}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{NiSn}$ ²⁸⁾ and Sb-doped Mg_2Si ²⁹⁾

Fig. 5 Temperature dependence of power factor P in $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ with $-0.12 \leq x \leq -0.03$. Also plotted in the figure are the values of P for $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ ³⁰⁾ and Ag-doped Mg_2Si ³¹⁾

Fig. 6 (a) (b) Site occupancy as a function of Ta composition x for $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$.

Ta 原子の Al サイト占有率はほとんど 0 になっている。以上のことから、 $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Ta}_x$ において、Ta 原子は Al サイトを置換するのではなく、実際には V サイトを占有しており、そのために押し出された V 原子が Al サイトを占有する。つまり、サイト選択性を考慮した組成式は $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{V}_x)$ と表され、その結果、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ と同様に V/Al 非化学量論効果により出力因子が向上し、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{Al}$ と同様に重元素置換により熱伝導率が低減すると考えられる。これらの相乗効果により、 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ は優れた熱電特性を示すことが期待できる。

$\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ において、Ta 置換した場合の VEC は 6 以上であるのでゼーベック係数の符号は負となり、Fig. 3 とほぼ同様な温度依存性を示す。この場合、 $x=0.03$ の合金でゼーベック係数は $-164 \mu\text{V/K}$ を示した⁹⁾。さらに、Fig. 3 に示した V/Al 非化学量論組成の場合と同様に、ゼーベック係数のピーク温度が Ta 組成の増加とともに高温側にシフトしており、 $x=0.12$ において 560 K にまで達する⁹⁾。ピーク形状は Ta 組成の増加にともなって緩やかになるため、広範囲の温度域で比較的高いゼーベック係数が保たれているが、Fig. 3 の V/Al 非化学量論組成と比較すると高温側のゼーベック係数の絶対値は若干減少する傾向にある。さらに、Ta 置換にともなう電気抵抗率の減少も、V/Al 非化学量論組成の合金とほぼ同様である。また、 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ は n 型であるが、 $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{V}_x)$ のように Ta の V サイト選択性を考慮して V/Al 非化学量論組成とすることで、V リッチの n 型だけでなく、Al リッチの p 型熱電材料設計も可能になる。

Fig. 7(a) は、 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ について 300 K における熱伝導率 κ を Ta 組成 x に対してプロットした結果である⁹⁾。

Fig. 7 (a) Thermal conductivity κ for $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ as a function of Ta composition x . κ is given by the sum of the electronic κ_e and lattice contribution κ_{ph} . (b) Lattice thermal conductivity κ_{ph} for $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$, $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{V}_{1+y}\text{Al}_{1-y}$ ⁸⁾ and $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{Al}$ ³²⁾ as a function of composition x, y .

Fe_2VAl ($x=0$) の熱伝導率は 27 W/mK であるが、Ta 置換により約 7 W/mK にまで低下している。一般に、熱伝導率 κ はフォノンによる成分 κ_{ph} とキャリアによる成分 κ_e の和で表される。このうちキャリア成分 κ_e は、ヴィーデマン・フランツ則 ($\kappa_e = L_0 T / \rho$, L_0 : ローレンツ数) を仮定すると電気抵抗率 ρ から求めることができる。Fig. 7(a) において測定した熱伝導率 κ と比較すると、電子成分 κ_e は小さく、フォノンによる熱伝導 κ_{ph} が支配的であることがわかる。このことから、Ta で部分置換することによりフォノン散乱の影響がより強まり、熱伝導率の低減に極めて有効である。 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ における重元素置換の効果を明らかにするために、Fig. 7(b) には $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+y}\text{Al}_{1-y}$ ⁸⁾ および $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{Al}$ ³²⁾ 合金の格子熱伝導率 κ_{ph} の組成変化を示す。まず、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}$ と $\text{Fe}_2\text{V}_{1+y}\text{Al}_{1-y}$ の κ_{ph} はほぼ同程度の大きさになっている。つまり、重元素置換の効果だけでなく非化学量論組成の効果も熱伝導率低減には同じ程度に有効であるといえる。 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ は両方の効果を有しており、このため Ta/V や V/Al 置換のみの合金よりも熱伝導率の低減効果も大きく表れている。一方、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{Al}$ 合金は焼結体の微細粒効果によりもともと熱伝導率は低い³²⁾、 $x=0.04$ 以上の組成では $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ とほとんど変わらない結果となっている。したがって、 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ についても微細粒の焼結体とすることにより、さらに熱伝導率は低減することが期待できる。

最後に、Fig. 8 は $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ の無次元性能指数 ZT の温度依存性である⁹⁾。400~500 K の温度域で $ZT=0.21 \sim 0.22$ という高い値を示しており、これは出力因子の増大と

Fig. 8 Dimensionless figure of merit ZT for $\text{Fe}_2\text{VTA}_x\text{Al}_{1-x}$ with $0.03 \leq x \leq 0.12$ as a function of temperature.

熱伝導率の低減の相乗効果によるものである。 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{Al}$ 焼結体の ZT は 400 K では 0.2 であり、500 K では急激に減少することが報告されている³²⁾。これに対して、 $\text{Fe}_2\text{VTA}_{0.05}\text{Al}_{0.95}$ では広い温度範囲で $ZT = 0.21 \sim 0.22$ を示しており、 Fe_2VAl 系のなかでは高性能な熱電材料である。

4. お わ り に

化学量論組成 Fe_2VAl において、ホイスラー構造における置換元素のサイト選択性を利用して元素置換すると、置換元素によってゼーベック係数の正負の符号も変化するので、熱電材料として p-n 特性を制御することができる。さらに、各種元素で置換した Fe_2VAl 系熱電材料のゼーベック係数を置換元素の組成ではなく、価電子濃度 (VEC) でプロットすると、ベースの Fe_2VAl に対する $\text{VEC} = 6$ を中心として、ゼーベック係数の符号は正から負に急激に変化しており、置換元素の種類によらずにすべてのデータがユニバーサルな 1 本の曲線にのることが確認されている。つまり、擬ギャップ系では元素置換によって電子構造を大きく変化させることなく、フェルミ準位のみを剛体バンド的にシフトさせることが可能である。しかし一方で、熱電材料としてはユニバーサル曲線上の最高値を超えるような性能向上は難しいことを意味している。ところが最近の研究によって、Fe/V 非化学量論組成の合金に元素置換すると、化学量論組成の合金を上回るようなゼーベック係数の増大が可能であることが明らかとなった。さらに、V/Al 非化学量論組成の合金では、元素置換をしなくてもゼーベック係数が大幅に増大するだけでなく、ピーク温度も室温付近から 500~600 K まで上昇するようになる。このため、組成制御のみで熱電性能のピーク温度をチューニングすることができるので、熱源温度に対応した材料設計が可能となる。この合金では V の代わりに Ta で置換することにより、V/Al 非化学量論組成の合金と同じようにゼーベック係数が増大して電気抵抗率が減少するだけでなく、さらに熱伝導率も大幅に低減できるため、400~500 K で $ZT = 0.21 \sim 0.22$ が得られている。

Fe_2VAl 系はもともと熱伝導率が高いために、従来の熱電材料と比べて変換効率では劣るものの、出力因子を評価指標とした発電性能は 600 K 以下の温度域において ZrNiSn ハーフホイスラー化合物や Mg_2Si 化合物よりも高くなっている。これは同じ温度差を与えた場合には、 Fe_2VAl 系がより大きな電力を発生できることを意味しており、移動体のように持続的に廃熱が発生する環境で利用するうえでは、 ZT の高い材料でなくても、むしろ出力因子が高い材料の方が有利である。また、発電性能が高いことは高出力密度化に寄与するので、熱電発電システムの小型化が可能である。とくに Fe_2VAl 系は材料密度も低いために質量あたりの出力が大きく、さらに耐熱性や耐久性も兼ね備えた材料であるので、移動体用の熱電発電モジュールとして早期の実用化が期待される。

本研究は、科学研究費補助金(基盤研究(B):課題番号 23360279 および基盤研究(C):課題番号 26420664)により行われた成果をまとめたものである。

文 献

- 1) Y. Nishino and K. Tsuchiya: *Materia Japan* **44**(2005) 629.
- 2) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani: *Phys. Rev. Lett.* **79**(1997) 1909-1912.
- 3) G. Y. Guo, G. A. Botton and Y. Nishino: *J. Phys. Condens. Matter* **10**(1998) L119-L126.
- 4) D. J. Singh and I. I. Mazin: *Phys. Rev. B* **57**(1998) 14352-14356.
- 5) Y. Nishino: *Materia Japan* **44**(2005) 648-653.
- 6) Y. Nishino: *The Science of Complex Alloy Phases*, ed. by T. B. Massalski and P. E. A. Turch, (TMS, Warrendale, 2005) pp. 325-344.
- 7) Y. Nishino and M. Mikami: *Kinzoku* **79**(2009) 231-236.
- 8) H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda and Y. Nishino: *Mater. Res. Express* **1**(2014) 015901-1-9.
- 9) K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, H. Miyazaki and Y. Nishino: *J. Appl. Phys.* **115**(2014) 033707-1-7.
- 10) G. D. Mahan and J. O. Sofo: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**(1996) 7436-7439.
- 11) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of the Properties of Metals*, (Clarendon Press, 1936).
- 12) Y. Nishino, H. Kato, M. Kato and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **63**(2001) 233303-1-4.
- 13) Y. Hanada, R. O. Suzuki and K. Ono: *J. Alloy. Compd.* **329**(2001) 63-68.
- 14) C. S. Lue and Y.-K. Kuo: *Phys. Rev. B* **66**(2002) 085121-1-5.
- 15) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001) 652-656.
- 16) H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 767-771.
- 17) Y. Nishino, S. Deguchi and U. Mizutani: *Phys. Rev. B* **74**(2006) 115115-1-6.
- 18) C. S. Lue, C. F. Chen, J. Y. Lin, Y. T. Yu and Y. K. Kuo: *Phys. Rev. B* **75**(2007) 064204-1-6.
- 19) M. Vasundhara, V. Srinivas and V. V. Rao: *Phys. Rev. B* **77**(2008) 224415-1-8.
- 20) C. S. Lue, R. F. Liu, M. Y. Song, K. K. Wu and Y. K. Kuo: *Phys. Rev. B* **78**(2008) 165117-1-5.
- 21) E. J. Skoug, C. Zhou, Y. Pei and D. T. Morelli: *J. Electron. Mater.* **38**(2009) 1221-1223.
- 22) S. Fujii, Y. Ienaga, S. Ishida and S. Asano: *J. Phys. Soc. Japan* **72**(2003) 698-704.
- 23) Y. Nishino and Y. Tamada: *J. Appl. Phys.* **115**(2014) 123707-1-8.
- 24) U. Mizutani: *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*, (CRC Press, New York, 2011) pp. 249-283.
- 25) K. Soda, S. Harada, M. Kato, S. Yagi, M. Inukai, H. Miyazaki, Y. Sandaiji, Y. Tamada, S. Tanaka, T. Sugiura and Y. Nishino:

- J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184**(2011) 236.
- 26) H. Scherrer and S. Scherrer: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D. M. Rowe, (CRC Press, New York, 1995) pp. 211–237.
- 27) H. Miyazaki, K. Renard, M. Inukai, K. Soda and Y. Nishino: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **195**(2014) 185–188.
- 28) H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki and S. Yamanaka: J. Alloy. Compd. **469**(2009) 50–55.
- 29) K. Kambe and H. Uono: J. Electron. Mater. **43**(2014) 2212–2217.
- 30) X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, G. Chen and Z. F. Ren: Nano Lett. **11**(2011) 556–560.
- 31) T. Sakamoto, T. Iida, A. Matsumoto, Y. Honda, T. Nemoto, J. Sato, T. Nakajima, H. Taguchi and Y. Takanashi: J. Electron. Mater. **39**(2010) 1708–1713.
- 32) M. Mikami, Y. Kinemuchi, K. Ozaki, Y. Terazawa and T. Takeuchi: J. Appl. Phys. **111**(2012) 093710–1–6.