

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760536

研究課題名(和文) 省エネルギー社会を実現するための高性能熱電変換ホイスラー薄膜の基礎的研究

研究課題名(英文) Study of development of Heusler-type functional materials for high performance thermoelectric thin films

研究代表者

宮崎 秀俊 (MIYAZAKI, HIDETOSHI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10548960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：熱電材料として注目されているホイスラー型Fe₂VAlの熱電特性の向上のために、高温で良好な熱で特性を有する材料の開発およびその薄膜化を試みた。Fe₂VAlに対し、様々なドーピング効果、非化学量論効果を試みることにより、正負ともに大きなゼーベック係数の絶対値を得るとともに、最高性能温度の上昇に成功した。また、放射光を用いた材料評価により、これらの大幅な熱電特性の向上は、非化学量論効果による電子構造の変調および局所結晶構造の制御に起因していることをこれまでに明らかにした。また、更なる熱電デバイスの普及を目指して、ホイスラーFe₂VAl薄膜の作製技術の確立も試みた。

研究成果の概要(英文)：For the application of thermoelectric materials to power generation, it is desirable to shift the peak temperature of the thermoelectric power factor up to, e.g., 600 K and above. The disadvantages of Fe₂VAl-based thermoelectric materials are a peak temperature of the thermoelectric power factor of <400 K and a high thermal conductivity value. To improve the thermoelectric properties of the Fe₂VAl-based alloys, the aims of my five-year research project were to explore new doping and substitution elements, and clarify the mechanism by which their thermoelectric properties are improved. The results are: 1) Improvement of the thermoelectric properties of the Heusler Fe₂VAl alloys due to the fabrication of the off-stoichiometric type Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} and fourth-element doping type Fe₂VAl_{1-y}Tay alloys. 2) Clarification of the improvement of the thermoelectric properties of the Heusler Fe₂VAl alloys. 3) Development of a thin-film deposition system for the fabrication of Fe₂VAl thin films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 金属物性・材料

キーワード：熱電材料 電子構造 薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化、環境汚染などの地球規模での環境悪化が深刻であり、世界的な環境保全、省エネルギーへの関心が高まっている。そこで、省エネルギー化を進めるために今まで無駄にしていた工場や車から排出される熱を利用することが可能な“熱電効果”を利用した熱発電に関する研究が活発に行われている。しかしながら、高い熱電性能を持つ材料は Bi-Te 系、Pb-Te 系の例に挙げられるように、材料コストが高く、重金属を多く使用している問題点があり、新規熱電材料の探索が必要不可欠である。Nishino らが発見したホイスラー型 Fe_2VAl 化合物は、金属元素のみから構成されているにも関わらず半導体的な電気伝導の挙動を示し、フェルミ準位近傍に鋭い状態密度の落ち込みを持つ擬ギャップを有する擬ギャップ系金属間化合物である。このような擬ギャップ系金属間化合物は、電子やホールをドープしフェルミ準位における擬ギャップの位置をコントロールすることにより、大きな熱電能を持った n 型および p 型熱電材料の創成を行うことが期待できる。

2. 研究の目的

そこで、本研究では Fe_2VAl に対し、様々なドーピング効果、非化学両論効果を試みることにより、正負ともに大きなゼーベック係数の絶対値を得るとともに、最高性能温度の上昇を試みる。また、放射光を用いた材料評価により、これらの熱電特性の向上の起源を解明することにより、新たな熱電材料の開発コンセプトを提案したい。また、得られた熱電特性向上のメカニズムを活用することにより、新たな設計コンセプトを用いた熱電材料の作製を試みる。また、更なる熱電デバイスの普及を目指して、ホイスラー- Fe_2VAl 薄膜の作製技術の確立も試みる。

3. 研究の方法

Fe_2VAl 系合金はアーク溶解法により作成し、全ての合金が单相であることを X 線回折測定により確認した。 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ 単結晶試料は、チョコラルスキー法により作製し、ラウエ測定から [100] 方向に沿って結晶成長していることを確認した。熱電特性は、ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率について測定した。角度分解光電子分光測定は、分子科学研究所 UVSOR-II BL5U において行い、放射光 X 線回折測定は、高輝度光科学センター SPring-8 BL02B2 にて行った。

4. 研究成果

(1) 高性能熱電材料 Fe_2VAl 合金の探索 (H. Miyazaki *et al.*, *Material Research Express* **1**, 015901 (2014)., K. Renard *et al.*, *Accepted to Journal of Applied Physics* (2014).)

従来の Fe_2VAl 合金は熱電性能のピーク温度がおよそ 300 K ~ 400 K であり、熱電デバ

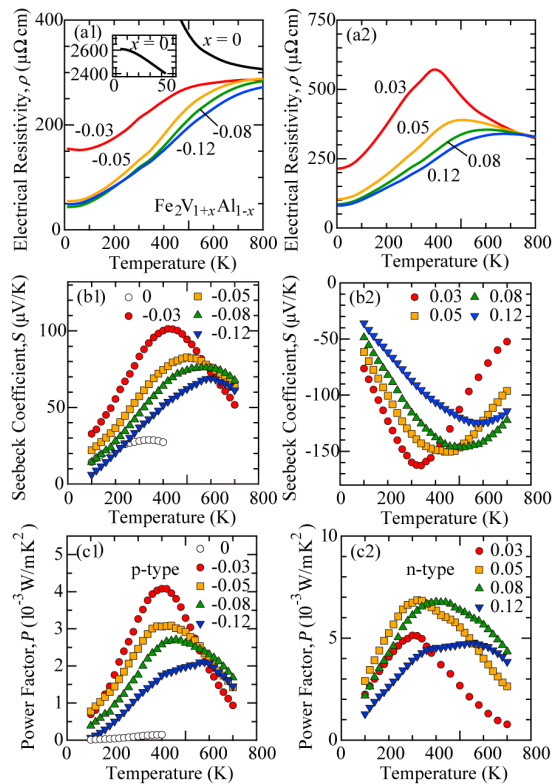


図 2. 非化学量組成 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ 合金の熱電特性の温度依存性

イスを作製するためには、そのピーク温度を 500 K ~ 600 K に向上させることが必要であった。そこで、従来のホイスラー合金の開発方針であるキャリアドープにより電子構造を剛体バンドモデル的に制御することによる熱電特性の向上だけではなく、積極的に電子構造を変化させる非化学両論効果を取り入れることにより、更なる熱電特性の向上を試みた。そこで、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ 合金を作製し、熱電特性を決定するとともに、置換に伴う熱電特性の変化を議論するために局所結晶構造解析および電子状態を詳細に決定した。その結果、V と Al の置き換えのみで n 型および p 型の熱電特性の大幅な向上に成功し、また、そのピーク温度を 500 K ~ 600 K へと向上させることに成功した(図 1)。光電子分光測定の結果、この熱電特性の向上は単純な剛体バンドモデルに起因するのではなく、置換に伴いフェルミ準位近傍の電子構造が大きく変化することに起因することを見出した。この結果から、新たな熱電材料の開発指針の提案が行えるのではないかと期待している。更なる熱電特性の向上のためには、ホイスラー化合物の高い結晶対称性に起因する高い熱伝導率の低減が必要不可欠である。そこで、非化学両論効果による熱電特性の向上にヒントを得た $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Ta}_x$ 化合物において、熱電特性の決定および詳細な結晶構造解析を行った。その結果、従来の材料より ZT が大幅に向上する材料の発見に至った。また、この熱電特性向上の起源は、先程の非化学量論効果による熱電特性の向上の他に、Al と Ta が単純に置き換わるのではなく、Ta が V サイ

トに置換され、押し出された V が Al サイトに侵入する、押し出し効果による熱電特性の向上も関与していることを明らかにした。

これまでの研究の結果、積極的に電子構造を改造する、また、局所的な結晶構造を変化させる、といった従来の熱電材料の開発方針を超えた材料設計に成功した。今後は、これまでに得られた知見を元に更なる熱電特性の向上に努めていく予定である。

(2) Fe₂VAl 合金における顕著な熱電特性の発現メカニズムの解明

非化学量論組成 Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} では、正負とも大きなゼーベック係数の絶対値を得るとともに、最高性能温度が上昇することがこれまでの研究で分かっている。しかしながら、これらの熱電特性の大幅な向上は、フェルミ準位近傍の電子構造の変化に起因していると考えられているものの、その起源はよく分かっていない。そこで、高い熱電性能を示す Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} の他に、詳細な熱電物性を決定しつつ、バンド構造を決定することが可能な単結晶 Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} を作製し、光電子分光測定を用いることにより、組成のずれに伴う電子状態の変化を詳細に調べた。図 3 に今回、単結晶試料の作製に成功した化学量論組成 Fe₂VAl および電子ドープ Fe₂V_{1.08}Al_{0.92} のラウエ写真およびその熱電特性の温度依存性を示す。明瞭なラウエスポットが観測されており、純良な単結晶試料であることを示している。また、その熱電特性は多結晶試料の振る舞いと一致しており、適切にキャリアがコントロールできている。この試料を用いて行った、角度分解光電子分光測定の結果、フェルミ準位近傍のバンドが置換量の増大とともに幅が広がっており、電子構造が大きく変化していることが分かる。バンド計算との

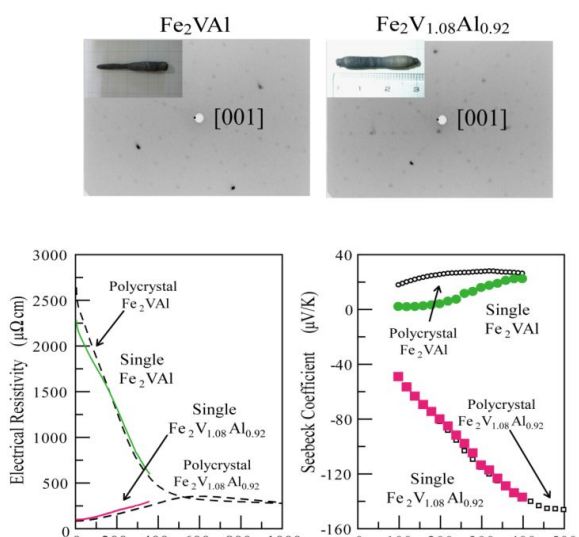


図 3. 化学量論組成 Fe₂VAl および電子ドープ Fe₂V_{1.08}Al_{0.92} のラウエ写真およびその熱電特性の温度依存性

比較の結果、この変化は、Fe 3d 状態の混成

強度に起因していると考えられており、従来の典型的な電子ドープ系における Fe₂VAl_{1-x}Si_x 等とは全く異なるメカニズムで熱電特性が変化していることを明らかにした。この結果は、非化学量論組成 Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} では従来の枠組みとは異なる熱電特性向上の開発指針の提案が必要であることを示しており、来年度以降、更なる研究を進める。

(3) 高性能熱電デバイス用 Fe₂VAl 薄膜作製装置の開発

フレキシブル性を有し、応用の範囲を広げる熱電デバイスの開発には、熱電材料の薄膜化は非常に有用である。しかしながら、金属間化合物薄膜の作製は、作製条件の最適化、基板の選択など、精密に決定すべき条件が多数あるため、熱電材料用の薄膜作製装置の設計が必要不可欠である。そこで、本開発では、熱電薄膜の作製のために以下の点を重視し、設計を行った。

- ・試料作製時に不純物の混入を防ぐため、超高真空下での蒸着を可能にすること。
 - ・最適な蒸着条件を決定するために、比較的、ゆっくりと蒸着できること。分子線エビタキシー法の適用が可能な事。
 - ・デバイス作成を目指し、比較的早い速度で蒸着できること。スパッタリング法の適用が可能な事。
 - ・様々な試料作製条件を試すことができるよう、効率よく試料を交換、搬送できること。ロードロック室が設置できること。
 - ・金属間化合物の純良な試料の作製のために、基板を加熱しながら蒸着できること。
 - ・将来、他の蒸着装置も設置できるように、装置に拡張性を持たせること。
 - ・試料評価の際に他の施設に装置を移送させることを考え、コンパクトな装置であること。
- 以上の条件を満たすよう、蒸着装置の設計を行い、平成 25 年度からは本格的に装置の開発・立上げを行った。現在、全ての装置が良好に動作するとともに、超高真空を維持できることを確認しており、今後、本格的な薄膜作製に移行する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9 件)

“Thermoelectric properties of the Heusler-type off-stoichiometric Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} alloys” H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda and Y. Nishino, *Materials Research Express* **1**, 015901 (2014).

doi:10.1088/2053-1591/1/1/015901

“Thermoelectric properties of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAl}_x\text{Ta}_{1-x}$ alloys” K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, **H. Miyazaki**, and Y. Nishino, Journal of Applied Physics **115**, 033707 (2014). 査読有
doi:10.1063/1.4861419

“Three-Dimensional Angle-Resolved Photoemission Spectra of EuO Thin Films” **H. Miyazaki**, H. Mitani, T. Hajiri, M. Matsunami, T. Ito, and S. Kimura, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **191**, 7 (4 pages) (2013). 査読有
doi:10.1016/j.elspec.2013.10.008

“Strongly hybridized electronic structure of YbAl_2 : An angle-resolved photoemission study” M. Matsunami, T. Hajiri, **H. Miyazaki**, M. Kosaka, and S. Kimura, Physical Review B **87**, 165141 (5 pages) (2013). 査読有
doi:10.1103/PhysRevB.87.165141

“Atomic and electronic Structure of ultrathin $\text{Bi}(111)$ films grown on Bi_2Te_3 substrates: Evidence for a strain-induced topological phase transition” T. Hirahara, N. Fukui, T. Shinohara, M. Yamada, M. Aitani, **H. Miyazaki**, M. Matsunami, S. Kimura, T. Takahashi, S. Hasegawa, and K. Kobayashi, Physical Review Letters **109**, 227401 (5 pages) (2012). 査読有
10.1103/PhysRevLett.109.227401

[学会発表](計15件)

“ホイスラー型熱電材料 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ における熱電特性向上のメカニズムの解明” **宮崎 秀俊**, Renard Krystel, 山田友一郎, 森 侑礼, 西野洋一, 日本金属学会 2014 年春季講演大会, 2014 年 3 月 23 日 東京工業大学

“ハーフホイスラー型熱電材料 ZrNiSn における元素ドーピングが及ぼす電子構造への影響” **宮崎 秀俊**, 吉田 健人, 服部 健吾, 西野洋一, 日本金属学会 2014 年春季講演大会, 2014 年 3 月 21 日 東京工業大学

“角度分解光電子分光を用いた非化学量論組成 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ の電子構造” **宮崎 秀俊**, 西澤 一晃, 曾田 一雄, 松波 雅治, 木村 真一, 西野 洋一, 日本物理学会 2013 年秋季講演大会, 2013 年 9 月 26 日 徳島大学

“高分解能粉末 X 線回折法によるハ

ーフホイスラー型熱電変換材料 ZrNiSn の構造解析” **宮崎 秀俊**, 山田友一郎, 中野 輝章, 西野 洋一 日本金属学会 2013 年春季講演大会, 2013 年 3 月 29 日 東京理科大学

“軟 X 線光電子分光を用いたホイスラー型熱電材料 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ の電子状態” **宮崎 秀俊**, 田中 優, 山田 友一郎, 泉 雄大, 室 隆桂之, 曾田 一雄, 西野 洋一 日本金属学会 2012 年秋季講演大会, 2012 年 9 月 17 日 金沢大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.emat.nitech.ac.jp/solid/>

<http://wakate.adm.nitech.ac.jp/node/219>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 秀俊 (MIYAZAKI HIDETOSHI)

名古屋工業大学・若手研究イノベータ養成センター・助教

研究者番号：10548960