

令和 2 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401  
研究種目：若手研究  
研究期間：2018～2019  
課題番号：18K13789  
研究課題名(和文) 構造欠陥制御によるホイスラー型熱電変換材料薄膜の低熱伝導率化と高熱電性能の実証  
研究課題名(英文) Reduction in the thermal conductivity of Heusler-type thermoelectric material thin film by controlling structural defects  
研究代表者  
山田 晋也 (Yamada, Shinya)  
大阪大学・基礎工学研究科・助教  
研究者番号：30725049  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、低環境負荷の新しい熱電変換材料としてFe系フルホイスラー合金(Fe<sub>2</sub>VAl, Fe<sub>2</sub>TiSi等)が注目され始めているが、その作製の難しさから信頼性の高い薄膜作製技術開発や物性評価が十分に行われてこなかった。本研究は、Fe系フルホイスラー合金薄膜の作製技術を確立し、バンド構造由来の電気・熱電物性の制御を実証した。また、結晶規則度制御で熱伝導率を制御できる新たな可能性を見出した。Fe系フルホイスラー合金の熱電応用への可能性を広げ、薄膜熱電変換素子の実現に向けた指針を示すものである。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

Fe系フルホイスラー合金は、低環境負荷で高い熱電性能が期待されている一方、その作製の難しさから、信頼性の高い薄膜作製技術の開発や物性評価が十分に行われてこなかった。本研究は、Fe系フルホイスラー合金薄膜の作製技術の確立、電気・熱電特性の制御を実証した点に加えて、これまで議論されてこなかった熱電物性を制御する新たな手法を提言した。低環境負荷の新しい熱電変換材料の薄膜の高性能化の指針を提示した点に、産業、学術面の両方で大変意義のある研究であるといえる。

研究成果の概要(英文)：Fe-based Heusler alloys such as Fe<sub>2</sub>VAl and Fe<sub>2</sub>TiSi have been expected as a next-generation thermoelectric material to replace Bi-Te compounds from the viewpoint of not containing toxic elements. In this project, for applications as a potential thermoelectric material, we examined the possibility of improvement in thermoelectric performance of thin-film Fe-based Heusler alloys. First, we experimentally find that the presence of the V-Si antisite defect in the Si-substituted Fe<sub>2</sub>VAl films contributes to the significant reduction in the thermal conductivity. Second, we experimentally clarified the room-temperature Seebeck coefficient and thermal conductivity values of 101 μV/K and 5.6 W/(mK), respectively, for the Fe<sub>2</sub>TiSi films. These results will open a new way for Fe-based full-Heusler alloy thermoelectric materials.

研究分野：電気電子材料

キーワード：ホイスラー合金 熱電変換材料 薄膜 熱伝導率

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

デジタル家電や情報端末機器などの電子機器の小型化・高性能化に伴い、それに搭載されている半導体素子の発熱量は増加の一途を辿っている。今後も加速を続ける情報化社会において、IoT 機器の消費電力の増加は不可避であり、電子機器からの廃熱を有効利用できる発電システムの実現さえも重要となる。そのためには、熱電変換素子の小型化・軽量化を可能にする必要があり、熱電変換材料の高性能化のみならず薄膜化を実現する必要がある。

一般に、熱電変換材料の性能は、電気抵抗率( $\rho$ )、ゼーベック係数( $S$ )、熱伝導率( $\kappa$ )、温度( $T$ )からなる  $ZT = S^2 / (\rho \cdot \kappa) T$  で表される無次元性能指数( $ZT$ )で評価され、 $ZT > 1$  が実用化の目安とされている。室温付近で高い  $ZT$  を有している熱電材料として BiTe 系化合物が挙げられるが、Bi や Te は資源量に乏しく、有毒であることから、資源的に制約の少ない元素を用いた熱電材料の開発が求められている。

そこで研究代表者は、低環境負荷で高い熱電性能が期待されている Fe 系フルホイスラー合金 ( $\text{Fe}_2\text{VAI}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$  等)に注目している。その一つである  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  は、ホイスラー型の bcc 構造を基本構造とし、理論計算からフェルミ準位( $E_F$ )付近に鋭い擬ギャップ構造を有する非磁性半金属である[1]。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  はこれまで、構成元素を高温加熱して合成するバルク結晶を中心に材料の研究開発が進んでおり、室温から 500 K 程度の低温で高い熱電性能を有する材料であることが知られているが、 $\kappa$  は従来の熱電変換材料と比較して 1 桁程度高く、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系合金の現状での  $ZT$  の最大値は $\sim 0.3$  程度である[2]。一方、 $\rho$  の低減にはフォノン散乱を増大させることが有効であるが、薄膜の作製技術およびその特性評価はまだ十分に行われておらず、 $ZT > 1$  は未だ実証されていない。

研究代表者は、精密に組成制御された  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  単結晶薄膜の低温形成に成功し、バルク結晶の 1/3 以下の  $\kappa$  を実証した[3]。当時、バルク結晶の 3 倍以上の  $ZT$  は得られていたが、 $\rho$  は依然として従来の熱電変換材料より高く、更なる低減に向けた新技術開発が必要な状況にあった。

### 2. 研究の目的

研究代表者が開発した  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  単結晶薄膜の低温形成技術[3]を高度化し、Fe 系フルホイスラー合金薄膜の熱電性能を高性能化することで、熱電変換材料としての可能性を探索する。

### 3. 研究の方法

$\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基板を使用し、非化学量論組成 MBE 法を用いて Fe 系フルホイスラー合金薄膜を作製(基板温度:  $350^\circ\text{C}$ )した[3-5]。薄膜の構造評価には、RHEED, XRD, HAADF-STEM, EDX を用いた。電気特性を測定するために、フォトリソグラフィと Ar イオンミリングによりホールバネ素子を作製し、4 端子測定、ホール効果測定を行った。熱電特性を測定するために、熱起電力法による  $S$  の測定と 2 法による  $\rho$  の測定を室温で行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 低熱伝導率 $\text{Fe}_2\text{VAI}$ 系薄膜の実現

$S$  の向上と  $\rho$  の低減を試みるため、Al の一部を Si で置換した  $\text{Fe}_2\text{VAI}_{1-x}\text{Si}_x$  薄膜を作製した。図 1(a)の断面 HAADF-STEM 像に示すように、異相のない均一構造の  $\text{Fe}_2\text{VAI}_{1-x}\text{Si}_x$  薄膜( $x=0.43$ )が形成されていることがわかる。電気・熱電特性の評価を行った結果、擬ギャップバンド構造由来の電気・熱電物性の変化の実証に加えて  $\kappa$  が低減し、図 1(b)に示すように  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系合金では最小値となる  $\sim 3.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  を示した。それだけでなく、系統的な実験から  $L_{21}$  規則度と  $\kappa$  が関係している傾向を見出した。ホイスラー合金の結晶規則度(原子レベルの構造の規則性)が熱伝導率を制御する上で重要であり、バルク多結晶ではこれまで議論されてこなかった熱伝導率の制御について新たな知見を掲示することができた。この研究成果は Physical Review B 誌に掲載された[Phys. Rev. B 99, 054201 (2019)]。

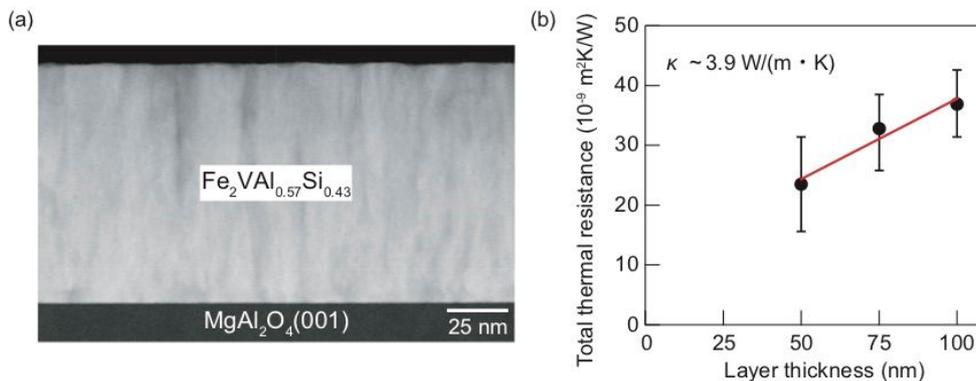


図 1.  $\text{Fe}_2\text{VAI}_{0.57}\text{Si}_{0.43}$  薄膜の(a)HAADF-STEM 像と(b)熱抵抗の膜厚依存性。

## (2) Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜の実証とその物性制御

作製した Fe<sub>2</sub>VAI<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.43) 薄膜の室温の ZT は約 0.11 と BiTe 系化合物 (ZT ~ 1.2) と比較して約 1 桁低い。これは、Fe<sub>2</sub>VAI が他の熱電材料と比較して材料自体の S が低いことが要因の一つとして考えられる。一方、Fe<sub>2</sub>TiSi と Fe<sub>2</sub>TiSn は理論計算ではあるが、我々の作製した Fe<sub>2</sub>VAI<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> 薄膜の約 3 倍の S を示すとされており、BiTe 系化合物に匹敵する S を実現できれば、室温で ZT

1.0 を実現できると報告されている [6]。これまでにこのバルク多結晶 [7] や薄膜 [8] の作製が行われてきたが、相分離が生じ易く [7]、詳細な熱電物性はほとんど明らかになっていない。そこで、非化学量論組成 MBE 法を用いて作製した Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜の構造や電気・熱電特性を明らかにすると共に、元素置換による物性制御を試みた。

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) 基板を使用し、Fe、Ti、Si を非化学量論組成比で同時蒸着することで Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜を作製 (基板温度 350 °C) した。薄膜作製後の RHEED 像から、良好な二次元エピタキシャル成長を示唆するストリークパターンが観測され、(111) 面における XRD 面内 スキャン測定の結果から、作製した Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜内に L<sub>21</sub> 規則構造が存在することが明らかになった。断面 HAADF-STEM 像と EDX 分析の結果から、異相のない均一な化学量論組成の Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜が形成されていることを確認した [図 2(a),(b)]。作製した Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜の室温におけるキャリア極性は p 型で、キャリア密度は約 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> であった。また、S は ~101 μV/K となり、κ は図 2(c) に示すように ~5.6 W/(m·K) と比較的低い値が得られた。これは、我々の作製した Fe<sub>2</sub>VAI 薄膜 [3] と比べて高い S と低い κ が両立した結果である [5]。この研究成果は Journal of Applied Physics 誌に掲載された [J. Appl. Phys. **127**, 055106 (2020)]。

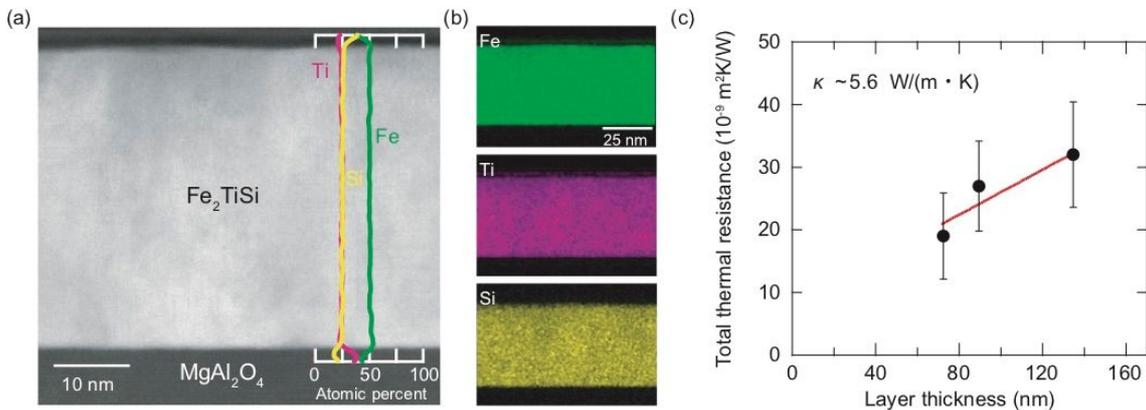


図 2. Fe<sub>2</sub>TiSi 薄膜の(a)HAADF-STEM 像, (b)EDX 面分析結果と(c)熱抵抗の膜厚依存性。

## <引用文献>

- [1] H. Okamura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3674 (2000).
- [2] S. Masuda *et al.*, J. Appl. Phys. **124**, 035106 (2018).
- [3] S. Yamada *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 115802 (2017).
- [4] K. Kudo *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 054201 (2019).
- [5] Y. Shimanuki *et al.*, J. Appl. Phys. **127**, 055106 (2020).
- [6] S. Yabuuchi *et al.*, Appl. Phys. Express **6**, 025504 (2013).
- [7] D. H. Jack *et al.*, Acta Metall. **20**, 787 (1972).
- [8] M. Meinert *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 085127 (2014).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Shimanuki Y., Kudo K., Ishibe T., Masago A., Yamada S., Nakamura Y., Hamaya K.                                     | 4. 巻<br>127                   |
| 2. 論文標題<br>Thermoelectric properties of single-phase full-Heusler alloy Fe <sub>2</sub> TiSi films with D03-type disordering | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>055106 ~ 055106 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br><a href="https://doi.org/10.1063/1.5141949">https://doi.org/10.1063/1.5141949</a>                 | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

|  |                            |
|--|----------------------------|
| 1. 著者名<br>Kudo K., Yamada S., Chikada J., Shimanuki Y., Ishibe T., Abo S., Miyazaki H., Nishino Y., Nakamura Y., Hamaya K. | 4. 巻<br>99                 |
| 2. 論文標題<br>Significant reduction in the thermal conductivity of Si-substituted Fe <sub>2</sub> VAl epilayers               | 5. 発行年<br>2019年            |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review B  | 6. 最初と最後の頁<br>054201-1 ~ 7 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1103/PhysRevB.99.054201  | 査読の有無<br>有                 |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                  |

|   |                     |
|---|---------------------|
| 1. 著者名<br>Miyazaki Hidetoshi, Tateishi Shogo, Matsunami Masaharu, Soda Kazuo, Yamada Shinya, Hamaya Kohei, Nishino Yoichi | 4. 巻<br>232         |
| 2. 論文標題<br>Direct observation of pseudo-gap electronic structure in the Heusler-type Fe <sub>2</sub> VAl thin film        | 5. 発行年<br>2019年     |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena  | 6. 最初と最後の頁<br>1 ~ 4 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.elspec.2018.12.003   | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-           |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>工藤 康平、嶋貴 雄太、石部 貴史、真砂 啓、山田 晋也、中村 芳明、浜屋 宏平       |
| 2. 発表標題<br>熱電ホイスラー合金Fe <sub>2</sub> TiSiエピタキシャル薄膜の電気・熱電特性 |
| 3. 学会等名<br>第166回日本金属学会春季講演大会東京工業大学 大岡山キャンパス               |
| 4. 発表年<br>2020年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嶋貫雄太, 工藤康平, 山田晋也, 石部貴史, 中村芳明, 浜屋宏平        |
| 2. 発表標題<br>熱電材料Fe <sub>2</sub> TiSiエピタキシャル薄膜の低温MBE成長 |
| 3. 学会等名<br>第80回応用物理学会秋季学術講演大会、北海道大学 札幌キャンパス          |
| 4. 発表年<br>2019年                                      |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>工藤康平, 山田晋也, 近田尋一郎, 嶋貫雄太, 石部貴史, 阿保智, 宮崎秀俊, 西野洋一, 中村芳明, 浜屋宏平 |
| 2. 発表標題<br>Si置換したFe <sub>2</sub> VAlエピタキシャル薄膜の熱伝導率                    |
| 3. 学会等名<br>第66回応用物理学会春季学術講演大会、東京工業大学 大岡山キャンパス                         |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>K. Kudo, S. Yamada, R. Okuhata, J. Chikada, Y. Shimanuki, Y. Nakamura, and K. Hamaya     |
| 2. 発表標題<br>Electrical and thermoelectric properties of single-crystalline Fe <sub>2</sub> VAl films |
| 3. 学会等名<br>第2回フォノンエンジニアリング研究グループ研究会、KKRホテル熱海  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|