

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360279

研究課題名(和文) 擬ギャップ系ホイスラー化合物の熱電特性に及ぼす非化学量論組成の効果

研究課題名(英文) Off-stoichiometry effect on the thermoelectric properties of the pseudogap Heusler compounds

研究代表者

西野 洋一 (NISHINO, Yoichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50198488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：非化学量論組成 $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ 合金に元素置換すると、電気抵抗率が減少すると同時にゼーベック係数が増大する。ゼーベック係数の価電子濃度(VEC)依存性において、p型はFeリッチ合金( $x < 0$ )で $110 \mu\text{V}/\text{K}$ 、n型はVリッチ合金( $x > 0$ )で $-180 \mu\text{V}/\text{K}$ に達する。一方、V/Al非化学量論効果により、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ および $\text{Fe}_2\text{VTaxAl}_{1-x}$ 合金においてゼーベック係数の絶対値が増大するだけでなく、ピーク温度が400-600 Kまで上昇する。とくにTa置換と非化学量論の複合効果により熱伝導率が大幅に減少するため、無次元性能指数は400-500 Kで $ZT=0.22$ を示す。

研究成果の概要(英文)：A combination of a large Seebeck coefficient and a low electrical resistivity has been obtained for the off-stoichiometric  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  alloys owing to the doping of quaternary elements. On the basis of the valence electron concentration (VEC) dependence of the Seebeck coefficient, a large negative value of  $-180 \mu\text{V}/\text{K}$  can be obtained for the V-rich ( $x > 0$ ) alloys, whilst good p-type materials with  $110 \mu\text{V}/\text{K}$  are derived from the Fe-rich ( $x < 0$ ) alloys. Because of the V/Al off-stoichiometry effect, a large Seebeck coefficient as well as a low electrical resistivity has also been found for  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  and  $\text{Fe}_2\text{VTaxAl}_{1-x}$  alloys, together with a large shift of their peak temperatures towards high temperatures of 400-600 K. The heavy element Ta doping combined with the off-stoichiometry effect leads to a significant decrease in the thermal conductivity, so that the dimensionless figure of merit reaches  $ZT=0.22$  at around 400-500 K.

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：ホイスラー化合物 擬ギャップ 熱電変換材料 ゼーベック効果 価電子濃度 非化学量論組成 光電子分光 電子構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 擬ギャップ系  $Fe_2VAl$  化合物は、第四元素置換により大きなゼーベック係数を示すため、低環境負荷の熱電材料として国内外で注目されている。 $Fe_2VAl$  基熱電材料のゼーベック係数は、置換元素の種類によらず合金の価電子濃度に依存しており、ベースである  $Fe_2VAl$  のバンド構造によって決定される。言い換えれば、元素置換のみではフェルミ準位が剛体バンド的にシフトするだけであるため、化学量論組成の合金についてゼーベック係数を大幅に増大させることは困難である。

(2) 最近になって、ベースの  $Fe_2VAl$  の組成を化学量論比からわずかにずらしてから元素置換すると、化学量論組成の場合よりも大幅にゼーベック係数が増大することを見出した。この結果は、非化学量論組成の効果を利用して擬ギャップ構造を巧みに制御することにより、熱電性能の飛躍的な向上が可能であることを示唆している。

2. 研究の目的

(1) 非化学量論組成  $Fe_2VAl$  合金について、擬ギャップ構造を大きく崩すことなくフェルミ準位近傍のバンド構造を制御できるかどうかを調べる。さらに第四元素置換を行なって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、熱電特性の飛躍的な向上を目指す。具体的には、ゼーベック係数の絶対値として p 型では  $110 \mu V/K$  以上、n 型では  $180 \mu V/K$  以上に増大させることを目標とする。さらに、ゼーベック係数のピーク温度として、 $500 \sim 600K$  まで高温化することを目標として性能向上を図る。

(2) ボルツマン輸送方程式を基礎におけば、ゼーベック係数はフェルミ準位における状態密度の傾きと絶対値の比に比例する。そこでバンド計算や高分解能光電子分光実験により、ゼーベック係数はフェルミ準位における擬ギャップ構造だけで決まるかどうかを見極める。とくに軟 X 線光電子分光の実験は、非化学量論組成の合金についてゼーベック係数の増大機構を解明していく上で不可欠の研究方法である。

3. 研究の方法

(1) 非化学量論組成  $Fe_2VAl$  として、Fe/V および V/Al の組成比をそれぞれ化学量論比からずらした合金を作製して、非化学量論単独の効果または元素置換との複合効果により熱電特性が飛躍的に向上するかどうかを調べる。とくにゼーベック係数の価電子濃度 (VEC) 依存性を系統的に測定し、p 型と n 型についてゼーベック係数の絶対値の増大およびゼーベック係数のピーク温度の高温化に注目して性能向上を図る。

(2) 本研究のもう一つの目的は、擬ギャップ

系ホイスラー化合物において、ゼーベック係数はフェルミ準位における擬ギャップ構造だけで決まるかどうかを見極めることであるが、このためには良質の単結晶を用いた高分解能光電子分光実験が不可欠である。本研究では、非化学量論組成の  $Fe_2VAl$  系化合物について、単結晶試料の角度分解光電子分光実験を詳細に行うとともに、バンド計算による電子構造予測とも対比して熱電特性向上の起源を明らかにする

4. 研究成果

(1) 非化学量論組成  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  をベースとして元素置換した合金において、p 型については Fe リッチ ( $x < 0$ ) の  $Fe_{2-x}(V_{1+x-y}Ti_y)Al$  合金でゼーベック係数は  $S=110 \mu V/K$  を示し、n 型については V リッチ ( $x > 0$ ) の  $Fe_{2-x}V_{1+x}(Al_{1-y}Si_y)$  合金で  $S=-180 \mu V/K$  に達しており、いずれも化学量論組成をベースとする合金を上回る大きさである。また、非化学量論組成の合金の場合においても、第四元素置換によって合金の価電子濃度 (VEC) を変化させると、図 1 に示すように、化学量論組成の合金 ( $x=0$ ) と同様に置換元素の種類によらずゼーベック係数は一本の特性曲線で整理することができる。つまり、Fe/V 非化学量論組成  $Fe_2VAl$  をベースとする合金においても、第四元素置換によってバンド構造が大きく変化しないことを示している。化学量論組成の合金では  $VEC=6.0$  付近を中心に変化しているが、Fe リッチ合金 ( $x < 0$ ) の曲線は  $VEC=6.0$  より大きい方にシフトし、V リッチ合金 ( $x > 0$ ) では  $VEC=6.0$  より小さい方にシフトしている。ゼーベック係数の VEC 依存性に着目すると、Fe リッチ合金では化学量論組成の場合に比べて p 型 ( $S > 0$ ) のゼーベック係数が顕著に増大しており、反対に n 型 ( $S < 0$ ) では V リッチ合金の方が大きくなる。

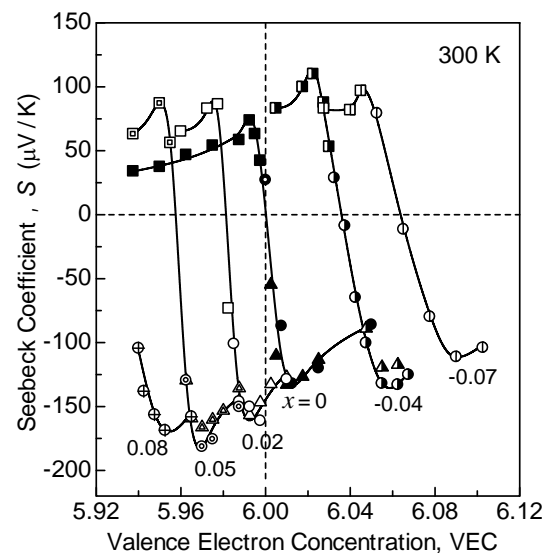


図 1.  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  におけるゼーベック係数の価電子濃度 (VEC) 依存性 (印は Si 置換合金, 印は Ti 置換合金, 印は Ir 置換合金)

さらに, Fe/V 非化学量論組成の合金に対して Ta および Si を同時置換したところ, 電気抵抗率は Ta 置換によりほとんど変化がなく, またゼーベック係数は負の値を示してわずかに減少した。一方, 熱伝導率は Ta 置換によって大幅に減少して室温で 6.8 W/mK となった結果, 無次元性能指数は  $ZT=0.29$  という大きな値を示した。

(2) Fe/V 非化学量論組成  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  合金の軟 X 線光電子分光測定の結果, 化学量論組成の合金と比較して Fe リッチ組成ではフェルミ準位直下で大きく状態密度が増加しており, p 型熱電材料の特徴である価電子帯上端様の状態密度分布を示す。また, V リッチ組成では擬ギャップ構造の一部として n 型熱電材料に共通の肩構造がフェルミ準位に見られた。光電子分光では非占有状態を直接明らかにできないが, V リッチ組成でフェルミ準位直上の状態密度が増加していると考えられる。これらの状態は, フェルミ準位直上の状態も含め, アンチサイト Fe あるいは V に起因している。さらに元素置換すると剛体バンドモデルで期待されるようにバンド全体がシフトしており, これは置換元素の d 状態が Fe-V の 3d バンドと共通バンドを形成したためである。このような元素部分置換によるシフトでフェルミ準位上下の状態密度差がさらに拡大し, ゼーベック係数が増大すると考えられる。

以上のような非化学量論組成による電子構造の変化は, 剛体バンドモデルでは予測できず, 第四元素置換の詳細な効果とともに光電子分光測定で初めて実験的に明らかにできた。したがって, 熱電特性の向上に向けて, まずアンチサイト置換によってフェルミ準位近傍の電子構造を大きく変化させ, 第四元素置換によってフェルミ準位のエネルギー位置を最適化する手法が有効である。

(3) V/Al 非化学量論組成の  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  合金において, Al リッチ合金 ( $x < 0$ ) および V リッチ合金 ( $x > 0$ ) のいずれも化学量論組成 ( $x = 0$ ) の合金の電気抵抗と比較して低温側で著しく減少しており, 正の温度依存性が現れている。このことから, 非化学量論組成とすることでキャリア数が増加したものと考えられる。また, 図 2(a) の Al リッチ合金 ( $x < 0$ ) のゼーベック係数  $S$  は正の値を示すことから p 型になっており, 最大で  $S=100 \mu V/K$  にまで達している。ゼーベック係数のピーク温度は組成比の変化量に伴って高温にシフトしており, 最高で 600 K まで上昇している。また, ピーク形状は組成比の変化量に伴って緩やかなものとなり, 広範囲の温度域で高いゼーベック係数が保たれている。一方, 図 2(b) の V リッチ合金 ( $x > 0$ ) のゼーベック係数  $S$  は n 型で最大で  $S=-160 \mu V/K$  にも達する。さらにゼーベック係数のピーク温度は最高で 580 K まで上昇しており, ピーク形状も次第に緩やかになる

ため, より高温域まで高いゼーベック係数が保たれる。

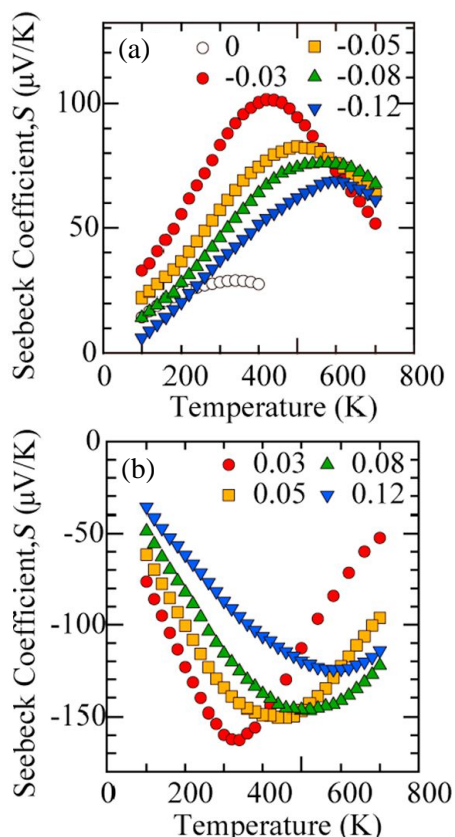


図 2.  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  におけるゼーベック係数の温度依存性 ( (a) は Al リッチ合金 ( $x < 0$ ), (b) は V リッチ合金 ( $x > 0$ ) )

ゼーベック係数の値は, フェルミ準位における状態密度の傾きや大きさに深く関係していることから, 図 3 にゼーベック係数のピーク温度を価電子濃度 (VEC) に対してプロットした。ここでは, Si 置換および Ti 置換合金のピーク温度も示してある。非化学量論組成の合金を含めてすべてのデータが一本の曲

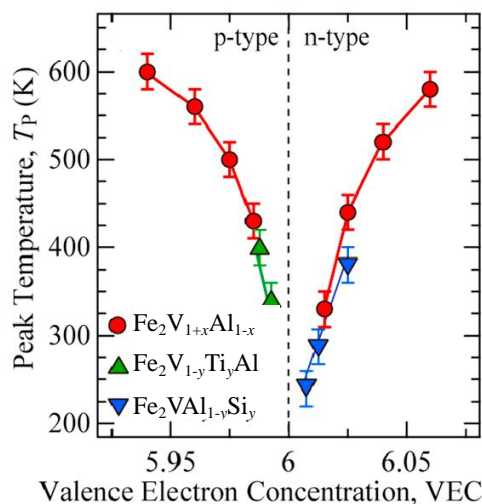


図 3.  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ ,  $Fe_2V_{1-y}Ti_yAl$ ,  $Fe_2VAl_{1-y}Si_y$  におけるゼーベック係数のピーク温度  $T_p$  の価電子濃度 (VEC) 依存性

線に載っていることから、VEC を調節することによりゼーベック係数のピーク温度をコントロールできると考えられる。第四元素置換の場合と比較して V/Al 非化学量論組成の方がピーク温度は大幅に高温にシフトしており、組成の変化量に対して VEC の変化量が大きいことが原因であると考えられる。

(4) V/Al 非化学量論組成  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の高分解能光電子分光測定の結果、V リッチ組成になるほど擬ギャップを構成する Fe 3d-V 3d 状態間の混成が強くなり、擬ギャップのエネルギー幅も大きくなることを明らかにした。この擬ギャップ幅の増大が熱電特性向上の起源であると推測した。さらに、化学量論組成および V/Al 非化学量論組成の合金単結晶をチヨクラルスキー法により作製して 3 次元角度分解光電子分光測定により電子構造を実験的に決定するとともに第一原理バンド計算と比較した。その結果、化学量論組成の  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  では点においてバンドがフェルミ準位を横切っており、バンド計算で予想されるホールポケットが形成されている。一方、V リッチの  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  合金ではバンドが高束縛エネルギーに大きくシフトするとともに分散が小さくなっており、擬ギャップ幅が増大していることが示唆された。したがって、V/Al 非化学量論組成の合金における熱電特性の大幅な向上は、電子ドーピングに伴うフェルミ準位のシフトに加え、非化学量論効果に伴う擬ギャップ幅の増大が寄与している可能性がある。

(5) Ta で部分置換した合金  $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$  において、電気抵抗率は Ta 置換とともに減少し、ゼーベック係数は n 型で  $-162 \mu\text{V}/\text{K}$  に達し、ピーク温度は 560 K まで上昇した。この結果は、 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  の V リッチ合金の場合とほぼ同じである。Ta 置換合金では、熱伝導率も  $8.5 \text{ W}/\text{mK}$  まで低下し、無次元性能指数は 400-500 K 付近で  $\text{ZT}=0.22$  という大きな値となった。 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$  における Ta のサイト選択性を明らかにするために、放射光粉末 X 線回折実験で得られた回折パターンについてリートベルト解析を行った。その結果、Ta は Al サイトではなく V サイトを優先的に占有しており、押し出された V が Al サイトを占有していることが分かった。つまり、 $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$  の熱電性能は Ta の重元素置換と V/Al 非化学量論組成の複合効果により向上していると考えられる。

上記のような Ta のサイト選択性を利用して、V サイトに Ta を置換し、V/Al 非化学量論組成とすることで p 型 n 型両方の熱電特性の向上を図った。その結果、Al リッチ合金は p 型で、出力因子の最大値は  $4.4 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$  という大きな値となった。また、熱伝導率は約  $7 \text{ W}/\text{mK}$  まで減少し、無次元性能指数は 380 K において  $\text{ZT}=0.21$  まで達した。一方、V リッチ合金は n 型で、出力因子は  $5.1 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$  となった。また、熱伝導率は約  $7 \text{ W}/\text{mK}$  まで減

少し、無次元性能指数は 360 K において  $\text{ZT}=0.28$  まで達しており、300-600 K の広範囲の温度域で高い熱電特性を示した。このような熱電特性の大幅な改善により廃熱利用の熱電発電への応用の可能性がきわめて高くなった。

(6) ハーフホイスラー化合物  $\text{ZrNiSn}$  の高分解能光電子分光測定の結果、半金属的な擬ギャップ構造が確認された。さまざまな格子欠陥を仮定したバンド計算を行って実験結果と比較した結果、空孔サイトに Ni が侵入型欠陥として存在するため半金属的な電子構造が形成されると結論した。そこで Zr サイトに価電子数が 1 つ多い Nb をドーピングしたところ、光電子スペクトルは全体的にブロードになるが、連続的に高束縛エネルギー側にシフトしており、電子ドーピングにより電子構造が剛体バンド的に変化している様子が示唆された。さらに Zr サイトに価電子数が小さい Y をドーピングした結果、ホールドーピングにより p 型熱電材料の作製に成功するとともに、Y 置換がフェルミ準位の剛体バンド的制御に有効であることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)

Y. Nishino, Y. Tamada, Doping Effects on Thermoelectric Properties of the Off-stoichiometric Heusler Compounds  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , 査読有, J. Appl. Phys., 115 巻, 2014, 123707/1 - 8  
DOI:10.1063/1.4869395

H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda, Y. Nishino, Thermoelectric Properties of the Heusler-type Off-stoichiometric  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  Alloys, 査読有, Mater. Res. Express, 1 巻, 2014, 015901/1 - 9  
DOI:10.1088/2053-1591/1/1/015901

K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, H. Miyazaki, Y. Nishino, Thermoelectric Properties of the Heusler-type  $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$  Alloys, 査読有, J. Appl. Phys., 115 巻, 2014, 033707/1 - 7  
DOI:10.1063/1.4861419

西野洋一, 三上祐史, ホイスラー化合物熱電材料の実用化研究 材料設計からモジュール開発まで, 査読有, 日本物理学会誌, 68 巻, 2013, 350 - 357

K. Soda, S. Harada, M. Kato, S. Yagi, S. Sandaiji, Y. Nishino, Origin of Large Thermoelectric Power in Off-stoichiometric  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ -based Alloys, 査読有, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 18 巻, 2011, 142004/1 - 4  
DOI:10.1088/1757-899X/18/14/142004

Y. Nishino, Development of Thermoelectric Materials Based on  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  Heusler Compound for Energy Harvesting

Applications, 査読有, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 18 巻, 2011, 142001/1 - 6

DOI:10.1088/1757-899X/18/14/142001

西野洋一, 三上祐史, ホイスラー型 $Fe_2VAl$ の熱電材料設計と熱電モジュールの開発, 査読有, までりあ, 50 巻, 2011, 155 - 157

DOI:http://dx.doi.org/10.2320/materia.50.155

K. Soda, S. Harada, M. Kato, S. Yagi, M. Inukai, H. Miyazaki, Y. Sandaiji, Y. Tamada, S. Tanaka, T. Sugiura, Y. Nishino, Soft X-ray Photoemission Study of Thermoelectric Alloys  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  and  $Fe_{2-x}V_{1+x}Ti_yAl$ , 査読有, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 184 巻, 2011, 236 - 239

DOI:10.1016/j.elspec.2011.03.001

〔学会発表〕(計 71 件)

M. Mikami, Y. Nishino, Development of Heusler-type  $Fe_2VAl$  Alloys for Thermoelectric Power Generation, TMS Symposium on Alloys and Compounds for Thermoelectric and Solar Cell Applications II (招待講演), 2014 年 2 月 16 日 ~ 19 日, San Diego, USA

西野洋一, ホイスラー化合物熱電材料の開発と廃熱利用発電への応用, 日本真空学会東海支部 2014 年研究例会 (招待講演), 2014 年 2 月 3 日, 名古屋

H. Miyazaki, T. Nakano, K. Soda, Y. Nishino, Electric and Local Crystal Structure of the Half-Heusler Compound  $ZrNiSn$ , The 32nd International Conference on Thermoelectrics, 2013 年 6 月 30 日 ~ 7 月 4 日, 神戸

K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, H. Miyazaki, Y. Nishino, Effect of Ta Substitution on the Thermoelectric Properties of Heusler-type  $Fe_2VAl_{1-y}Ta_y$  Compounds, The 32nd International Conference on Thermoelectrics, 2013 年 6 月 30 日 ~ 7 月 4 日, 神戸

Y. Nishino, Development of Thermoelectric Heusler Compounds for Energy Harvesting Applications, XV International Forum on Thermoelectricity (招待講演), 2013 年 5 月 20 日 ~ 24 日, Tallinn, Estonia

西野洋一, ホイスラー化合物熱電材料の開発と熱電発電モジュールへの応用, 平成 25 年電気学会全国大会シンポジウム (招待講演), 2013 年 3 月 20 日 ~ 22 日, 名古屋

K. Soda, S. Harada, M. Kato, H. Miyazaki, Y. Nishino, F. Ishikawa, Y. Yamada, S. Fujimori, Y. Saitoh, Angle-resolved Photoemission Study of Heusler-type  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$ , The 12th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 2012 年 9 月 16 日 ~ 21 日, Saint-Malo, France

玉田裕子, 西野洋一,  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  合金の n 型熱電特性に及ぼす Si 置換の効果【優秀ポスター賞受賞】, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 講演大会, 2011 年 11 月 7 日 ~ 9 日, 沖縄

〔図書〕(計 3 件)

三上祐史, 内山直樹, 西野洋一, 多様な熱源に対応する熱電発電システム技術 (分担執筆), S&T 出版 (2013) 256 (116-129)

三上祐史, 内山直樹, 西野洋一, 次世代自動車, EV/HEV 対応省エネ「熱」マネジメント ~ 排熱回収技術から断熱・遮熱材料まで ~ (分担執筆), (株) 情報機構 (2013) 210 (60-69)

内山直樹, 三上祐史, 西野洋一, 熱電変換技術の基礎と応用 (分担執筆), シーエムシー出版 (2011) 251 (220-227)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 5 件)

名称: 熱電変換材料

発明者: 西野洋一, 宮崎秀俊, 山田友一郎

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-099117

出願年月日: 2014 年 5 月 13 日

国内外の別: 国内

名称: 熱電変換材料および発電方法

発明者: 西野洋一, 田中 優

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-532993

出願年月日: 2013 年 2 月 6 日

国内外の別: 国内

名称: THERMOELECTRIC MATERIAL AND METHOD FOR GENERATING ELECTRICITY

発明者: Y. Nishino, S. Tanaka

権利者: Nagoya Institute of Technology

種類: 特許

番号: US Patent Appl. 13/820,786

出願年月日: 2013 年 3 月 18 日

国内外の別: 外国

名称: 熱電変換材料

発明者: 西野洋一, 玉田裕子

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-231196

出願年月日: 2011 年 10 月 21 日

国内外の別: 国内

名称: 熱電変換材料

発明者: 西野洋一, 宮崎秀俊, 田中 優

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-231196

出願年月日：2011年6月27日  
国内外の別：国内

取得状況（計 1件）

名称：熱電変換材料の製造方法  
発明者：西野洋一  
権利者：名古屋工業大学  
種類：特許  
番号：特許第4750349号  
取得年月日：2011年5月27日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

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

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

西野 洋一 (NISHINO, Yoichi)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50198488

##### (2) 研究分担者

曾田 一雄 (SODA, Kazuo)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70154705