

# 鉄系ホイスラー合金の熱電特性

物質系専攻 66155 山口 耕平

指導教員：高木 英典（教授）、野原 実（准教授）

キーワード：熱電変換、巨大熱起電力、バンド計算、フラットバンド

## 1 緒言

熱電変換素子は熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換できる素子であり、冷媒を用いない冷却機や廃熱により発電する電池など、環境負荷の小さな冷却や発電の鍵になると期待されている。熱起電力  $S$  が大きく電氣的損失である電気抵抗率  $\rho$  が小さいほど素子の最大出力は大きくなるが、高い電気伝導性を示す金属は通常熱起電力が小さく、高い出力因子 ( $PF = S^2/\rho$ ) を実現することはそう簡単ではない。

大きな熱起電力は、フェルミレベルを中心にエネルギー軸に対して非対称なバンド構造を持つ場合にあらわれる。このため、従来の熱電材料ではそのバンド構造は、図 1:(a) のような非対称な電子（ホール）ポケットを持つ。さらに、高対称結晶におけるポケットの高縮重度を利用し伝導に寄与するキャリア数を増やすことで、熱起電力、電気伝導性ともに向上させている。実際、実用材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、結晶の 6 回対称性による 6 重縮退した『マルチポケット』を利用している。

最近、非対称バンドの新しい例として、『プリン型フラットバンド』という新しいモデルが提唱された [1]。これは、図 1:(b) に示すように、ほとんど分散の無いフラットなバンドから一方にのみ分散したような構造で、バンドの非対称性から高い熱起電力があらわれる。さらに、フラットバンドによる大きな DOS のためマルチポケットのような縮重が無くても金属的な低い電気抵抗率が実現されることが期待される。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の金属伝導を巨大熱起電力と両立させた高い熱電特性も、このモデルで説明出来るとして注目を集めている。

近年、WIEN2K などの計算パッケージにより比較的簡単にバンド計算を行うことが可能となってきた。計算により以上のような『ポケット』や『フラットバンド』を持つ物質をデザインし、その上で物質開発を行えば、高性能な熱電材料を効率的に開発できると考えられる。

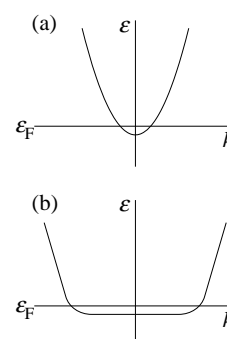


図 1: (a) ポケット型バンド。(b) プリン型フラットバンド。

## 2 目的

『ポケット』や『フラットバンド』といった特徴的なバンド構造をキーワードとした物質設計を行い、高性能な熱電材料を開発することを目的とした。その舞台として鉄系ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  とその関連物質に着目した。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  は電子ドーピングにより金属伝導と n 型の大きな熱起電力が共存し、高い出力因子を持つ材料である [2]。また、伝導帯上部にあるほとんど分散の無いバンドをフェルミレベルまで下げることが出来れば、フラットバンドシナリオを実現できる。本研究では、バンド計算を用いて材料の設計を行い、実際にこれを合成することで設計の妥当性を検討する。

## 3 実験

FLAPW 法による *Ab initio* バンド計算は、計算パッケージ WIEN2K にて行った。ホイスラー合金の合成は、化学量論比で秤量の後アーク溶融法にて融解させ、真空封管中 800 °C で 1 週間アニールし行った。5K までの熱電特性は Quantum Design 社製の Physical Property Measurement System (PPMS) にて測定した。

## 4 結果と考察

### 4.1 バンド計算による、Fe系ホイスラー合金における高性能な熱電材料の設計

本項では、バンド計算を通して元素置換によりバンド構造を制御した材料設計を提案した。

ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、図2に示すように $\Gamma$ 点のホールポケットとX点の電子ポケットを持つ。すでに知られているn型材料としての比較的高い性能は、6重縮退したX点の電子ポケットにキャリアドープしたことによる『マルチポケットシナリオ』で説明出来る。ただし、同じくフェルミレベルに存在する $\Gamma$ 点のホールポケットが、n型の熱起電力に逆の寄与を与え、これを打ち消してしまうという問題点がある。

ホイスラー合金におけるp型熱電材料開発を検討した。p型とするには、X点の電子ポケットの寄与を無くし $\Gamma$ 点のホールポケットのみ輸送現象に寄与するようにする必要がある。すなわち、ギャップを大きくしホールを導入する必要がある。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のバンド構造に対する元素の寄与を調べたところ、図2に示すように電子ポケットを作るバンドにはVのd軌道が大きく寄与していることが分かった。3dレベルがVよりもエネルギー的に高いTiをVサイトに置換することで、電子ポケットを持ち上げギャップを大きくすることが出来ると考えた。

Tiを用いたホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ のバンド計算を行ったところ、図3:(a)に示すように、確かにTiのd軌道に由来するバンドは、高エネルギー側に持ち上げられ、価電子帯側には $\Gamma$ 点に大きなホールポケットが表れた。TiはVに対して電子が一個少ないことから、 $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ は過度にホールドープされた金属となっている。よって、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のVサイトにTiを置換していくことで、キャリアドープとともにギャップが開き、p型の高い熱電性能を実現できると予想された。

次に、n型熱電材料開発を検討した。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ には、伝導帯側0.4~0.5 eVにかけて $\Gamma$ 点からX点へのフラットバンドがある。これをフェルミレベルまで下げることによって、プリン型フラットバンドを実現したn型熱電材料を開発できる可能性がある。Vよりもdレベルの高く等電子配置の元素として、同じ5族の4d金属であるNbを用いたホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ のバンド構造を図3:(b)に示す。X点での電子ポケットはフラットバンドと同レベルまで持ち上げられ、プリン型フラットバンドに起因する高いn型特性を示すことが予想される。

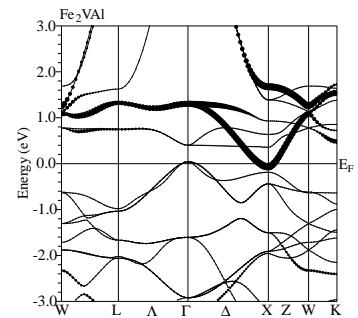


図2:  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のバンド構造。線の太さはVのd軌道の寄与の大きさを表す。

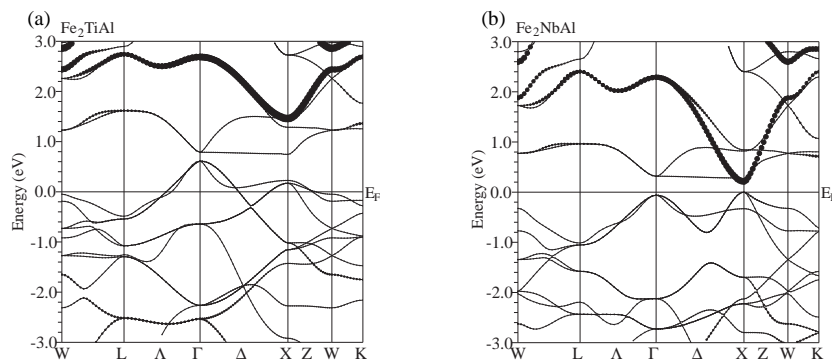


図3: (a) $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ 、(b) $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ のバンド構造。

### 4.2 $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ におけるホールポケットを利用した型熱電材料の開発

バンド計算からの予想を実験的に検証するために、固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ を合成した。XRDパターンによると、固溶体  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ は全ドープ領域においてホイスラー構造を保ち、副生成物も見られなかった。図4:(a)にその格子定数を置換量  $x$ の関数として示すが、直線関係からVegard則を満たしており、この系は全率固溶することが分かった。

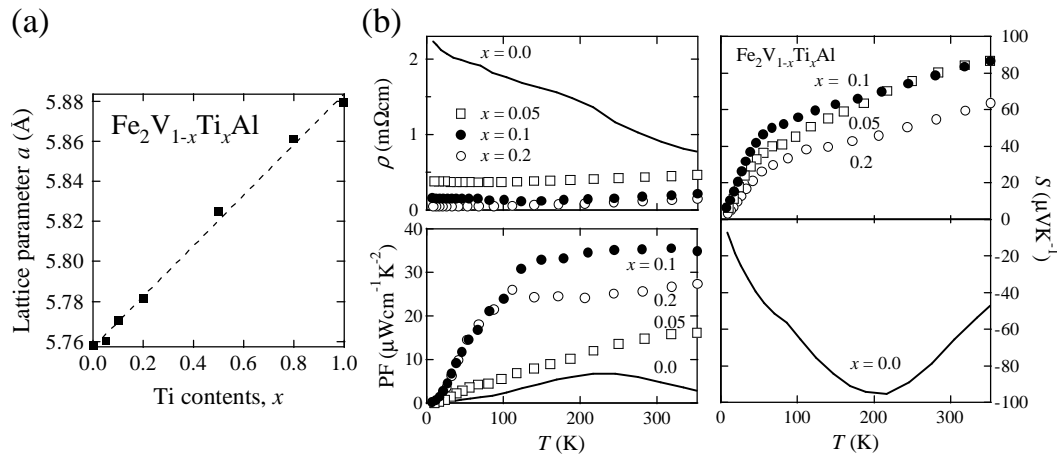


図 4: 立方晶  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ) の (a) 格子定数  $a$  の Ti 置換量  $x$  依存性、及び (b) 電気抵抗率  $\rho$ 、出力因子 PF、熱起電力  $S$  の温度依存性。

図 4:(b) に  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) の熱電特性を示した。ノンドープで半導体的な温度依存性を示していた電気抵抗率は、置換量  $x$  の増加とともに急激に減少し、 $x > 0.05$  で  $\rho = 500 \mu\Omega\text{cm}$  以下となり金属的な温度依存性を示すようになった。ノンドープの  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は負の熱起電力を示し、これは X 点の 6 重縮退によりフェルミレベルで n 型の性質が優勢であることを示している。しかし、少量の Ti 置換により熱起電力は正に変わり、p 型の性質を示すようになった。この変化は、Ti ドープが単なるキャリアドープにとどまらず、電子ポケットの影響を軽減させることに成功したためではないかと推測される。350K において、 $x = 0.05$  及び 0.1 のサンプルで、熱起電力は最大+87  $\mu\text{V}/\text{K}$  にまで達した。

このように巨大な熱起電力と金属的な電気伝導が実現され、 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$  は、100 K から 350 K の幅広い温度域で出力因子  $S^2/\rho \sim 35 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$  を示した。これは、p 型のホイスラー、ハーフホイスラー合金において、報告されている最大の値であり、実用材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵する。このように本研究では、ホイスラー合金において元素置換によるバンド制御から高性能な p 型熱電材料を開発することに成功した。

### 4.3 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$ における、プリン型フラットバンドを利用した n 型熱電材料の開発

ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  は、アーク溶融法により合成を試みたが、得られた結晶は顕微鏡下で相分離していることが確認できた。本研究により、 $\text{Fe}_2\text{NbAl}$  は平衡相としては存在しないと言える。

## 5 総括

バンド計算を通してホイスラー合金のバンド構造のキャラクターを明らかにし、元素置換によってバンド制御が可能であることが分かった。また、得られた知見から高性能な熱電変換材料の設計を行い、 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}$  において、高い出力因子を実現させることが出来た。本研究では、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の V サイトに対する置換のみを検討したが、コントロールパラメータを V サイトだけでなく Al サイトにも広げることで、ホイスラー合金におけるフラットバンドを利用した高性能な n 型材料を実現することが出来るのではないかと考えられる。

[1]K. Kuroki, R. Arita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 083707 (2007).

[2]Y. Nishino, S. Deguchi and U. Misutani, *Phys. Rev. B* **74**, 115115 (2006).

## 学会発表

[1] 山口耕平、野原実、高木英典、「ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  の p 型熱電特性」 第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道工大、2007 年 9 月)