

# 擬ギャップ系 $\text{Fe}_2\text{VAI}$ の熱電材料としての可能性

西野 洋一

(名古屋工業大学工学研究科物質工学専攻)

Thermoelectric Application of the Pseudogap  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  System

Y. Nishino

(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology)

## 1. はじめに

ホイスラー合金は、F. Heusler の発見による  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  に代表されるように、強磁性でない元素を組み合わせて強磁性を示すところに特徴がある。最近になって、強磁性の遷移金属を含むにもかかわらず、強磁性が消失する境界にあるホイスラー合金として  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  が注目されている。この合金の比抵抗は 2 K で  $3000 \mu\Omega\text{cm}$  にも達しており、半導体的な負の温度依存性を示す<sup>1)</sup>。またバンド計算によれば、フェルミ準位に鋭い擬ギャップをもつ非磁性半金属である<sup>2)</sup>。このような擬ギャップ系では、フェルミ準位近傍の状態密度の傾きが急峻であることから、ゼーベック係数に代表される熱電特性の向上が期待できる。擬ギャップ構造を制御するには、化学量論組成からわずかにずらす方法<sup>3-5)</sup> および第四元素で部分置換する方法<sup>6,7)</sup> があり、その結果、ゼーベック係数の絶対値は  $100 \sim 150 \mu\text{V/K}$  にも増大することが確認されている。本講演では、元素置換した  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  について新しい熱電材料として応用の可能性を検討する。

## 2. 擬ギャップの制御

Mott の理論によれば、ゼーベック係数はフェルミ準位における状態密度の絶対値に反比例し、そのエネルギー勾配に比例する。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  ではフェルミ準位が深い擬ギャップの谷間に位置しており、合金組成のわずかな変化によって、バンド構造をほとんど変えずにフェルミ準位を最適化することができる<sup>3)</sup>。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  のバンド計算<sup>2)</sup>によれば、フェルミ準位近傍において、 $\Gamma$ 点には Fe の  $t_{2g}$  バンドによるホールポケット、X 点には V の  $e_g$  バンドによる電子ポケットが共存する。もともとキャリア数が非常に少ないので、元素置換により価電子濃度がわずかに変化すると、フェルミ準位のエネルギー位置は擬ギャップの中心から大きくシフトする。

ホイスラー構造における置換元素のサイト選択性<sup>8)</sup>を利用すると、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  の V サイトは周期表で Fe より左側にある遷移金属で置換することができる。たとえば、V を Ti で部分置換すると総価電子数が減少するので、フェルミ準位はより低エネルギー側にシフトする。このとき、キャリアに占めるホールの割合が増加して、ゼーベック係数は正の値を示す。また、V を Mo で部分置換するとフェルミ準位は高エネルギー側にシフトして電子の割合が増加するので、ゼーベック係数は負の値を示す。一方、Al サイトを Si で置換することもできるが、総価電子数が増加するのでゼーベック係数は負の大きな値を示すようになる。

## 3. 熱電特性に及ぼす元素置換効果

Si 置換によるゼーベック係数と比抵抗の組成変化を Fig. 1 に示す<sup>6)</sup>。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  ( $x=0$ ) のゼーベック係数  $S$  の符号は正で、300 K において  $S=30 \mu\text{V/K}$  である。Si でわずかに置換すると、 $S$  の符号が負になるとともに絶対値が急激に増加しており、 $x=0.05$  では最大値の  $|S|=130 \mu\text{V/K}$  を示した。しかし  $x>0.05$  の組成範囲において、 $|S|$  は組成とともに少しずつ小さくなった。また、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  ( $x=0$ ) の比抵抗は 300 K において約  $750 \mu\Omega\text{cm}$  であるが、 $x=0.05$  の Si 置換では半分程度に減少し、 $x=0.10$  では約  $1/3$  の大きさになっている。低温における比抵抗の減少にともなって、400 K 以下の温度範囲では金属的な電気伝導を示すようになる。

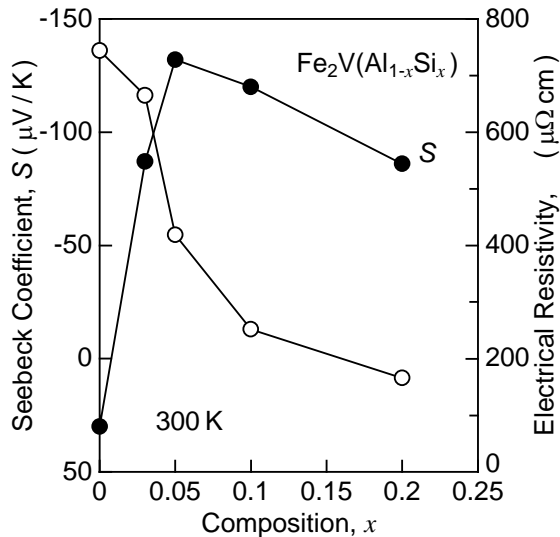


Fig. 1 Seebeck coefficient  $S$  and electrical resistivity  $\rho$  at 300 K as a function of Si composition  $x$  in  $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ .

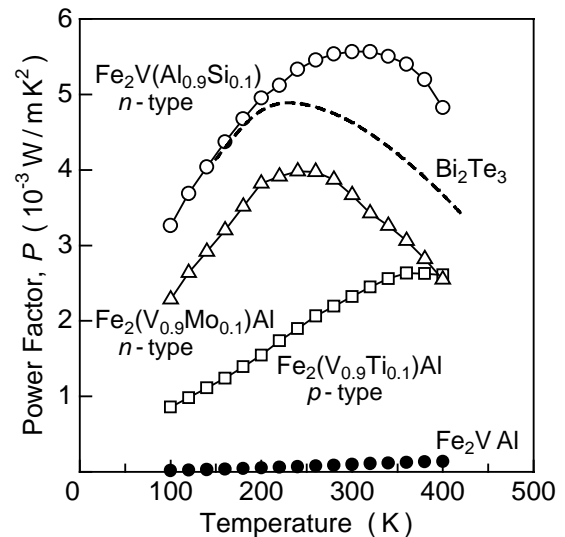


Fig. 2 Power factor,  $P = S^2/\rho$ , as a function of temperature in  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ -based alloys. The dotted curve shows that for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

以上のように、電子濃度効果を巧みに利用して元素置換することにより、比抵抗  $\rho$  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。Fig. 2 は、熱電材料としての性能を出力因子 ( $P = S^2/\rho$ ) により評価した結果である<sup>7)</sup>。Si および Mo 置換により、n 型で大きな出力因子が得られている。とくに Si 置換では  $P = 5.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  にも達しており、既存の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を上回る出力因子を示す。また Ti 置換のゼーベック係数は Mo 置換よりも小さいが、p 型として大きな出力因子が得られている。

#### 4. 今後の課題と展望

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  系は Bi-Te 系のように有害な重元素を多量に含まないため、環境にやさしい熱電材料として有望である。しかし  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の熱伝導度は約  $25 \text{ W/mK}$  と比較的高いので<sup>5)</sup>、実用化においては格子熱伝導度の低減が最大の課題である。そのためにも元素置換は有効であり、とくに原子量の大きい元素で置換することにより、比抵抗に及ぼす影響を最小限にして熱伝導度を実質的に低減することができる。

一方、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は低温で大きな電子比熱を示すことから、 $d$  電子による重い電子系の候補であると考えている<sup>1)</sup>。寺崎<sup>9)</sup>によれば、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  と  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  はともに重い電子的であり、系の過剰なエントロピーが相転移によって解放されない点で共通している。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系では、擬ギャップとスピン揺動の効果が見事に調和して巨大な熱電効果が発現する可能性がある。

#### 参考文献

- 1) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1909.
- 2) G. Y. Guo, G. A. Botton and Y. Nishino, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) L119.
- 3) Y. Nishino, H. Kato, M. Kato and U. Mizutani, Phys. Rev. B **63** (2001) 233303.
- 4) Y. Hanada, R. O. Suzuki and K. Ono, J. Alloys Comp. **329** (2001) 63.
- 5) C. S. Lue, and Y.-K. Kuo, Phys. Rev. B **66** (2002) 085121.
- 6) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano, J. Japan Inst. Metals (2001) 652.
- 7) H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano, J. Japan Inst. Metals **66** (2002) 767.
- 8) Y. Nishino, Mater. Sci. Eng. A **258** (1998) 50.
- 9) 寺崎一郎, 日本応用磁気学会誌 **27** (2003) 172.