

Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Al 合金における熱電特性向上の起源 Origin of Remarkable Enhancement of Thermoelectric Power in Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Al Alloys

曾田 一雄^a, 原田 翔太^a, 大和田 毅^a, 犬飼 学^a, 加藤 政彦^a, 八木 伸也^a,
宮崎 秀俊^b, 三大寺 悠介^c, 杉浦 隆寛^c, 西野 洋一^c

Kazuo Soda^a, Shota Harada^a, Takeshi Ohwada^a, Manabu Inukai^a, Masahiko Kato^a, Shinya Yagi^a,
Hidetoshi Miyazaki^b, Yusuke Sandaiji^c, Takahiro Sugiura^c, Yoichi Nishino^c

^a名古屋大学, ^b分子研, ^c名古屋工業大学

^aNagoya University, ^bInstitute for Molecular Science, ^cNagoya Institute of Technology

新しい熱電材料 Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Al の価電子帯及び内殻電子構造を軟 X 線光電子分光で調べた。化学量論組成からのずれで生じたアンチサイトクラスターによってフェルミ準位 E_F 近傍の電子構造が大きく変化し, Ir 置換で E_F 位置が変わることが示された。これにより熱電能が大きく増大すると考えられる。

The valence-band and core-level electronic structures of thermoelectric materials Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Al have been investigated by soft X-ray photoelectron spectroscopy. The valence-band structure near the Fermi level E_F is drastically changed by the anti-site clusters induced by the off-stoichiometric change x , while the position of E_F may be tuned by the Ir substitution y . This leads to the remarkable enhancement of their thermoelectric power.

キーワード：熱電能, 電子構造, 鉄基ホイスラー型合金

背景と研究目的： Fe₂VAlを母材としたホイスラー型合金は, 現在実用化されているBi系半導体熱電材料と比べ, 高い機械的強度と環境安全性, 低い材料コストをもち, 新しい熱電材料として注目される[1]。これまでに, 我々は, 高分解能軟X線光電子分光を用いて Fe₂VAl合金系の電子構造を調べ, 組成変化に伴う電子構造変化と熱電特性との関連を調べてきた[2, 3]。その結果, Fe₂VAlは, フェルミ準位 E_F を挟んで鋭い擬ギャップを示す半金属的電子構造をもち, 第4元素による部分置換に伴う価電子濃度と電子構造の制御によって熱電特性を制御できることが分かった。

特に, (Fe_{1-z}M_z)₂VAl (M は遷移金属)などの第4元素により部分置換した系の熱電能は, 価電子濃度に対して一つの共通の関数で関係づけられる。温度 T での熱電能は, E_F 上下の $\sim 2k_B T$ (k_B はボルツマン定数)範囲の電子構造で決まるので, 熱電能の組成(価電子濃度)依存は, 置換量が小さな範囲では, 電子構造は変化せず, E_F が価電子濃度で決まるとする剛体バンドモデルでほぼ説明できる。

しかし, Fe_{2-x}V_{1+x}Alの熱電能は, 図1に示すように, 非化学量論的組成ずれによって剛体バンド的な予測とは定性的にも全く異なる組成依存を示す。さらに, 組成ずれに加えて第4元素で部分置換したFe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Alでは, 電気抵抗率の低下とともに熱電能が増大(300

Kで約 $-170 \mu\text{V K}^{-1}$)し, 性能指数が $8.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ にまで向上することが最近見出された[4]。

そこで本研究では, 熱電特性向上の指針を得るため, Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Alの電子構造, 特に, フェルミ準位近傍の電子構造と構成元素の化学状態を軟X線光電子分光によって直接調べ, この合金における顕著な熱電特性の発現機構を明らかにすることを目的とした。

実験： 光電子分光測定は, SPring-8 BL27SUで測定温度20 Kで行った。試料には, アーク溶解法で作製した多結晶試料Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Al ($x = 0 \sim 0.05$, $y = 0 \sim 0.03$)を用い, 測定に必要な

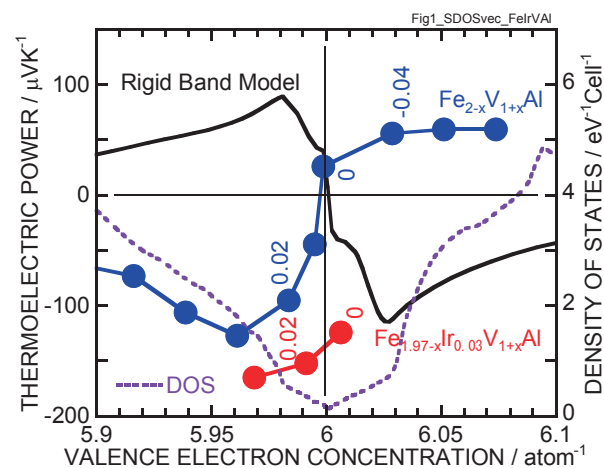


Fig. 1. Thermoelectric power of Fe_{2-x-y}Ir_yV_{1+x}Al and one predicted from a rigid band model.

清浄表面は超高真空下で試料を破断することにより得た。励起光子エネルギーは900 eVであり、全エネルギー分解能は約0.16 eVである。

結果と考察： 図2に Fe_2VAl のバンド計算結果とともに $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Ir}_y\text{V}_{1+x}\text{Al}$ の価電子帯スペクトルを示す。 Fe_2VAl では、バンド計算とほぼ一致し、 E_F に向う強度の減少と E_F の肩構造が擬ギャップの存在を示す。 $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ ($y = 0$)では、V組成が減ると、Vサイトを占めたアンチサイトFeによると考えられる構造が束縛エネルギー $E_B \sim 0.3$ eVに生じ、 E_F 直下の強度が増す。これがp型熱電能増大をもたらすと考えられる。一方、V組成が増えると、 $E_B \sim 0.5$ eVの構造が成長するが、 E_F の肩構造は変化しない。V 2p内殻準位スペクトルにはFeサイトを占めたアンチサイトVに起因する成分が見られ、その化学シフトよりアンチサイトVでは価電子数が増加していると考えられる。したがって、 $x > 0$ では、おそらくこのアンチサイトVによる3d状態が E_F 直上で増加し、n型熱電能が発現すると考えられる。これらの変化は剛体バンドモデルでは予測できず、電子分光分析で初めて実験的に明らかにできた。

さらにIr置換を行うと、 $E_B = 0 \sim 1$ eVの主dバンドの強度が変化するが、形状（特に、 E_F の肩構造の存在）は大きく変わらない。化学量論組成 ($x = 0$) でIr置換を行った場合の熱電能の増大は、他の第4元素置換の場合と同程度であり[1]、Feサイトを置換した遷移金属d状態によって詳細な変化は異なるものの、価電子濃度の増加によって E_F 位置が高エネルギー側へわずかに移ることでn型熱電能を示すと考えられる[3]。実際、 $x = 0.02$ では、主dバンドの立ち上がりは $\text{Fe}_{1.98}\text{V}_{1.02}\text{Al}$ に比べて約0.03 eVだけ高束縛エネルギー側にシフトする。これは、剛体バンド的に E_F が移動し、組成ずれで生じたアンチサイトVの3d状態の寄与が増えてn型熱電能がさらに増大することを示唆する。これらは、以前の結果と同じく、第4元素置換で剛体バンド的に E_F 位置を調整できることを示す。

アンチサイトにおける価電子数増減や電子状態変化の傾向は、 Fe_3Al や Fe_2VAl におけるサイト選択性と関連していると思われ、バンド計算からも推測される[5]。一方、スーパーセルを用いた $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ のバンド計算によると、組成ずれによって擬ギャップ内にd状態が出現すると予測される[6, 7]。今回のエネルギー分解能では、これらの状態の存在を明確に示せない。また、今回の光電子分光測定では非占有状態の変化を明らかにできない。しか

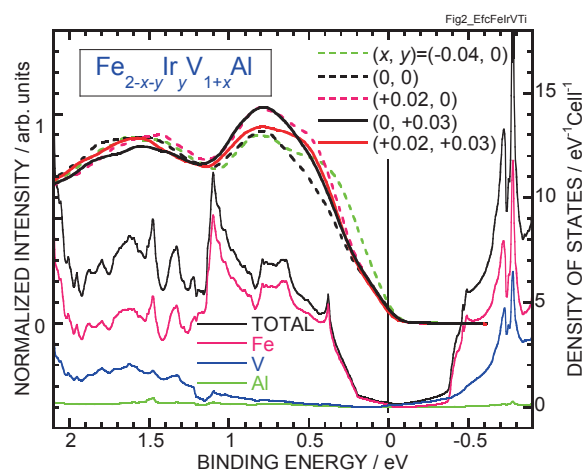


Fig. 2. Valence-band spectra of $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Ir}_y\text{V}_{1+x}\text{Al}$.

し、n型 $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Ir}_y\text{V}_{1+x}\text{Al}$ の高い熱電能発現には、FeとVが互いにアンチサイトを占有することにより生じる結晶内ナノクラスターが与える電子構造変化が大きく関与していると推察される。したがって、熱電能向上に向けて、まずアンチサイト置換によって E_F 周りの電子構造を大きく変化させ、次に、第4元素置換によって E_F 位置を微調整することが考えられる。これらの結果は、材料機能に与える結晶内ナノクラスターの役割と重要性を示す。

今後の課題： 本研究ではn型熱電材料について調べた。今後、 $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{Al}$ などのp型熱電材料についても電子構造と熱電能との関係を明らかにし、また、部分置換による電子状態変化の系統性を理論的に解明することが課題である。さらに、この電子状態変化は角度分解光電子分光によって実験的に明瞭にできると予想される。これらによって今回得た電子構造変化と熱電能発現に関する仮説の妥当性が確認できると考える。

参考文献

- [1] Y. Nishino, *The Science of Complex Alloy Phases*, ed. by T. B. Massalski and P. E. Turchi (TMS, Warrendale, 2005) p.325.
- [2] H. Miyazaki *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156-158** (2007) 347.
- [3] K. Soda *et al.*, *Adv. Synchrotron Rad.* (2009) *to be published*.
- [4] T. Sugiura and Y. Nishino *J. Japan Inst. Metals* **73** (2009) *in press*.
- [5] A. Bansil *et al.*, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 13396.
- [6] J. Deniszczczyk, *Acta Phys. Pol. B* **32** (2001) 529.
- [7] S. Fujii *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 698.