

# Half-Heusler 規則構造の格子サイト占有に基づく熱電特性制御

木村 好里<sup>1)</sup> CHAI Yaw Wang<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

廃熱など多様な熱源を利用して温度差で発電する熱電変換は、原理的に稼働時における CO<sub>2</sub> 排出ゼロで発電できる技術であり、持続的発展を目標に環境エネルギー問題の解決を図る有効手段として広く認識されている。地球上には様々な規模の熱エネルギーが未利用のまま分散しているが、これらを電気エネルギーとして回収できる可能性がある。一般に熱電材料の性能は、無次元性能指数  $zT = (S^2\sigma/\kappa)T$  を用いて評価され、ゼーベック係数(熱起電力) $S$  と電気伝導率  $\sigma$  を大きく、熱伝導  $\kappa$  を小さくすることで  $zT$  を向上できる<sup>(1)-(4)</sup>。 $S$  と  $\sigma$  はキャリアを介して基本的にトレードオフの関係にあり材料組成の調整による独立した制御は困難である。熱伝導率  $\kappa$  はキャリア成分と格子(フォノン)成分の和で表され、キャリア濃度を最適化して電気出力を最大にするため、キャリアの影響を受けない格子成分の制御は性能改善の鍵となる。目安として  $zT=1$  以上かつ温度差 250 K 程度の条件により、約10%を超える変換効率  $\eta$  が見込まれる<sup>(1)</sup>。

熱電材料研究の長い歴史において、冷却や精密な温度制御に使用するペルチェ熱電素子は、例えばレーザー発振機の温度管理などに実用されて情報社会を支えている。ゼーベック熱電素子による発電に関しては、材料性能とモジュール変換効率を飛躍的に改善することが永年の課題であり、経済的に低コスト化が必須となる一般用途での社会実装は現状において進んでいない。熱電発電の技術は宇宙探査船の電源 RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator) という特殊用途において確かな実績を残している。例えばアメリカ航空宇宙局の Voyager (1号・2号)では、1977年の打ち上げから木星と

土星の探査を経て2012年頃に太陽系外に出て以来、現在も航行を続け50年にわたるミッションを RTG が支えている。温度差を確保することで長期間継続して発電できる熱電変換のメリットが理解できる。また、熱源の温度や規模を問わないことも熱電発電の特徴であり、産業活動や一般生活の廃熱利用に限らず、再生可能エネルギー発電やエネルギーハーベスタなど広い用途に対して期待を集めている。最近では特に IoT (Internet of Things) 技術とその応用展開を支える独立電源としての役割に大きな価値が見いだされている。実用化には熱電発電モジュールの小型化と高効率化が必要であり、熱電材料には低温における出力因子  $S^2\sigma$  の向上、厳しい制約の熱マネジメントの基盤としての低い熱伝導率が要求される。

Voyager ミッションで実証されているように、固体素子で構成されて機械摺動部を持たない熱電モジュールには、メンテナンス不要で長期使用できるメリットがある。使用条件によって、温度サイクルの熱応力や機械的な振動による疲労破壊、高温での酸化や腐食による材料劣化が実用上の問題となる。従って高性能はもちろん、長期寿命を支える耐久性と信頼性が熱電材料の特性として求められる。これらの観点から、熱膨張係数、耐酸化特性などの物理的、化学的性質が互いに近くなるように同一材料から N 型と P 型の素子を作り分けることが有利である。金属間化合物 Half-Heusler は魅力的な候補材料の一つである<sup>(5)-(8)-(46)-(50)-(52)</sup>。本稿では、環境低負荷の元素だけで構成できる合金系として MNiSn (M: Ti, Zr, Hf) をベース合金として選択し、Half-Heusler 規則構造の各原子サイトと空孔サイトにおける構成元素ならびに添加元素の占有挙動と熱電特性の関係について議論する。状態図に基づく相平衡の理解にも焦点をあて、合金組成、規則構造と格子欠陥、組織と相界面の体系的な制御による熱電材

\* 東京工業大学物質理工学院材料系; 1) 教授 2) 特任准教授 (〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259-J3-19)

Thermoelectric Properties Control based on the Lattice Site Preferred Occupation in Half-Heusler Ordered Structure; Yoshisato Kimura, Yaw Wang Chai (Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: materials design, Half-Heusler, ordered structure, thermoelectric, phase stability, substitutional elements, lattice defects, phase separation, Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity

2021年6月21日受理 [doi:10.2320/materia.60.550]

料設計の指針を検討する。

## 2. Half-Heusler の規則構造と熱電特性

Half-Heusler (HH と表記) 相の  $C1_b$  型および Heusler (FH) 相の  $L2_1$  型の規則構造について単位胞を図 1 に示す。例えば  $TiNiSn$  を Ti サイト (0, 0, 0), Sn サイト (1/2, 1/2, 1/2), Ni サイト (1/4, 1/4, 1/4), 空孔サイト (3/4, 3/4, 3/4) とする<sup>(53)</sup>。NiTiSn,  $Ni_2TiSn$  と表記すべきかもしれないが、著者が引用してきた慣例に従って本稿では  $TiNiSn$ ,  $TiNi_2Sn$  と書くことにする。HH 相  $TiNiSn$  の空孔サイトが全て Ni 原子で置き換わると FH 相  $TiNi_2Sn$  となる。HH 規則構造は相互貫通した 4 つの FCC 副格子として、あるいは相互貫通した 2 組の B1 型 (NaCl 型, Rock salt) の副格子 (Ti と Sn, Ni と空孔) として捉えることができる。単位胞において 2 組の B1 型副格子を内と外どちらに配置しても規則構造としては等価である。Ni と空孔を単位胞の外側, Ti と Sn を内側に収まるように描くと, FH 規則構造は 8 個の BCC 単位胞で構成されると捉えることもでき, A2 型 (ランダム BCC), B2 型 (AB),  $D0_3$  型 ( $AB_3$ ),  $L2_1$  型 ( $AB_2C$ ) のように規則度の異なる一連の BCC 基調の結晶構造を考えるとときには便利である。

HH 相は総価電子数 VEC (Valence electron count) 16 から 19 を中心に数多くの合金系において金属, 半金属, 半導体などの性質を示す安定相として存在し, VEC が 18 近傍では半導体の性質を示すとされる<sup>(5)-(7)</sup>。N 型の優れた熱電特性を有する  $MNiSn$  (M: Ti, Zr, Hf) は最も多くの研究がなされている HH 相である<sup>(8)-(35)</sup>。一方, P 型の優れた熱電特性を示す HH 相としては  $TiCoSb$  など Sb 系などがよく知られており<sup>(36)-(39)</sup>, 他に Sn 系でも報告がある<sup>(40)-(45)</sup>。著者は環境に配慮した材料設計の立場から Sn 系に着目し, 光学式浮遊帯域溶融 OFZ (Optical floating zone melting) を用いた一方向凝固 DS (Directional solidification) により, ほぼ HH 単相の組織を有する種々の合金を作製して熱電特性を評価してきた<sup>(14)(16)(17)(27)(28)(42)-(44)(46)</sup>。図 2 にゼーベック係数の温度依存性を示す。 $TiNiSn$  は OFZ-DS 法による単相合金が作製できず,  $TiNi$  固相/Sn 液相の拡散反応を応用した粉末焼結法を用いた<sup>(27)(28)</sup>。 $MNiSn$  と  $NbCoSn$  は優れた N 型,

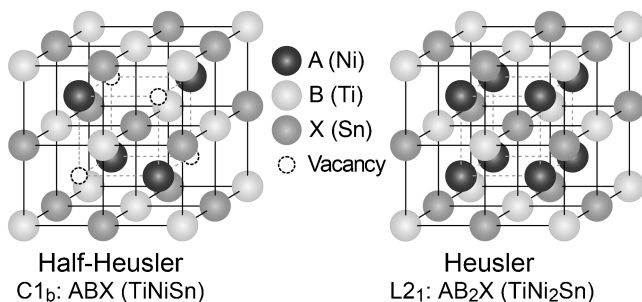


図 1 Half-Heusler (HH)  $C1_b$  型および Heusler (FH)  $L2_1$  型規則構造の単位胞。

$MPtSn$  は P 型のゼーベック係数を有しており,  $TiPtSn$  は温度上昇に伴い N 型から P 型に大きく遷移している。ゼーベック係数  $S$  を理論的に考察した報告は多数あり<sup>(1)-(7)(47)</sup>, 例えば Mott の理論式によると状態密度  $N(E)$  に反比例した関数で表され<sup>(3)</sup>, フェルミ面  $E_F$  における状態密度 DOS (Density of state) の傾き  $[\partial N(E)/\partial E]_{E=E_F}$  に依存して  $S$  の値が決まる。

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \frac{1}{N(E_F)} \left[ \frac{\partial N(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (1)$$

$k_B$  はボルツマン定数,  $e$  は電子の電荷である。価電子帯側の DOS バンド端に  $E_F$  が位置すると P 型, 伝導帯側では N 型特性となる。ゼーベック係数の値と符号を制御するには, 元素と組成の選択に併せて非化学量論組成と点欠陥の活用を図ることで電子構造を最適化し,  $E_F$  近傍に急峻で非対称な DOS の分布を作り出すことを考える。ここで同じ VEC=18 でありながら,  $MNiSn$  は N 型,  $MPtSn$  は P 型 (M: Zr, Hf) の特性を示すことは興味深い。Ni と Pt は同じ価電子数の第 10 族元素であるが, Ni の 3d 電子と Pt の 4f 電子の違いによって結合における電子軌道の重なりやエネルギーバンド構造は大きく異なる。総電子数が異なる元素の選択や各サイトの固溶置換によってフェルミ面と状態密度バンド端の位置が相対的にシフトすることで伝導タイプが N 型と P 型で遷移することが説明できる。同じ第 10 族 Pd について  $ZrPdSn$  と  $HfPdSn$  の HH 相としての報告はあるが熱電特性に関する記述はない<sup>(40)</sup>。実際に  $TiPdSn$  と  $ZrPdSn$  を作製してみると, 安定な HH 相として存在しないことが分かった。N 型である  $NbCoSn$ <sup>(45)</sup> に対して Co を同族の Ir で置き換えた  $NbIrSn$  が P 型の特性を示すことが報告されている<sup>(40)</sup>。

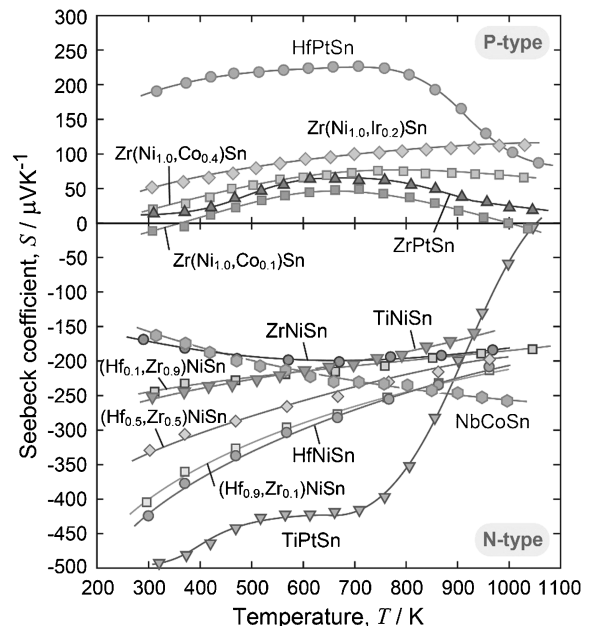


図 2 HH のほぼ単相組織を有する種々の HH 合金のゼーベック係数の温度依存性。OFZ-DS で作製した as-grown 試料の測定。 $TiNiSn$  は  $TiNi$  固相/Sn 液相拡散反応を応用した粉末焼結法で試料を作製。

HH相の規則構造，電子構造，熱電特性の関連を理解することを目的に第1原理計算などを用いた理論的な検討がなされている<sup>(48)-(51)</sup>．例えば，Niサイトと空孔サイトがB1型副格子を組む位置関係にあることでNi-3d bandが細くなりbonding sub-bandとanti-bonding sub-bandに分裂し，フェルミ面 $E_F$ がその谷間に位置することでバンドギャップを持つ半導体となることが説明されている<sup>(49)</sup>．HH相の電子構造と物性を決める鍵となるのはB1型副格子を組むNiサイトと空孔サイトであると言える．実測した電気抵抗率の温度依存性から導出したバンドギャップの大きさには幅があるが，例えばZrNiSnで約0.11 eV，HfNiSnで約0.21 eV程度である<sup>(14)</sup>．理論的な考察と光電子分光分析など実験的手法を併せることで規則構造，電子構造，熱電特性の関連を詳しく理解することができれば，N型とP型の伝導タイプを制御して作り分ける熱電材料設計が期待できる．

### 3. Half-Heusler MNiSn (M: Ti, Zr, Hf) 構成元素のサイト占有による組織形成と熱電特性の関係

#### (1) Half-Heusler相 MNiSn と Heusler相 MNi<sub>2</sub>Sn (M: Ti, Zr, Hf)の規則構造と相平衡の関係

MをTi, Zr, HfとするM-Ni-Sn三元系において，HH相の空孔サイトに固溶できるNi量は極めて小さく，正確に定量分析することは困難であるが，およそ数at%程度以下と考えられる．固溶限は高温ほど大きいため凝固過程や熱処理の冷却過程においてNi-richクラスターの形成やFH相の析出が起こる<sup>(29)-(35)</sup>．化学組成の局所的ゆらぎ，熱力学的に準安定な状態までを考慮すれば，HH相とFH相は何らかの形で必ず共存すると言っても強調しすぎではない．FHは金属相であるためゼーベック係数を低下させて性能劣化の原因となるが，ナノレベルで適正に制御できれば格子熱伝導を有効に低減して性能を改善できる可能性がある．誤解のないよ

うに追記すれば同一の合金系にHHとFHの両相が必ず共存する訳ではない．優れた熱電材料であるFH相Fe<sub>2</sub>VA1の場合には，Fe-V-Al三元系において安定相としてHHは存在しない．

HH相TiNiSnはFH相TiNi<sub>2</sub>Snと平衡することから，OFZ-DSなど溶解凝固法で作製した試料は，ややNi-richの組成になる．一方，固相TiNiと液相Snの拡散反応界面には化学量論組成を有するTiNiSn相を形成できる．これら試料を比較した組織観察結果を図3に示す．固液反応界面で形成する化学量論組成TiNiSnは走査電子顕微鏡ではHHの単相組織として観察されるが，走査型透過電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)の明視野像(a)で詳細に観察するとModulated-like structureと呼称するナノ構造が認識できる．高分解能電子顕微鏡(HRTEM: High Resolution TEM)格子像と高速フーリエ変換(FFT: Fast Fourier Transformation)による回折図形(b)，さらに回折図形を逆高速フーリエ変換(IFFT: Inverse FFT)で再構成した格子像(c)により，原子配列が局所的に乱れた領域が観察できる．これは模式的に(d)に示すように，高温(有限温度)ではNiと空孔のペアが入れ替わる格子欠陥がランダムな分布で存在すると考えている．また，詳細な観察によってTiとSnのペアも同様に入れ替わることが報告されている<sup>(52)</sup>．Niと空孔，TiとSn，どちらも第2近接の位置関係であり拡散による入れ替わりは難しいが，空孔を含む前者では比較的容易であると考えられる．図3(a)，(b)で観察されるコントラストはFH相ナノ粒子の形成ではなく，点欠陥の存在に起因する弾性ひずみに由来すると考えられる．溶解凝固で形成したNi-rich TiNiSnの場合は，(h)のように過剰Niが空孔を占有したクラスターのドメイン形成が考えられ，原子配列の乱れが小さいように見える(e)，(f)．FFT回折図形がディフューズな(b)では点欠陥がランダムに分布，シャープな(f)では点欠陥がまとまったドメインとして分布すると解釈でき

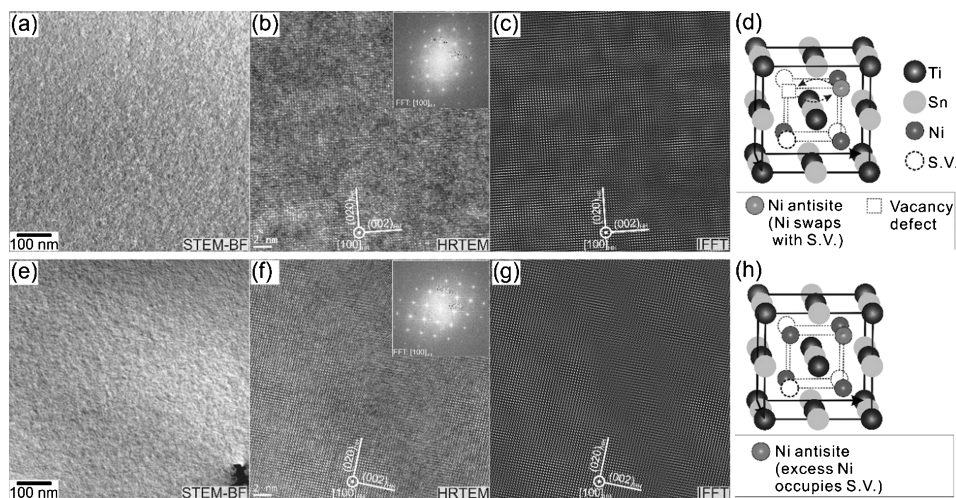


図3 HH TiNiSn相に形成するナノ構造(modulated-like structure)：(a)-(d)化学量論組成の試料，(e)-(h)Ni-rich組成の試料，(a)，(e)STEM明視野像，(b)，(f)HRTEM格子像とFFT回折図形，(c)，(g)IFFTで再構成の格子像，(d)，(h)形成する主な点欠陥を説明した模式図．

る。IFFTで再構成した格子像(c), (g)では原子配列の乱れた部分が強調される。材料設計で意図しなくても、作製プロセスに依存してHH相には高密度の点欠陥が形成され、それらが及ぼす影響を含めた結果として優れた熱電特性が測定されていると言える。

HHとFHの規則構造は熱力学的に同じ基盤でると考えれば、FH相で空孔が規則化してHHが相分離すると解釈でき、NiMnSb(HH)-Ni<sub>2</sub>MnSb(FH)擬二元系ではNi<sub>2-x</sub>MnSbにおいて空孔の規則化が報告されている<sup>(54)</sup>。最近接の異種原子間に引力が働く規則化と斥力が働く相分離が同一の合金中で発現することは一見矛盾するように思えるが、Fe-Al系やCu-Zn系では両者が発現することが知られている<sup>(55)</sup>。最近接原子間に引力が働き、第2近接原子間には強い斥力が働く傾向である場合、規則化により相分離が誘起される。一方、MNiSn系では空孔サイトへのNi固溶限が小さくNi組成に対する溶解度曲線の傾きが急峻であり、液相が相対的に安定になる温度域にあたるためHHとFHの溶解度ギャップが閉じる頂点部分は状態図には現れないと考えられる。

## (2) MNiSn (M: Ti, Zr, Hf) のMサイト固溶とHalf-Heusler同士の2相分離が熱電特性に及ぼす影響

原子の固溶置換により格子熱伝導率を低減させて性能を改善することは熱電材料設計における極めて一般的な指針であり、熱伝導率の低減が課題であるMNiSnのMサイト固溶に関する研究例は数多くある。当初はMサイトの固溶状態には関心が無く、ランダムに固溶すると思われていた。温度に依存してMサイトの固溶状態は変化すること、ランダム固溶状態からの温度低下に伴い(Zr, Hf)NiSnとTiNiSnが相分離することを著者は明らかにした<sup>(16)-(19)</sup>。組織観察と組成分析の考察結果をまとめたTiNiSn-ZrNiSn-HfNiSn擬三元系状態図の1273 Kにおける模式的な等温断面を図4に示す。原子半径( $r/\text{nm}$ )はTi: 0.145, Zr: 0.160, Hf:

0.156であり、周期律表で考えるとZrは変則的に大きい。HHの格子定数( $a/\text{nm}$ )を比較するとZrNiSn: 0.611およびHfNiSn: 0.607に比べてTiNiSn: 0.592は小さく、格子ミスフィットに依存して蓄積される弾性エネルギーを解放するためというサイズ効果がHH相分離の一因であると考えられる。TiNiSn-ZrNiSn-HfNiSn擬三元系において第1原理計算を用いて相安定性を評価した報告では、図4の実験結果と比較すると温度や組成の詳細は必ずしも合致しないが、概ね同じ傾向のHH相分離が示されている<sup>(50)</sup>。またTiNiSn-ZrNiSnおよびTiNiSn-HfNiSnの擬二元系においてパイノーダル線とスピノーダル線を計算して相分離の妥当性を検討した報告がある<sup>(51)</sup>。

HH相MNiSnにおけるMサイト相互固溶の効果ならびにHH相分離で導入される相界面は組織因子として熱電特性に影響を及ぼすと考えられる<sup>(16)-(19)(35)</sup>。最も顕著な影響が期待できる熱伝導率の温度依存性を図5に示す。OFZ-DSで作製したas-grown試料を用いて測定した。比較のために示した破線のHfNiSnとZrNiSn(OFZ-DS)、一点鎖線のTiNiSn(前述の反応粉末焼結)に比べると、Mサイトを相互固溶させた各合金が低い熱伝導率を有することが分かる<sup>(16)-(18)(28)</sup>。なお、TiNiSnは熱処理(HP-HT)により熱伝導率を低減できる。 $(\text{Ti}_{0.13}\text{Zr}_{0.87})$ と $(\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85})$ 合金はZrNiSn単相組織、 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})$ 合金はMサイト全率固溶、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})$ と $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})$ 合金はHH相分離である。 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})$ 合金では追加でHH単相域での熱処理(HT1)後にHH-HHの2相域で熱処理(HT2)を施して比較した。凝固過程においてはZr-richとTi-richのHH相分離となり、大きな格子ミスフィットを有するシャープな半整合界面が形成し、化学分析プロファイルならびにミスフィット界面転位の組織観察で識別できる<sup>(19)(35)</sup>。HH単相域温度でのTiとZrのランダム固溶状態から2相域に冷却保持することによるHH相分離では、溶解度曲線に沿った比較的小さい組成差のHH相同士による整合に近いディフューズな相界面が形成す

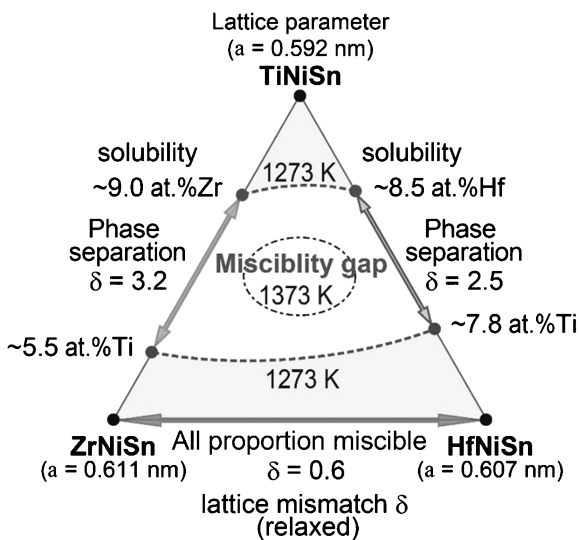


図4 HH相TiNiSn-ZrNiSn-HfNiSn擬三元系状態図の模式的な1273 Kの等温断面図。

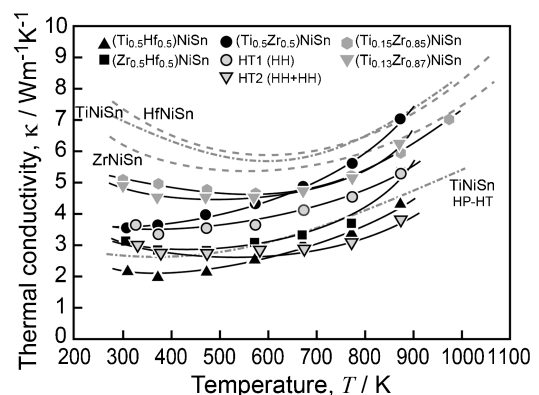


図5 Mサイトを固溶置換したMNiSn(M: Ti, Zr, Hf)合金の熱伝導率の温度依存性。基本的にOFZ-DSのas-grown試料で測定。追加で $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ ではHH単相域と考えられる1373 Kで熱処理(HT1)後、さらにHH-HHの2相域と考えられる1073 Kで熱処理(HT2)を施した後に測定。

ると考えられ、TEMやHRTEMによる直接観察は極めて難しい課題である。より高密度に導入でき、効果的なフォノン散乱効果が期待できる後者のディフューズ相界面による熱伝導率の低減効果は大きいと考えられる。また、ここでは図示していない電気特性について述べると、 $(\text{Ti}_{0.15}, \text{Zr}_{0.85})$  NiSn合金において700 Kで $5.0 \text{ mWm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ を超える優れた電気出力因子 $S^2\sigma$ が達成できる。これはFH相 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 系など電気特性に優れた熱電材料と肩を並べる高い値であり、ドーピングなどの電気的チューニングを施さずに実現していることが特徴的である。IoTデバイスの独立電源応用を目指すためには、低温域で高出力を維持することが必要であり、格子サイト原子占有挙動に基づく電子構造制御などによりゼーベック係数と電気伝導率を最適化することが鍵として考えられる。

#### 4. Half-Heusler相ZrNiSnの空孔サイト固溶による熱電特性の制御

##### (1) MNiSn(M: Ti, Zr, Hf)の空孔サイト固溶に関する相平衡

前節で述べたようにM-Ni-Sn三元系HH相の空孔サイトに固溶するNi濃度は極めて小さいが、Ti-Co-Sn三元系では1073 KにおいてFH相からHH相に組成域が連続している相平衡が報告されており<sup>(56)</sup>、FH相のCoサイトに空孔が導入されるかHH相の空孔サイトにCoが固溶する可能性が示唆される。Zr-Co-Sn三元系ではZrCoSn組成は六方晶系の異なる化合物が安定相であり、HHは安定相として存在し

ないが、HH相ZrNiSnにCoおよびIrを添加するとNiサイトを置換する代わりに空孔サイトに固溶することを見出した<sup>(43)(44)</sup>。ここでCoとIrが空孔サイトだけを占有した規則度の高い状態である可能性については確かめられていない。拡散対の実験などを参考に、Niと合わせた過剰原子が空孔サイトを占有、すなわちNiとCoまたはNiとIrがNiサイトと空孔サイトの両方をランダムに占有すると考えている。

M-Ni-Co-Sn四元系(M: Ti, Zr)状態図の1273 K等温正四面体からHH相MNiSnとFH相 $\text{MNi}_2\text{Sn}$ の化学量論組成を含む濃度断面を切り出した模式的な状態図を図6(a), (c)に、対応する $\text{M}(\text{Ni}, \text{Co})_{1+x}\text{Sn}$ 合金( $x=0\sim 1$ )のCo濃度に依存した格子定数変化を(b), (d)に併せて示す。準備した合金には多相組織の合金が含まれるが、当該の濃度面外での相平衡についてはタイラインを表記していない。FH相は $\text{MNi}_2\text{Sn}-\text{MCo}_2\text{Sn}$ 間で連続固溶すると考えられる。Ti-Ni-Co-Sn四元系の1273 Kでは、HHとFHの相領域が連続するTi-Co-Sn三元系の傾向が強く反映され、Ti-Ni-Sn三元系の近傍においてHHとFHに2相分離が生じる。Zr-Ni-Co-Sn四元系の1273 KにおいてもZr-Ni-Sn三元系の近傍でHHとFHの2相分離傾向が見られ、HH相領域はFH相Zr(Ni, Co)<sub>2-y</sub>Snの組成方向に延びているが、FH相とは狭い2相領域によって隔てられている。さらに比較として、MをHfとするHfNiSnにおいては、Coはほとんど固溶せず、HHとFHの間には広い2相域が存在する。なお、図6に示す状態図上のHH単相領域の脇にはN型からP型への熱電特性変化(後述)を記入してある。

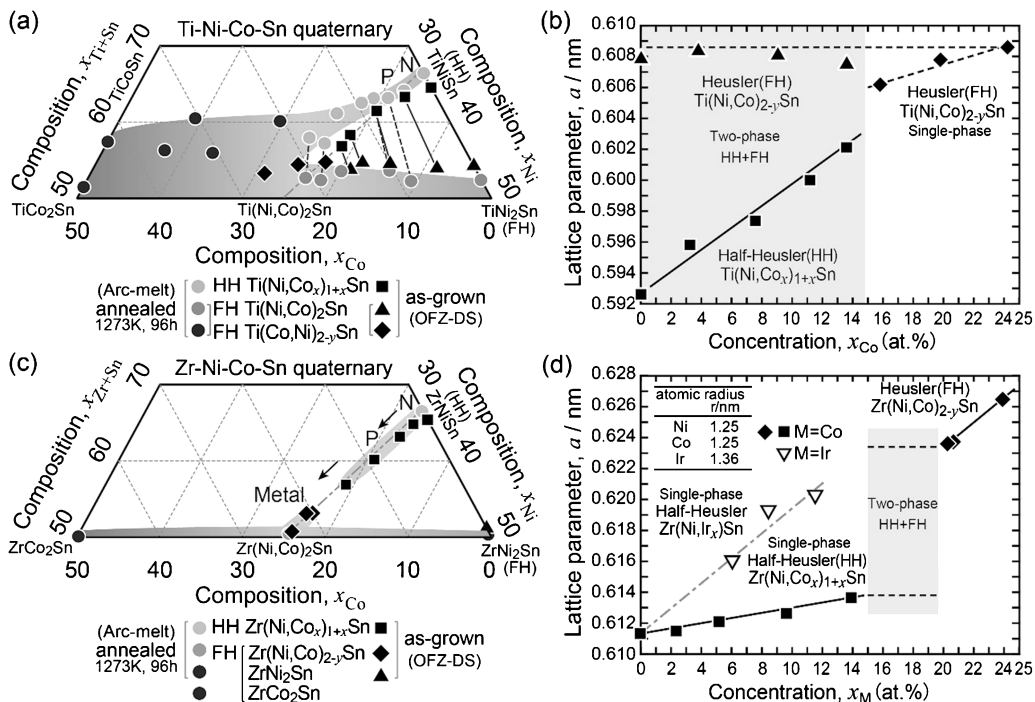


図6 (a), (c) M-Ni-Co-Sn四元系(M: Ti, Zr)状態図の1273 K等温正四面体からHH相MNiSnとFH相 $\text{MNi}_2\text{Sn}$ の化学量論組成を含む濃度断面を切り出した簡易表記の状態図, (b), (d)対応する $\text{M}(\text{Ni}, \text{Co})_{1+x}\text{Sn}$ ,  $\text{M}(\text{Ni}, \text{Co})_{2-y}\text{Sn}$ 合金( $x=0\sim 1$ )に対してXRDで測定した格子定数変化のM(Co, Ir)濃度依存性。CoおよびIrの固溶濃度はEPMAを用いて測定した。

## (2) ZrNiSn の空孔サイト固溶が熱電特性に及ぼす影響

HH(またはFH)のほぼ単相組織を有する OFZ-DS の as-grown 試料を用いて熱電特性を測定した。結果から述べると、ZrNiSn の空孔サイトに Co および Ir が固溶することに伴って熱電特性は N 型から P 型に遷移し、格子熱伝導率が大きく低減する。図 7 に (a)ゼーベック係数  $S$ , (b)電気抵抗率  $\rho$ , (c), (d)熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性を示す。(d)では Ir 添加合金の熱伝導率のキャリア成分と格子成分に分けて示している。なお、図中凡例の試料名は HH 相の組成式は用いずに EPMA(Electron Micro Probe Analysis)で実測した Co および Ir の固溶濃度で表記している。ゼーベック係数が 700 K 近傍で  $-200 \mu\text{VK}^{-1}$  という ZrNiSn の優れた N 型特性は、数 at% の Co または Ir の空孔サイト固溶により劇的に P 型へと遷移する。なお、TiNiSn の空孔サイトに Co が固溶する場合にも N 型特性が P 型に遷移することを報告している<sup>(45)</sup>。Ni より価電子数が 1 つ少ない Co と Ir は Ni に対する典型的な P 型ドーパントとして働くことは確かであるが、ここでは前述した N 型 HfNiSn と P 型 HfPtSn と同様の考え方、つまり、空孔サイト固溶による総電子数と電子構造の変化に伴いフェルミ面と状態密度バンド端の位置が相対的にシフトすることで N 型から P 型へと劇的に遷移すると理解できる。その効果は Co より Ir でより顕著であり、およそ 6Ir および 10Co(at%) 付近で P 型の最適キャリア濃度

になると考えられ、それ以上の固溶量では過剰ドーブとなる。固溶する Co 量がさらに増えると二相域を経て、金属的な振る舞いの FH 相 Zr(Ni, Co)<sub>2</sub>Sn に至る。

熱電特性を図 7 に掲載した種々の HH 相について、ホール効果測定から導出したキャリア濃度ならびに電気抵抗率の温度依存性から見積もったバンドギャップの値を表 1 にまとめて示す。ゼーベック係数と電気抵抗率(電気伝導率の逆数)はキャリア濃度を介して互に関連し、キャリア濃度は電気抵抗率と熱伝導率に顕著な影響を及ぼす。P 型のゼーベック係数の値が大きい合金ほどキャリア濃度は高くなり、これに伴って電気抵抗率は低減する。また、図 7(d)から分かるように、空孔サイト固溶によるキャリア濃度の変化は熱伝導率にも影響を及ぼす。Wiedemann-Franz 則  $\rho \cdot \kappa_{\text{car}} = LT$  を用

表 1 ZrNiSn および M (Co, Ir) が空孔サイト固溶した Zr (Ni, M)<sub>x</sub>Sn ( $x=0.2, 0.3$ ) のキャリア濃度とバンドギャップ。

Alloys $x$ (at%M)	Carrier concentration, $n/\text{m}^{-3}$	Band gap $E_g/\text{eV}$
ZrNiSn	$9.48 \times 10^{25}$	0.13
0.2Co (5.2Co)	$2.62 \times 10^{26}$	0.19
0.3Co (9.6Co)	$6.81 \times 10^{26}$	0.18
0.2Ir (6.1Ir)	$2.55 \times 10^{26}$	0.15
0.3Ir (8.3Ir)	$3.82 \times 10^{27}$	0.08

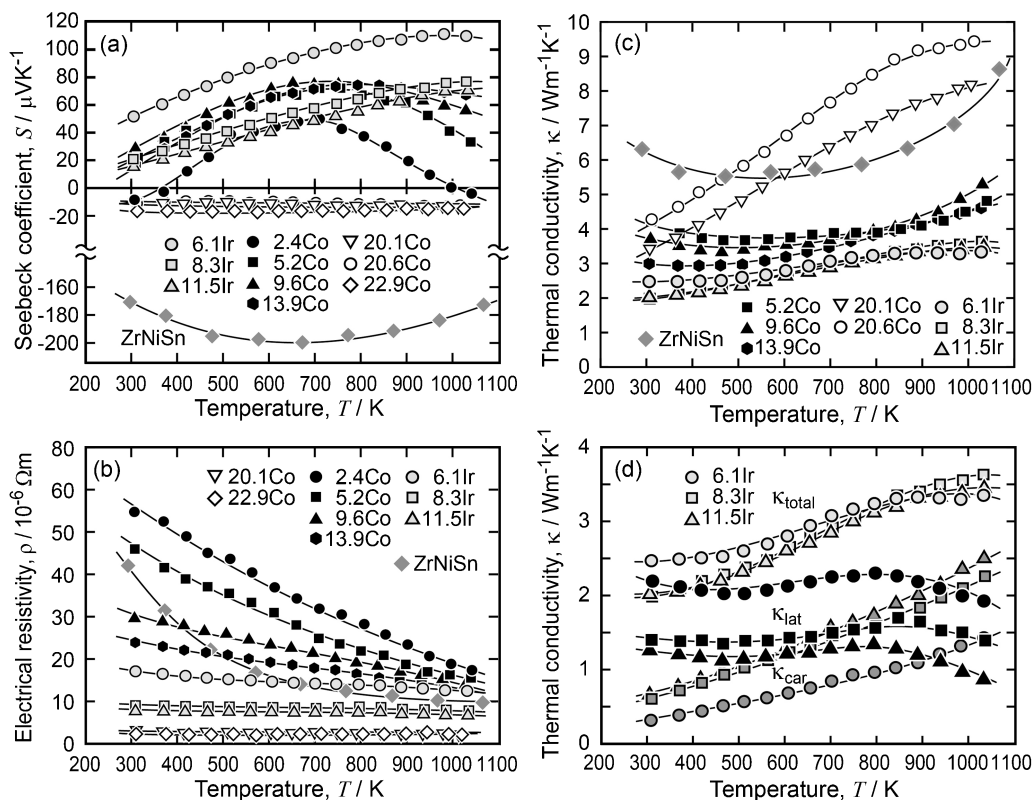


図 7 Co および Ir が空孔サイト固溶した Zr(Ni, M)<sub>x</sub>Sn 合金の (a)ゼーベック係数, (b)電気抵抗率, (c), (d)熱伝導率の温度依存性。(d)では Wiedemann-Franz 則を用いて Ir 添加合金の熱伝導率  $\kappa$  をキャリア成分  $\kappa_{\text{car}}$  と格子成分  $\kappa_{\text{lat}}$  を算出。OFZ-DS の as-grown 試料で測定。HH 相の組成式ではなく EPMA で測定した Co および Ir の固溶濃度で試料名を表記。

いて熱伝導率  $\kappa = \kappa_{\text{car}} + \kappa_{\text{lat}}$  を格子成分  $\kappa_{\text{lat}}$  とキャリア成分  $\kappa_{\text{car}}$  に分けて算出すると、Co と Ir の固溶量の増加に伴う P 型キャリア濃度の増大に起因してキャリア熱伝導率は上昇している。L はローレンツ数であり、ゼーベック係数の実測値から算出した ZrNiSn の  $L = 1.67 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$  を用いている。一方、空孔サイトを原子が占有する固溶体効果によりフォノン散乱源として極めて有効に働くために格子の熱伝導は劇的に低減され、全体としての熱伝導率は効果的に低減されている。参考までに、6.1Ir 合金における 1000 K での出力因子  $S^2\sigma = 1.0 \text{ mWm}^{-1} \text{ K}^{-2}$  および  $zT = 0.3$  がそれぞれの最大値である。P 型特性を有する HH 相としての性能面では Sb ベース HH が現状では優位にある。Sn ベース HH の環境低負荷というメリットを活かした高性能熱電モジュールを実現することで安全性とリサイクル性という価値を付与するため、Sn ベース HH において、優れた性能を誇る N 型と同レベルの出力因子  $5.0 \text{ mWm}^{-1} \text{ K}^{-2}$  あるいは 60% から 80% 程度を目標として種々の特性制御による P 型性能の向上が望まれる。

## 5. お わ り に

Half-Heusler 規則構造の各格子サイトにおける構成元素と添加元素の占有挙動が、電子構造の変化、あるいは相安定性に関連して形成する組織の変化を介して、熱電特性に及ぼす影響について検討した結果を紹介した。将来的に IoT の独立電源として低温度域で使用することを想定すると、規則構造と電子構造の同時制御により、ゼーベック係数の正負、最大値となる温度域の制御法を確立することが望まれる。そのための今後の展望としては、N 型と P 型の間で伝導タイプを遷移させて最適化するメカニズムを理解するために、例えば光電子分光分析を用いて可視化することで状態密度の理解を深めることが有効な手段であると考えられる。規則構造が熱力学的に共通基盤である HH と FH では、両者の違いとなる全格子点の 1/4 もの空孔サイトの占有挙動を巡って、高温では様々な原因により種々の格子欠陥が導入されることが特徴である。結果として、原子スケールで局所的に形成する格子欠陥、ナノ構造、相界面などは観察と解析の対象として興味深いだけでなく、熱電特性に及ぼす影響とそのメカニズムを理解することがゼーベック係数の制御に特化した熱電材料設計を深化させる上で重要となる。熱電特性の評価指標となる各々の物性値は、試料全体の平均値として測定されるため、局所的に特徴づけられる格子欠陥や組織因子が及ぼす直接的な影響を精密に解き明かすことは技術的には難しいことが多い。最近の発展がめざましい材料科学アプローチ Materials Informatics 等を駆使して俯瞰的かつ包括的に整理し、種々の理論計算手法を駆使することで結晶構造、電子構造、格子欠陥や相界面など組織因子、熱電特性の関係について、マルチスケールにわたりシームレスに理解することが望まれる。同様に原子レベルから組織レベルまで階層的な構造を造り込む作製プロセスに目を向けると、これまで主に高温

用の熱電材料開発で培ってきた種々のナノ構造を導入して制御する技術は IoT 独立電源を稼働させる低温での熱電特性制御に有効な手段として応用できる。高温用の大型素子では安定に維持できない非平衡あるいは準安定プロセスで導入するような構造であっても、低温用の微小サイズ素子では有効に活用できる可能性がある。IoT デバイスの独立電源応用に向けた熱電材料開発において、Half-Heusler 相には多彩な材料設計指針に基づき高い性能と出力を実現できる可能性があり、有望な熱電材料の一つとして積極的な社会実装が期待される。

Thomas J. Seebeck によりゼーベック効果が発見されてから 200 年を記念する 2021 年に本特集が企画され、著者として参画できることは光栄である。

本稿で紹介した研究は、科学研究費、企業共同研究、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業など様々なサポートを受けて実施できました。ここに感謝を申し上げます。また、これまで研究を遂行するために共に尽力してくれた研究室の歴代の学生諸氏に心から感謝を申し上げます。

## 文 献

- (1) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, (1988).
- (2) 坂田亮 編著, 西田勲夫: 熱電変換工学—基礎と応用—, リアライズ社, (2001).
- (3) 梶川武信 監修: 熱電変換技術ハンドブック, NTS(エス・ティー・エス), (2008).
- (4) 梶川武信 監修: 多様な熱源に対応する熱電発電システム技術, S&T 出版, (2013).
- (5) F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Skolozdra and A. I. Belogorokhov: *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **75**(1989), 167–171.
- (6) 山中伸介, 梶川武信 監修: ハーフホイスラー化合物, 熱電学総論, サイエンス&テクノロジー, (2009).
- (7) 鹿又 武 編著: 機能性材料としてのホイスラー合金, 内田老鶴圃, (2011).
- (8) C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli and G. P. Meisner: *Phys. Rev. B*, **59**(1999), 8615–8620.
- (9) T. M. Tritt, S. Bhattacharya, Y. Xia, V. Ponnambalam, S. J. Poon and N. Thadhani: *Appl. Phys. Lett.*, **81**(2002), 43–45.
- (10) S. Sakurada and N. Shutoh: *Appl. Phys. Lett.*, **86**(2005), 082105(1–33).
- (11) K. Kurosaki, T. Maekawa, H. Muta and S. Yamanaka: *J. Alloys Compd.*, **397**(2005), 296–299.
- (12) H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 1453–1457.
- (13) S. R. Culp, S. J. Poon, N. Hickman, T. M. Tritt and J. Blumm: *Appl. Phys. Lett.*, **88**(2006), 042106(1–3).
- (14) Y. Kimura, T. Kuji, A. Zama, Y. Shibata and Y. Mishima: *MRS Symp. Proc.* **886**, Pittsburgh (PA), *Mater. Res. Soc.*, (2006), 331–336.
- (15) H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *J. Alloys Compd.*, **469**(2009), 50–55.
- (16) Y. Kimura, H. Ueno and Y. Mishima: *J. Electronic Mater.*, **38**(2009), 934–939.
- (17) T. Kenjo, Y. Kimura and Y. Mishima: *MRS Symp. Proc.*, *Mater. Res. Soc.*, Pittsburgh, PA, **1218**(2011), *MRS Online Proceedings Library*, 1218–Z05–14.
- (18) Y. Kimura and Y. W. Chai: *JOM*, **67**(2015), 233–245.

