

〈特別研究課題〉 住居環境における生活排熱を利用するための
熱電変換材料の開発
助成研究者 名古屋工業大学 西野 洋一



住環境における生活排熱を利用するための 熱電変換材料の開発

西野 洋一
(名古屋工業大学)

Development of Thermoelectric Materials for Residential Use of Waste Heat in Life

Yoichi Nishino
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract:

We report on the thermoelectric properties of $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x}\text{Ti}_y)\text{Al}$ and $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x}\text{Mo}_y)\text{Al}$ alloys ($-0.04 \leq x \leq 0.02$, $0 \leq y \leq 0.10$). While a small deviation from the stoichiometric Fe_2VAl composition causes an enhancement in the Seebeck coefficient, a slight substitution of Ti for V leads to a further increase in the Seebeck coefficient and decrease in the electrical resistivity. The Seebeck coefficient for the Ti doping reaches $110 \mu\text{V/K}$ at 300K for $x=-0.04$ and $y=0.03$, which is the largest in the p-type Fe_2VAl -based alloys so far reported. The electronic structures of $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ alloys with $x = -0.04$, 0 and 0.02 have been investigated by soft X-ray photoelectron spectroscopy. The valence-band spectra near the E_F of Fe-rich alloy ($x=-0.04$) is drastically changed from that of stoichiometric Fe_2VAl . Therefore substantial enhancements in the Seebeck coefficient of the off-stoichiometric alloys could be due to a modification in the band structure on the valence band side around the Fermi level E_F . It is also found that the Seebeck coefficient varies systematically with the valence electron concentration, irrespective of doping elements.

1. はじめに

日本の総エネルギー消費量のうち住居内で消費されるエネルギーは約15%を占めており、暖房、給湯、家電製品などが主な消費元である。エネルギー消費にともなって生活排熱が放出されるが、環境との温度差も小さいので再度熱機関などに利用するのは難しい。熱電変換技術によれば、この

ような低品位の熱エネルギーであっても電気エネルギーとして回収することが可能であるため、省エネルギー技術であることはもとより、二酸化炭素削減効果も大いに期待される。比較的低温域で優れた特性を示す熱電変換材料としては Bi_2Te_3 系が挙げられる。しかし、機械的強度が低いうえに、稀少金属のBiやTeのほかに毒性の強い元素Seの添加が不可欠であるので、安全性重視の住居環境への応用は難しく、実用化には至っていない。そこで、 Bi_2Te_3 系に替わる低温動作型の熱電材料として、本助成研究者らが開発した Fe_2VAl 系ホイスラー化合物に注目した。 Fe_2VAl 系熱電材料は、環境調和型、低コスト、汎用金属元素、成型加工性、高強度であるので、民生品に対して最適な材料といえることができる。

Fe_2VAl 系ホイスラー化合物は、その構成元素がすべて金属であるにもかかわらず、2Kにおける電気抵抗率が $3000 \mu \Omega \text{cm}$ にも達するとともに1200Kまで半導体的な負の温度依存性を示す¹⁾。バンド計算によると、 Fe_2VAl はフェルミ準位に鋭い擬ギャップを形成する非磁性半金属であることが予測されている²⁻⁵⁾。また、ホール効果の測定⁶⁾や核磁気共鳴の実験^{7,8)}から、低キャリア濃度の半金属であることが報告されている。擬ギャップ系 Fe_2VAl 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、新しい熱電材料として注目されている。Mottの理論によると、一般的な金属のときゼーベック係数は次式で表される⁹⁾。

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

ここで、 k_B はボルツマン定数である。式(1)によれば、ゼーベック係数はフェルミ準位 E_F における状態密度の絶対値 $N(E_F)$ に反比例し、そのエネルギー勾配に比例する。擬ギャップ系金属間化合物では、フェルミ準位における状態密度が小さく、さらに状態密度の立ち上がりも急峻である。このため、 Fe_2VAl において構成元素の一部を第四元素で置換した場合、フェルミ準位が擬ギャップの中心から状態密度曲線の急峻な部分にシフトすることにより、ゼーベック係数の絶対値が大幅に増大する¹⁰⁻¹³⁾。各種元素で置換した Fe_2VAl 基化合物についてゼーベック係数 S を総価電子数に対して整理すると、置換元素の種類によらずユニバーサルな一本の曲線上にのることが確認されている¹⁴⁾。このことから、第四元素置換により規則構造を大きく乱すことなくフェルミ準位のみを剛体バンド的に制御することができると考えられている。つまり、 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総価電子数に依存しており、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変化するだけであるため、熱電特性を飛躍的に向上させることは困難である。

Fe_2VAl においてFeとVを化学量論組成からずらした場合にもゼーベック係数の絶対値は増大するが^{15,16)}、総価電子数の増減に対するゼーベック係数の符号の変化は第四元素置換の場合とは逆になる。このため、非化学量論組成では価電子数の変化によるフェルミ準位のシフトよりも、状態密度の形状の変化が支配的に熱電特性を変化させていると考えられる。また、バンド計算によると、V組成を変化させることにより擬ギャップ内に新たな状態密度のピークが生じることが予測されている^{17,18)}。実際に Fe_2VAl のVをわずかに増やした合金をベース材料とし、Feの一部をIrやRhで置換したn型合金では、化学量論組成をベースとして元素置換を施した合金を上回る熱電性能を示すことが報告されている¹⁹⁾。

本研究では、 Fe_2VAl 合金の熱電特性に及ぼす非化学量論組成の効果を明らかにすることを目的とし、非化学量論組成 Fe_2VAl の構成元素の一部を種々の元素で部分置換したn型合金およびp型合金を作製した。これまでの研究によると、p型合金では $\text{Fe}_{2.04}\text{V}_{0.96}\text{Al}$ 、n型合金では $\text{Fe}_{1.98}\text{V}_{1.02}\text{Al}$ をベースとすることで高い性能を得ているため、これらをベース材料として、構成元素の一部をMo、Co、SiおよびTiで部分置換したp型合金およびn型合金を作製した。これらの合金について、電気抵抗率およびゼーベック係数を系統的に測定することにより、バンド構造制御による熱電特性改善の可能性を検討した。また、光電子分光測定により、熱電特性に及ぼす非化学量論組成の効果を電子構造の観点から検討した。

2. 試料および実験方法

$\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 及び $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Mo}_y)\text{Al}$ ($-0.04 \leq x \leq 0.02$, $0 \leq y \leq 0.10$)のインゴットは、純度99.99%のFeとAl、99.92%のCo、99.9%のV、TiとMoを用いてアーク溶解によりAr雰囲気下で溶製した。各インゴットについて、 5×10^{-3} Paの真空中において1273Kで173ks間の均質化焼鈍を施した。X線測定用試料には、 Al_2O_3 製乳鉢で $38 \mu\text{m}$ 以下の粉末にしたものを使用した。電気抵抗率の測定には $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、ゼーベック係数の測定には $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 5\text{mm}$ の試料を用いた。これらの試料を石英ガラスのカプセルに真空封入し、1273Kで3.6ks保持したのち、673Kで14.4ksの規則化焼鈍を施した。

電気抵抗率は、試料に100mAの直流電流を通電し、四端子法により4.2~1000Kの温度範囲で測定した。ゼーベック係数は、MMR Technologies 社製SB-100を用いて90~400Kの温度範囲で測定した。軟X線光電子分光測定は、高輝度放射光科学研究センター大型放射光施設(SPring-8)BL27SUにて超高真空下、20Kで行った。清浄表面は装置内で試料を破断することで得た。Auのフェルミ端から見積もった全エネルギー分解能は、励起光子エネルギー900eVにおいて約0.16eVである。また、得られたスペクトルは束縛エネルギー $E_B=12\text{eV}$ までの範囲で面積規格化を行った。

3. 実験結果

3.1 結晶構造

図1は、非化学量論組成をベースとした $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ ($x=-0.04$, $0 \leq y \leq 0.10$)におけるX線回折パターンである。D0₃規則格子線回折ピークは $2\theta=27^\circ$ 付近、B2規則格子線回折ピークは $2\theta=31^\circ$ 付近、bcc基本格子線回折ピークは $2\theta=44^\circ$ 付近にある。 $0 \leq y \leq 0.10$ のすべての組成範囲でD0₃(L2₁)単相となっていることがわかる。同様に、 $x=0.02$ をベース合金とした場合でも単相を確認した。X線回折パターンから求めた格子定数は、同一 x 組成ではTi組成 y の増加とともに増加した。これは、Vの一部をより原子半径の大きいTiで部分置換したためであると考えられる。

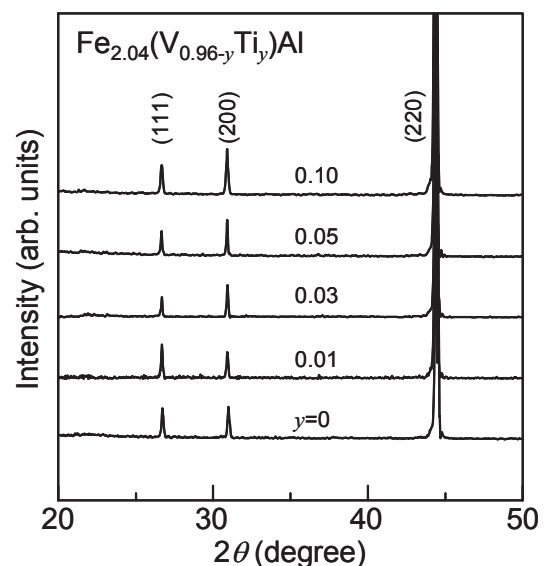


図1. $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金のX線回折図形

3.2 ゼーベック係数と電気抵抗率

図2は、 $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金($0 \leq y \leq 0.10$)におけるゼーベック係数の温度依存性である。ベースとなる $\text{Fe}_{2.04}\text{V}_{0.96}\text{Al}$ 合金($y=0$)のゼーベック係数は正の値を示し、300Kでは約 $55 \mu\text{V}/\text{K}$ であったが、Vの一部をTiで部分置換するとゼーベック係数は増大し、 $y=0.03$ でベース合金の約2倍の $110 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度まで増大した。 $\text{Fe}_{1.98}(\text{V}_{1.02-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金においては、 $y=0$ ではゼーベック係数は負の値を示したが、Ti置換により正の値へと変化し、 $y=0.03$ で約 $95 \mu\text{V}/\text{K}$ のゼーベック係数を示した。いずれの合金でも、ゼーベック係数の絶対値は式(1)の温度依存性のように低温から温度上昇とともに直線的に増大するが、室温付近でピークを形成した後減少する。これは半導体などでも観察されるように²⁰⁾、熱活性により生じる電子と正孔が混在するためと考えられる。Ti置換量 y が増加すると合金のキャリアが増えるため、熱活性の影響が高温まで現れにくくなり、ゼーベック係数がピークを示す温度は高温側へシフトしたと考えられる。

図3は、 $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金($0 \leq y \leq 0.10$)における電気抵抗率の温度依存性である。ベースである $\text{Fe}_{2.04}\text{V}_{0.96}\text{Al}$ は、4.2Kで約 $2200 \mu\Omega\text{cm}$ に達する高い電気抵抗率を示した。Vの一部をTiで部分置換すると電気抵抗率は低温で顕著に減少した。特に $y=0.10$ では置換を施す前に比べ約6%程度の $130 \mu\Omega\text{cm}$ まで減少し、900K以下の温度範囲では金属的な正の温度依存性を示した。ベース合金の低温における電気抵抗率の増大はスピン揺動の効果によるものであり、元素置換によって E_F が擬ギャップの中心付近からシフトすると、キャリア数の増加による電気抵抗率の低下に加え、スピン揺動の効果が小さくなるために電気抵抗率が大幅に低下すると考えられる。

図4に $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金および $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-z}\text{Mo}_z)\text{Al}$ 合金のゼーベック係数 S の温度依存性を示す。 $\text{Fe}_{2.04}\text{V}_{0.96}\text{Al}$ 合金の S は正の値を示し、300Kでは約 $55 \mu\text{V}/\text{K}$ であったが、Vの一部をTiで部分置換すると S は増大し、 $y=0.03$ でベース合金に対して約2倍の $110 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度まで増大した。一方、Mo置換合金では置換量の増加とともに S は負に増大し、 $y=0.10$ で $107 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度となった。 S の符

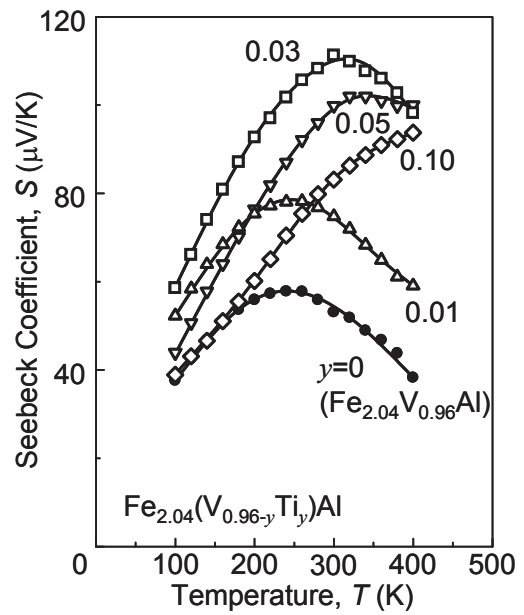


図2. $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金のゼーベック係数の温度依存性

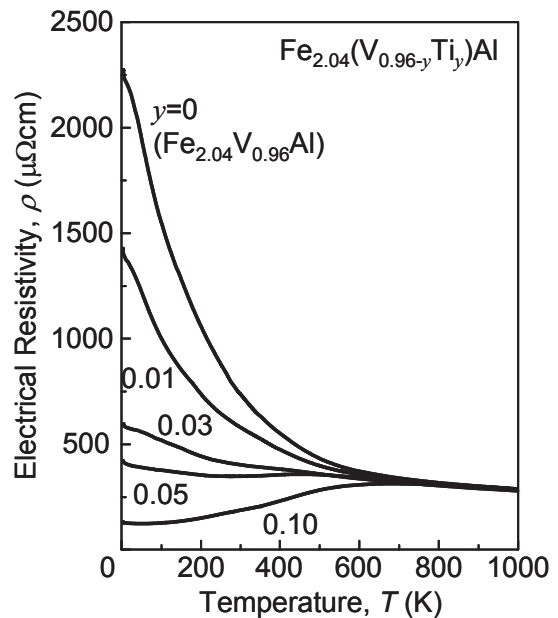


図3. $\text{Fe}_{2.04}(\text{V}_{0.96-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金の電気抵抗率の温度依存性

号の変化は、ベース合金では擬ギャップの中心より価電子帯側に位置していた E_F が、擬ギャップの中心を通り伝導帯側へシフトしたためだと考えられる。また、いずれの合金でも、 $|S|$ は低温から直線的に増大するが、室温付近でピークを形成した後減少する。バンド計算によると、 Fe_2VAl のホールポケットおよび電子ポケットにおけるギャップ幅は約 $0.3eV$ であり²⁾、キャリアが直接遷移するためには $1000K$ 以上まで温度が上昇する必要がある。このため、室温付近におけるピークは、フォノンによってキャリアの運動量が増加し、間接遷移による伝導が生じたためと考えられる。 Fe_2VAl に元素置換を施すと、 S のピークが高温にシフトすることが報告されているが、これは E_F がシフトすることで、間接遷移が生じにくくなっている可能性がある。

4. 考察

4.1 p型熱電特性の向上

$Fe_{2-x}(V_{1+x-y}Ti_y)Al$ ($x=-0.04, 0.02, 0 \leq y \leq 0.10$) における熱電特性のTi依存性を比較することにより、非化学量論組成の効果を検討した。図5は、 $300K$ におけるゼーベック係数のTi組成依存性である。 Fe リッチの $x=-0.04$ をベースとした合金ではすべての組成で Fe_2VAl をベースとした場合を上回り、 V リッチの $x=0.02$ をベースとした場合は、Ti置換によりゼーベック係数は負から正へ変化し、 $y > 0.03$ で化学量論組成の場合を上回った。ゼーベック係数の負から正への変化は、式(1)によれば、 E_F における状態密度の傾きが正から負へと変化したことを表している。つまり、 $Fe_{1.96}V_{1.02}Al$ ではバンド構造の変化により擬ギャップの中心よりも伝導帯側に位置していた E_F が、 V より価電子が少ないTiで置換することによって擬ギャップの中心を通り価電子帯側へシフトしたことを示している。このような E_F のシフトは後述の電気抵抗率からも示唆される。

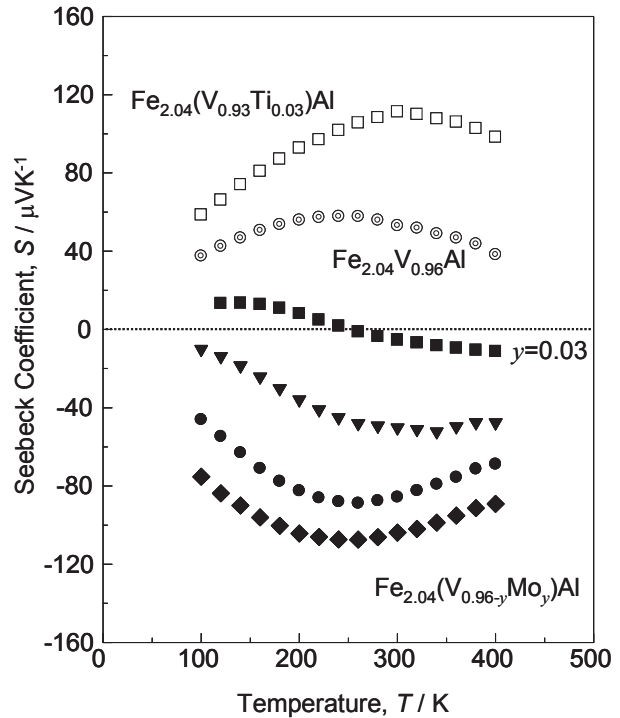


図4. $Fe_{2.04}(V_{0.96-y}M_y)Al$ 合金($M=Ti, Mo$)におけるゼーベック係数 S の温度依存性

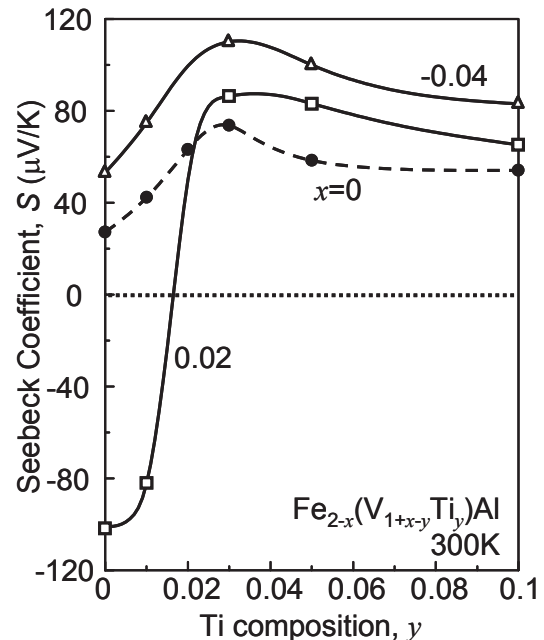


図5. $Fe_{2-x}(V_{1+x-y}Ti_y)Al$ 合金のゼーベック係数のTi組成依存性

図6は、300Kにおける電気抵抗率のTi組成依存性である。 $x=0.02$ をベースとした合金の電気抵抗率は、ベース合金では $750\mu\Omega\text{cm}$ 程度であったが、ごくわずかにTi置換を施すと約 $900\mu\Omega\text{cm}$ まで増大し、さらに置換量が増えると減少している。前述のように、ベース合金では E_F は擬ギャップの中心より伝導帯側に位置していると考えられ、Ti置換により E_F がより擬ギャップの中心に近づくため電気抵抗率は一度増大する。さらに置換量が増加すると E_F が価電子帯側へシフトするため、ゼーベック係数が負から正へと変化するのと同時に電気抵抗率は減少に転じたと考えられる。

熱電変換材料としての性能を出力因子 $P=S^2/\rho$ によって評価した。 $x=-0.04$, 0 , 0.02 をベース合金としたTi置換合金について、出力因子の温度依存性を図7に示す。それぞれのベース合金の中で最大の出力因子を示す合金のみプロットしてある。出力因子の最大値は、化学量論組成の場合では $P=2.6\times 10^{-3}\text{W/mK}^2$ 程度であったが、非化学量論組成をベースとすることで増大し、Feを増やした合金で最大 $P=3.9\times 10^{-3}\text{W/mK}^2$ にも達する。この値はこれまで報告されているp型 Fe_2VAl 系合金では最大であり、 Bi_2Te_3 系熱電変換材料の $P=4\sim 5\times 10^{-3}\text{W/mK}^2$ に匹敵する²¹⁾。しかし、今回作製した合金の熱伝導率は、いずれも 20W/mK 程度で熱電変換材料としては高い値であるため、今後は原子量の大きい元素による部分置換や、組織の微細化などにより、熱伝導率の低減を目指す必要がある。

このように、非化学量論組成をベースとした合金に元素置換をすることで、熱電特性は大きく向上した。特にFeリッチの合金で、化学量論組成をベース合金とした場合に比べ、ゼーベック係数は大きく増大している。一方、Vリッチの合金をベースとしてn型元素を置換すると、ゼーベック係数は負に大きく増大することが報告されている¹⁹⁾。これらより Fe_2VAl からFeの組成を増やすと擬ギャップの価電子帯側状態密度が変化し、反対にVを増やすと伝導帯側状態密度が変化することが予想される。特に、 Fe_2VAl の状態密度について剛体バンドモデルを仮定した場合、Ti置換量 $y=0.05$ で E_F は -0.3eV 付近までシフトすることが予想されるため、非化学量論組成にすることで擬ギャップの中心にごく近い部分の状態密度が変化し、熱電特性の向上に寄与していると考えられる。

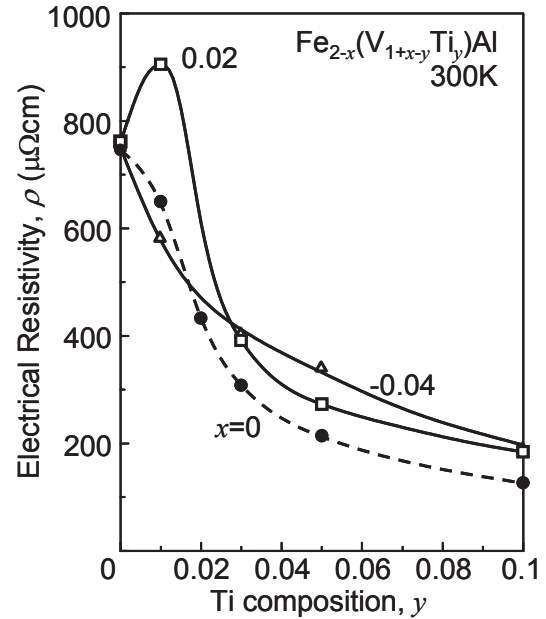


図6. $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金の電気抵抗率のTi組成依存性

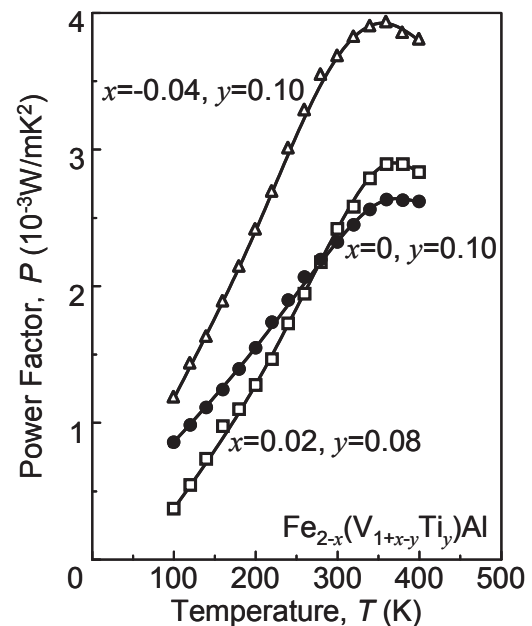


図7. $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金の出力因子の温度依存性

4.2 熱電特性と電子構造との関連性

Fe₂VAl合金の電子構造に及ぼす非化学量論組成の影響を明らかにするために、光電子分光測定によって価電子帯側電子構造を調べた。図8に、Fe_{2-x}V_{1+x}Alの価電子帯スペクトルをバンド計算によって得られた状態密度(DOS)²⁾とともに示す。得られたFe₂VAlのスペクトルは過去に報告されている結果²²⁾とほぼ一致し、擬ギャップ構造に起因するE_F付近のスペクトル強度の減少が確認された。また、E_Fから-1eVまでのピークおよび-3eV付近のピークはFeの3d電子によるもの、-1.5eV付近のピークはVの3d電子によるものであり、バンド計算によっても確認されている。非化学量論組成の合金でも、全体のスペクトルの形状はほぼ一致し、擬ギャップ構造が大きく崩れていないことを確認した。しかし、E_F付近における状態密度の形状には変化が見られ、x=-0.04では、E_Fから-0.3eVまでの強度が増大し、x=0.02では-0.5eV付近の構造が成長するが、E_Fから-0.3eVまでのスペクトルの形状はあまり変化しなかった。Fe₂VAlからFeとVの組成比をわずかにずらすと、過剰なFe原子やV原子がVサイトやFeサイトをそれぞれ占有し、E_F付近に新たな状態を形成することがバンド計算によって確認されている¹⁷⁻¹⁸⁾。価電子帯側スペクトル形状の変化は、Feを増やした合金においてはアンチサイトFe原子の状態がEFより価電子帯側に生じたためと考えられる。つまり、Feリッチ合金にTi置換を施すとアンチサイトFe原子の影響により急峻となった価電子帯側にE_Fがシフトするために、p型熱電特性が大幅に向上すると考えられる。一方、Vを増やした合金では0.5eV付近の状態密度が成長するものの、E_Fから-0.3eVまでの価電子帯側状態密度の勾配には大きな影響を与えていないため、p型熱電特性は大きく変化しなかったと考えられる。しかし、n型合金では、ベースのV組成をわずかに増やすことでゼーベック係数が大きく増大することが報告されていることから、光電子分光測定では観測できないE_Fよりも伝導帯側の状態密度が変化している可能性がある。これらについては、内殻電子のスペクトル観測や逆光電子分光測定などにより、非化学量論組成が電子構造におよぼす影響を検討する必要がある。

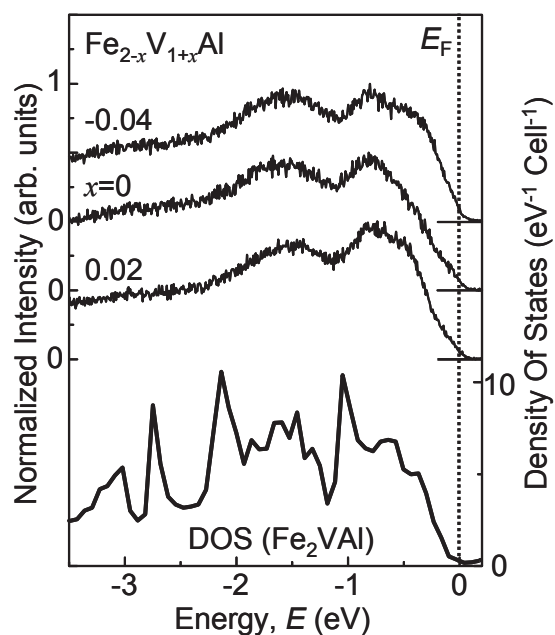


図8. Fe_{2-x}V_{1+x}Al合金の光電子分光スペクトル
DOSはFLAPW法によるバンド計算結果

4.3 ゼーベック係数の価電子数依存性

図9は、Fe_{2-x}V_{1+x}Alをベースとしてさまざまな元素で部分置換した合金の室温におけるゼーベック係数である。非化学量論組成の効果を明確にするために、横軸は合金の総価電子数(VEC)で整理してある。すでに報告されているように、化学量論組成をベースとし、第四元素置換を施した合金のゼーベック係数は、置換元素の種類によらず一本の曲線で整理することができる。しかし、FeとVの組成をずらした場合、価電子数が増加するFeリッチ合金では正の値、Vリッチ合金では負の値となり、これは第四元素置換をした場合のVEC依存性とは逆となる。このことから、

Fe_{2-x}V_{1+x}AlではVECの変化よりも、バンド構造の変化が支配的に熱電特性を変化させていることが予想される。しかし、いずれのベース合金の場合においても、第四元素置換によって合金の総価電子数を変化させると、置換元素の種類によらずゼーベック係数は一本の曲線で整理することができる。つまり、非化学量論組成Fe₂VAlをベースとする合金においても、第四元素置換ではバンド構造が大きく変化しないことを示している。しかし、Feリッチ合金にみられるように、置換量の多い合金では、置換元素の種類によりその依存性に差異がみられる。これは、Fe₂VAl合金においても、置換量が非常に多くなると元素置換によって電子構造がわずかに変化するためである。

ベース合金ごとのゼーベック係数のVEC依存性に注目すると、Feリッチ合金では化学量論組成の場合に比べ、p型(S>0)のゼーベック係数が顕著に増大していることがわかる。反対にVリッチ合金ではn型(S<0)において顕著に増大している。光電子分光測定で確認されているように、Feの組成をわずかに増やした非化学量論組成Fe₂VAl合金では、フェルミ準位よりも価電子帯側の擬ギャップ構造が急峻となることが報告されている。このため、式(1)からわかるように、p型の熱電特性が向上したと考えられる。反対に、Vリッチ合金ではn型の熱電特性が向上しているため、光電子分光測定では確認できない、伝導帯側の擬ギャップ構造が急峻となっていることが示唆される。また、Feリッチ合金におけるVEC依存性は、化学量論組成の場合に比べ緩やかになっている。これは、Feの組成比が増えることで、より金属的な電子構造に近づくため、擬ギャップ構造が緩慢となるためである。

5. まとめ

本研究では、Fe_{2-x}(V_{1+x-y}Ti_y)Al合金について電気抵抗率とゼーベック係数の熱電特性およびFe_{2-x}V_{1+x}Al合金の価電子帯側電子構造を系統的に調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) Fe_{2-x}V_{1+x}Al (-0.04 ≤ x ≤ 0.02) のVをTiで部分置換すると、化学量論組成をベースとした場合 (x=0) と同様に、ゼーベック係数が大幅に増大すると同時に、電気抵抗率は大きく減少する。
- (2) ベース合金をわずかにFeリッチの非化学量論組成にすることで電気抵抗率はわずかに増大するものの、ゼーベック係数は大きく向上し、最大で110 μV/Kにまで達した。その結果、出力因子は化学量論組成をベースとした場合に比べ約1.5倍の3.9 × 10⁻³ W/mK²まで増大した。この値はp型Fe₂VAl合金では最大であり、Bi₂Te₃系熱電変換材料に匹敵する。

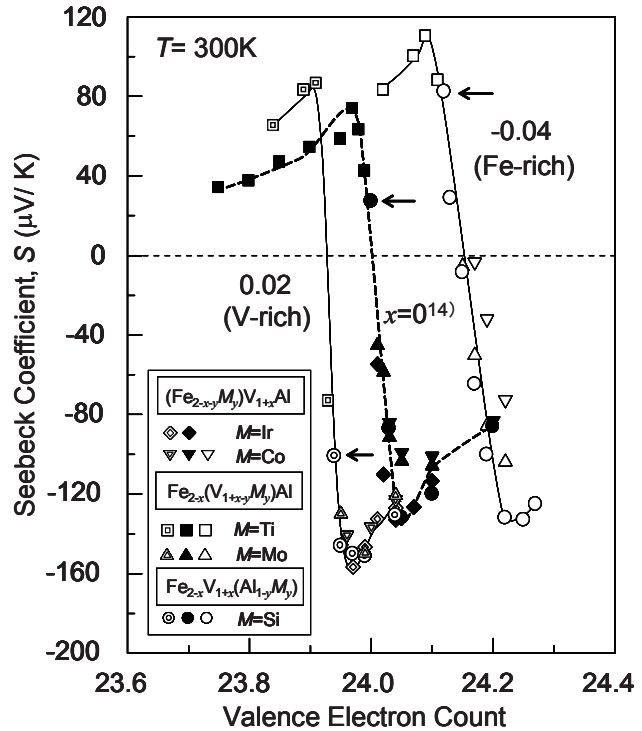


図9. 化学量論組成および非化学量論組成Fe₂VAlのゼーベック係数の価電子数依存性

- (3) $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ ($x=0.02$) にTi部分置換を施すと、電気抵抗率は一度急激に増大した後減少し、同時にゼーベック係数の符号が負から正へと変化した。これはVリッチにすることで状態密度の形状が変化し、フェルミ準位 E_F が擬ギャップの中心より伝導帯側に位置し、さらにVより価電子が少ないTiで置換することで、 E_F が擬ギャップの中心を通り価電子帯側へシフトするためである。
- (4) 光電子分光測定により価電子帯側電子構造を調べた結果、非化学量論組成 $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ においても擬ギャップ構造に起因する E_F 付近におけるスペクトル強度の減少を確認した。Feリッチ合金では E_F から-0.3eVまでのスペクトルの形状が急峻に変化しており、この変化が熱電特性の向上に寄与したと考えられる。
- (5) n型合金ではVリッチのベースにMo置換やCo置換を施した合金において、化学量論組成の場合を上回る値を得た。以上の結果から、 Fe_2VAl 合金の熱電性能の向上には、p型合金を作製する場合はFeリッチ合金を、n型合金を作製する場合はVリッチ合金をベースとすることが有効である。

謝辞

X線光電子分光測定の研究成果は、名古屋大学大学院 曾田一雄教授との共同研究によるものである。ここに記して謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1909-1912.
- 2) G. Y. Guo, G. A. Botton and Y. Nishino: J. Phys. Condens. Matter, 10 (1998) L119-L126.
- 3) D. J. Singh and I. I. Mazin: Phys. Rev. B 57 (1998) 14352-14356.
- 4) R. Weht and W. E. Pickett: Phys. Rev. B 58 (1998) 6855-6861.
- 5) M. Weinert and R. E. Watson: Phys. Rev. B 58 (1998) 9732-9740.
- 6) M. Kato, Y. Nishino, S. Asano and S. Ohara: J. Japan Inst. Metals 62 (1998) 669-674.
- 7) C. S. Lue and J. H. Ross: Phys. Rev. B 58 (1998) 9763-9766.
- 8) C. S. Lue and J. H. Ross: Phys. Rev. B 61 (2000) 9863-9866.
- 9) N. F. Mott and H. Jones: The Theory of the Properties of Metals, Clarendon Press, (1936).
- 10) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals 65 (2001) 652-656.
- 11) H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals 66 (2002) 767-771.
- 12) Y. Nishino, S. Deguchi and U. Mizutani: Phys. Rev. B 74 (2006) 115115/1-6.
- 13) F. Kobayashi, N. Ide and Y. Nishino: J. Japan Inst. Metals 71 (2007) 208-212.
- 14) Y. Nishino: The Science of Complex Alloy Phases, ed. by T. B. Massalski and P. E. A. Turch, TMS(2005) 325-344.
- 15) Y. Hanada, R. O. Suzuki and K. Ono: J. Alloys Compd. 329 (2001) 63-68.
- 16) C. S. Lue and Y.-K. Kuo: Phys. Rev. B 66 (2002) 085121/1-5.

- 17) J. Deniszczyk: *Acta Physica Polonica B* 32 (2001) 529-533.
- 18) S. Fujii, Y. Ienaga, S. Ishida and S. Asano: *J. Phys. Soc. Japan* 72 (2003) 698-704.
- 19) T. Sugiura and Y. Nishino: *J. Japan Inst. Metals* 73 (2009) 846-851.
- 20) H. J. Goldsmid and J. W. Sharp: *J. Electron. Mater.* 28 (1999) 869-872.
- 21) H. Scherrer and S. Scherrer: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D. M. Rowe, CRC Press (1995) 211.
- 22) K. Soda, H. Murayama, K. Shimba *et al.*: *Phys. Rev. B* 71 (2005) 245112/1-6.