

解 説

高性能熱電材料として期待される ハーフホイスラー化合物

黒崎 健^{a,b}, 大石 佑治^a, 牟田 浩明^a, 山中 伸介^a

^a大阪大学 大学院工学研究科

^bJST さきがけ

(受取日: 2016年1月4日, 受理日: 2016年1月27日)

Half-Heusler Compounds as Promising High-Performance Thermoelectric Materials

Ken Kurosaki^{a,b}, Yuji Ohishi^a, Hiroaki Muta^a, and Shinsuke Yamanaka^a

^aGraduate School of Engineering, Osaka University

^bJST PRESTO

(Received Jan. 4, 2016; Accepted Jan. 27, 2016)

Half-Heusler compounds such as $MNiSn$ for n -type and $MCoSb$ for p -type, $M = Ti, Zr, Hf$, show relatively high thermoelectric figure of merit ($ZT = \sim 0.8$ for $MNiSn$ and ~ 0.5 for $MCoSb$) at 700-1000 K, thereby they are known as promising high-performance thermoelectric materials applicable for power generation devices in exhaust heat recovery systems of automobiles. Recently, the ZT values have been improved by applying various methods such as nanostructuring and band engineering, and $ZT > 1$ have been achieved in some half-Heusler compounds. In addition, a new p -type half-Heusler compound $FeNbSb$ has been developed. In this review, we summarize the history of half-Heusler compounds as thermoelectric materials and review the representative results for their improved thermoelectric properties.

Keywords: thermoelectric, half-Heusler, thermal conductivity, band engineering



黒崎 健
Ken Kurosaki
E-mail: kurosaki@see.eng.osaka-u.ac.jp



大石 佑治
Yuji Ohishi
E-mail: ohishi@see.eng.osaka-u.ac.jp



牟田 浩明
Hiroaki Muta
E-mail: muta@see.eng.osaka-u.ac.jp



山中 伸介
Shinsuke Yamanaka
E-mail: yamanaka@see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

現在、全一次エネルギーの約七割が排熱として捨てられている。この大量の未利用熱エネルギーを直接電気へと変換する熱電発電が近年注目を集めている。熱電発電は、材料に温度差を設けることで生じる熱起電力、つまり固体のゼーベック効果を利用して熱から電気を生み出す。一般的な熱電発電モジュールは、*p* 型と *n* 型の熱電材料を π 型に連続的に接合し、上下をセラミックス製の板で挟み込んだ形状を有する。そして、モジュールの上下方向に温度差をつけることで、その温度差に見合っただけの電気を取り出すことができる。(逆に、モジュールに電流を流すことで、モジュールの両端に温度差を設けることもできる。これを熱電冷却モジュールという。) 熱電発電は、機械的な稼働部が無いため信頼性が高くメンテナンスフリーであること、発電時に廃棄物を出さないこと、といった多くの利点を有する。一方で、後述するように、発電効率が十分に高くないため、広範な産業応用は未だなされていない。熱電発電の変換効率をいかにして高くするかが、この分野の研究開発における最大の課題となっている。

熱電発電モジュールにおいて得られる最大のエネルギー変換効率 (η_{\max}) は、式(1)のように表される。

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_C/T_H} \quad (1)$$

ここで、 T_H [K]、 T_C [K]、 T [K]は、それぞれ、高温側温度、低温側温度、平均温度である。また、 ZT は無次元性能指数と呼ばれ、熱電材料の物理的特性から決定される。右辺の第一項は、理想的な熱機関における最大のエネルギー変換効率、つまりカルノー効率である。一方、第二項は、 ZT の増加に伴って単調に増加する。従って、熱電発電モジュールのエネルギー変換効率を大きくするためには、モジュールにかかる温度差を大きくすることでカルノー効率分を高めることに加えて、熱電材料の ZT を向上させることが重要となる。

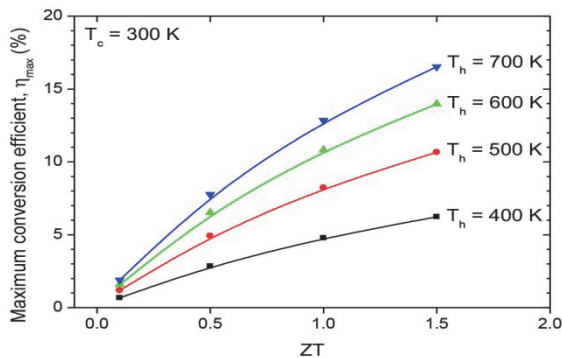


Fig.1 Relationship between the maximum conversion efficiency (η_{\max}) and the ZT .

Fig.1 に、式(1)を用いてあらわした η_{\max} と ZT の関係を示す。この図では、低温側の温度を 300 K に固定したうえで、高温側の温度を 400~700 K まで変化させている。熱電発電の実用化の目安を変換効率 15%以上であるとすると、設けることのできる温度差にもよるが、材料の性能指数として、 $ZT > 1.5$ が求められることが確認できる。

一方、熱電材料の性能指数 ZT は、式(2)で表される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}} T \quad (2)$$

ここで、 S [V K^{-1}]はゼーベック係数、 σ [S m^{-1}]は電気伝導率、 κ [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]は熱伝導率、 T [K]は絶対温度である。さらに、 κ は、一般的に、フォノンが熱のキャリアとなる格子熱伝導率 (κ_{lat}) と電子あるいはホールが熱のキャリアとなる電子熱伝導率 (κ_{el}) の和として表される。式(2)より、高 ZT を達成するためには、高い S と σ と同時に低い κ ($= \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}$) を達成することが求められる。ところが、 S 、 σ 、 κ_{el} の三つの物性値は、材料中のキャリア濃度の関数となっており、互いにトレードオフの関係を持つ。具体的には、キャリア濃度の増加に伴って、 σ と κ_{el} は増加するが S は減少する傾向を持つ。このため、 ZT の分子の部分である $S^2 \sigma$ (出力因子、あるいはパワーファクターと呼ばれる) が最大となるようなところにキャリア濃度を最適化したうえで、キャリア濃度に関係のない物性値である κ_{lat} を低減することが一般的な高 ZT 材料の開発設計指針となる。¹⁾

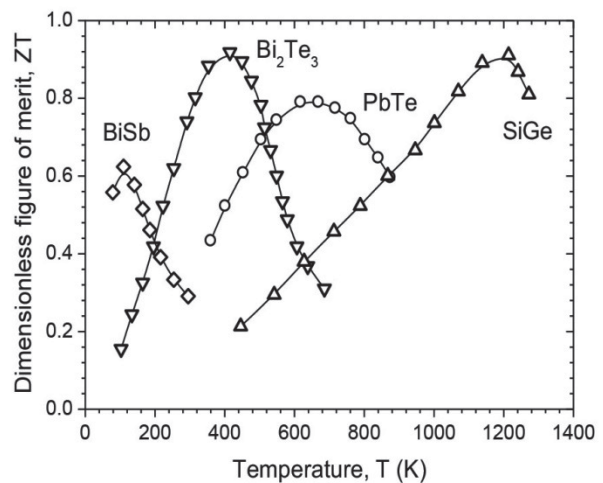


Fig.2 Temperature dependence of typical thermoelectric materials in the bulk state.²⁾

Fig.2 に代表的な熱電材料のバルク体としての ZT の温度依存性を示す。²⁾ 既存熱電材料としては、性能を発揮する温度域別に、Bi-Sb 合金 (室温以下)、 Bi_2Te_3 (室温付近)、PbTe (700 K 付近)、Si-Ge 合金 (1000 K 以上) が挙げられるが、いずれの材料もその ZT の値は最大でも 0.9 程度である。このため、これらの材料を搭載した熱電発電モジュールの変換効率は、Fig.1 から、最大でも 10%程度となる。一方、既存熱電材料は、ビスマス (Bi)、テルル (Te)、鉛 (Pb)、ゲルマニウム (Ge) といった有毒あるいは希少な元素から構成されている。自動車や工場からの排熱回生といった熱電発電の実用化・産業化を図っていくためには、有害・希少元素を含まず、室温~700 K 付近までの温度域において、 $ZT > 1.5$ (変換効率 15%相当) を示すような高性能バルク熱電材料が要求される。このような材料の候補としては、ナノスケールで組織が制御されたシリコン、³⁾ Mg_2Si をはじめとする金属シリサイド、⁴⁾ スクッテルダイト化合物、⁵⁾ クラスレート化合物、⁶⁾ Zn_4Sb_3 、⁷⁾ カルコパイライト化合物、⁸⁾ 鈳物系材料⁹⁾ 等が挙げられるが、それら以上に近年ホイスラー化合物、¹⁰⁾ とりわけハーフホイスラー化合物に大きな注目が集まっている。

2. 熱電材料としてのホイスラー化合物

ホイスラー化合物には、一般に、化学式が XY_2Z で表記されるフルホイスラー化合物と、化学式が XYZ で表記されるハーフホイスラー化合物の二つがある。両者の結晶構造を Fig.3 に示す。どちらも立方晶の構造となる。いずれの構造においても、X 原子と Z 原子で岩塩構造を構成し、

Y 原子は構造内にある八つの副格子内の中心を占める。フルヘイスラー化合物の場合すべての副格子内を Y 原子は占有するが、ハーフヘイスラー化合物の場合は八つのうち四つを占有することとなる。X 原子は希土類元素やIV族、V 族の遷移金属元素、Y 原子はVI族以降の遷移金属元素、Z 原子は 14 族や 15 族の元素である。熱電材料分野において代表的なフルヘイスラー化合物、ハーフヘイスラー化合物としては、それぞれ、 $\text{Fe}_2\text{VAl}^{10)}$ や $\text{ZrNiSn}^{11)}$ がよく知られている。

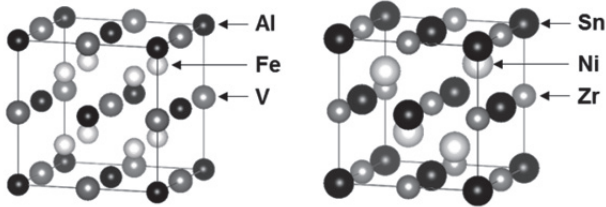


Fig.3 Crystal structures of (left) full-Heusler compound: Fe_2VAl and (right) half-Heusler compound: ZrNiSn .

フルヘイスラー化合物とハーフヘイスラー化合物において、総価電子数が 24 (フルヘイスラー化合物の場合) と 18 (ハーフヘイスラー化合物の場合) をとるとき、特徴的な電子構造を示すようになる。例えば、熱電材料としてよく知られているフルヘイスラー化合物 Fe_2VAl の総価電子数は 24 (Fe:8, V:5, Al:3) であり、ハーフヘイスラー化合物 ZrNiSn のそれは 18 (Zr:4, Ni:10, Sn:4) である。Fig.4 に、過去に我々のグループで計算によって求めた Fe_2VAl と ZrNiSn の電子状態密度分布を示す。 Fe_2VAl においては、フェルミ準位付近で状態密度が大きく落ち込むが、ギャップは完全に開いていないことが確認できる。このような状態は疑ギャップと呼ばれる。一方、 ZrNiSn においては、0.5 eV 以下というごくわずかではあるが、バンドギャップが存在することが確認できる。一般に材料のゼーベック係数はフェルミ準位における状態密度の傾きに比例することが知られているため、¹²⁾ フェルミ準位近傍の状態密度の変化が大きくなるようなこれらの系においては、高いゼーベック係数が期待できる。実際、 Fe_2VAl や ZrNiSn は、既存熱電材料である Bi_2Te_3 や PbTe に匹敵、あるいは凌駕するほど高い出力因子を示すことが知られている。^{11,13)} また、特に Fe_2VAl に関しては、リジットバンドモデルが適用できるという特徴があり、これをうまく利用して、少量の元素置換によって、電子構造を大きく変化させることなくフェルミ準位のみを変化させることで、*p* 型、*n* 型問わず、統一的な電気的特性の制御がなされている。¹⁰⁾

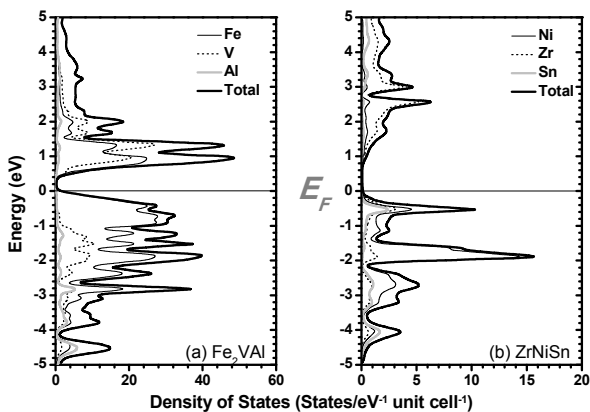


Fig.4 Density of states of (left) full-Heusler compound: Fe_2VAl and (right) half-Heusler compound: ZrNiSn .

このような優れた電気的特性に対して、格子熱伝導率はどちらの材料も高く、特に、 Fe_2VAl においてその傾向が顕著となっている。^{11,14)} このため、フルヘイスラー化合物、ハーフヘイスラー化合物いずれにおいても、主に同族元素の置換によって格子熱伝導率を低減させようとする試みが多くなされている。

代表的なハーフヘイスラー化合物としては、これまでに、*n* 型材料としては MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) が、*p* 型材料としては MCoSb ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) が熱電分野で研究されてきており、それぞれ 700~1000 K という中高温域において比較的高い *ZT* を示すことが明らかにされてきている。構成元素が比較的安価、無毒であることもあって、ハーフヘイスラー化合物熱電材料は、主に、自動車の排熱回収デバイスに応用できる有望な材料として注目されてきた。

次節からは、ハーフヘイスラー化合物に絞り、その熱電材料としての研究開発動向を紹介する。具体的には、熱電材料としてのハーフヘイスラー化合物の出現から性能向上に向けて行われてきた様々な取り組み、性能向上に向けての新概念 (フルヘイスラー相の自然ナノ析出によるエネルギーフィルタリング効果)、新材料開発、実用化を見据えた研究開発 (熱膨張率や高温安定性評価、発電素子開発) 等について紹介する。

3. 熱電材料としてのハーフヘイスラー化合物 研究開発動向

筆者らは、これまでに行われてきたハーフヘイスラー化合物熱電材料の研究開発を、以下の六つのステージに分割している。第一期は、ハーフヘイスラー化合物が熱電材料として認識され、主に低温熱電物性が評価された 1989~2000 年、第二期は、ドーピングによるキャリア調整や同族元素置換による格子熱伝導率の低減といった従来型の材料設計指針により熱電特性の向上が図られた 2000~2007 年、第三期は、ナノ構造化による格子熱伝導率の低減とそれに伴う性能向上が図られた 2007 年~現在、第四期は、相分離、特にナノ析出フルヘイスラー相によるエネルギーフィルタリング効果により性能向上が図られた 2011 年~現在、第五期は、 MNiSn や MCoSb に代わる新材料として FeNbSb が開発された 2014 年~現在、第六期は、ハーフヘイスラー化合物から構成された熱電発電素子に関連する研究がなされた 2015 年~現在、である。以下、各ステージにおける代表的な研究成果を紹介していく。

第一期では、まず、1989 年と 1990 年に、Aliev らによって、 MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) の低温熱電物性と電子構造が報告された。^{15,16)} 次いで、1995 年、Ogut らによって MNiSn の電子構造が第一原理計算により詳細に研究された。¹⁷⁾ これらの研究を通じて、 MNiSn 系ハーフヘイスラー化合物が優れた熱電材料になりうるということが認識されるようになった。さらに、 MNiSn 系ハーフヘイスラー化合物に関しては、1999 年、低温熱電物性計測を通じて非常に高いゼーベック係数が実験的に確認されたり、¹⁸⁾ 4~700 K の広い温度域での熱電物性計測を通じて適切なドーパントが提案されたりした。¹⁹⁾ 一方、2000 年には、 MCoSb 系ハーフヘイスラー化合物に関しても、低温熱電物性計測を通じて高いゼーベック係数の発現が確認された。²⁰⁾ 結果、代表的なハーフヘイスラー化合物として、*n* 型材料としては MNiSn が、*p* 型材料としては MCoSb が、それぞれ認識されるに至っている。

第二期では、第一期で確認された MNiSn や MCoSb に対して、キャリア濃度の最適化や同族元素置換による格子熱伝導率の低減といった従来型の設計指針にもとづく熱電特性の向上研究が多くなされた。代表的な成果としては、

n 型 TiNiSn の Sn サイトへの Sb ドーピング (出力因子の最適化), ²¹⁾ n 型 $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Ni サイトの Pd 置換 ($ZT = 0.8@800\text{ K}$), ²²⁾ 同族元素置換による格子熱伝導率低減の理論的解析, ²³⁾ n 型 $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Zr サイトの Ti と Hf の同時置換 ($ZT = 1.5@700\text{ K}$), ²⁴⁾ n 型 $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Zr サイトの Hf 置換 ($ZT = 0.8@1000\text{ K}$), ²⁵⁾ p 型 ZrCoSb の Sb サイトへの Sn ドーピング ($ZT = 0.5@1000\text{ K}$) ²⁶⁾ などが挙げられる。ここで, Fig.5 と Fig.6 に, 最大 $ZT = 1.5$ が報告された $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sn}_x$ の各種熱電物性と ZT の温度依存性 ²⁴⁾ を示し, そのデータを検証する。

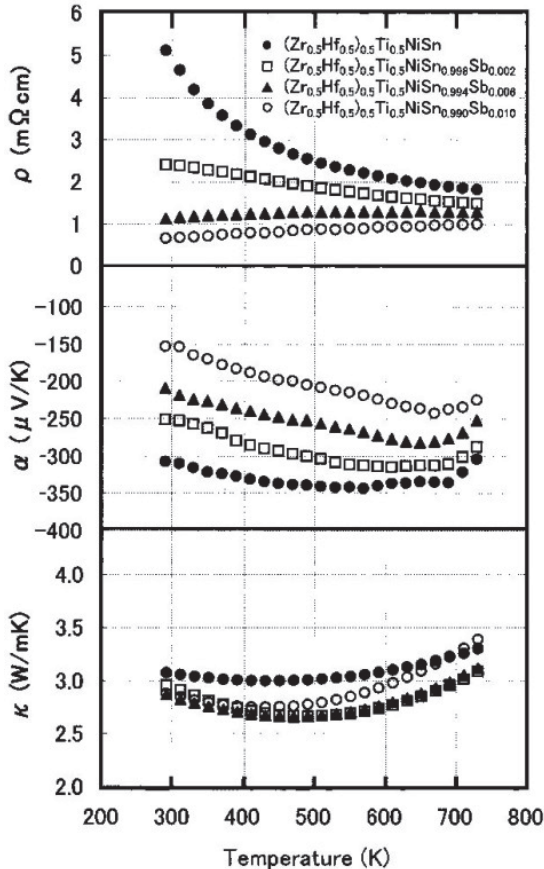


Fig.5 Temperature dependences of the electrical resistivity (ρ), Seebeck coefficient (α), and thermal conductivity (κ) of $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sn}_x$. ²⁴⁾

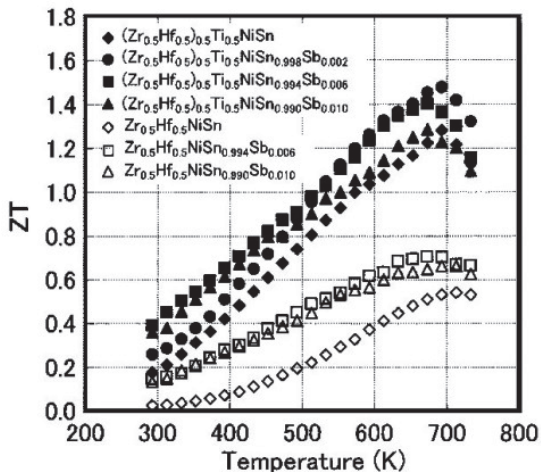


Fig.6 Temperature dependence of the dimensionless figure of merit (ZT) of $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sn}_x$. ²⁴⁾

Fig.5 には, ZrNiSn の Zr サイトを Ti と Hf で置換したうえで, Sn サイトを Sb で置換した試料の電気抵抗率, ゼーベック係数, 熱伝導率の温度依存性が示されている。²⁴⁾ Zr サイトを同族の Ti と Hf で置換することで格子熱伝導率の低減を図り, かつ, Sn サイトを価数の異なる Sb で置換することでキャリア濃度の最適化が図られている。ここでは, Zr サイトへの Ti と Hf の置換量は固定されており, Sn サイトへの Sb 置換量のみが変化している。Sn サイトへの Sb 置換量の増加に伴い電気抵抗率とゼーベック係数の絶対値はともに減少している。また, 電気抵抗率の温度依存性は, 半導体的挙動から金属的挙動へと変化している。これらの傾向から, Sn サイトへの Sb 置換により, キャリア, この場合は電子の濃度が増加していることが確認できる。一方, 熱伝導率に関しては, いずれの試料も極めて低い値を示し, かつ, Sn サイトへの Sb 置換量の増加に伴ってさらに熱伝導率は低下するという結果が得られている。ここで示された熱電物性の組成依存性並びに温度依存性は, いずれも妥当なように見受けられる。

Fig.6 には, これらの熱電物性をもとに算出した ZT の温度依存性が示されている。²⁴⁾ ZT は温度上昇に伴い増加し, 最大で 700 K において $ZT = 1.5$ という極めて高い値が得られている。なお, そのときの組成は, $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}$ である。

これらの結果を受けて, 世界中の研究機関において多くの追試が試みられた。しかしながら, 現在までにこのような高い ZT が再現されたという報告はなされていない。これに関して, 筆者らは以下の三つの原因を検討している。

① 組成調整の困難さ

報告されている試料の化学組成は, $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ の六元系で極めて複雑なものとなっている。加えて, 試料の作製はアーク溶解により行われており, その際, Sb は容易に蒸発することが予想される。すなわち, 正確なキャリア濃度調整は困難となる。さらに, 市販の Zr 及び Hf には, 一般に, それぞれ, 数%の Hf 及び Zr が含まれている。このような僅かな組成のずれが熱電物性に多大な影響を与えている可能性がある。

② 単相試料作製の困難さ

狙った組成での単相試料の作製は非常に難しいという事例がある。具体的には, $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ のような多成分系で単相試料の作製を試みたところ, Ti リッチなハーフホイイスラー相と Ti プアなハーフホイイスラー相に相分離したということが報告されている。²⁷⁾

③ 最適な微細組織が不明

粒径や密度が熱電物性に与える影響は大きい。具体的には, 密度の低下に伴い熱や電気の輸送特性は大幅に低下する。さらに, 組織をナノスケールで精密に制御することで, 電気的特性に大きな影響を与えることなく熱伝導率のみ低減できることが示されている。これまでになされている追試では, このような組織の最適化が十分になされていない可能性がある。

結局, 様々な研究機関で追試されるものの, $ZT > 1.5$ が再現できたという報告はこれまでになされていない。このことから, つい最近まで, ハーフホイイスラー化合物において確実に再現できる ZT の最大値は, n 型で 0.8 程度, ¹¹⁾ p 型で 0.5 程度 ²⁶⁾ と考えられていた。ところが最近になって, いくつかのハーフホイイスラー化合物において, $ZT = 1$ を超えるような成果が次々と報告されるようになった。以降, これらの研究成果を第三期, 第四期, 第五期と分割して紹介する。

第三期では, 微細組織制御, とりわけ, ナノ構造化による格子熱伝導率の低減とそれに伴う性能向上が図られている。2007 年ごろから活発に研究されるようになり, 現在も

続いている。代表的な成果としては、 $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ に対しての結晶粒径と格子熱伝導率の相間関係の評価、²⁸⁾ 浮揚溶解法と放電プラズマ焼結を組み合わせた手法で作製した極力不純物を含まない単相の n 型 $(\text{Hf,Zr})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($ZT = 1.0@1000\text{ K}$),²⁹⁾ ボールミルとホットプレスを組み合わせた手法で作製した結晶粒径 200 nm の p 型 $(\text{Hf,Zr,Ti})\text{CoSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($ZT = 1.0@800\text{ K}$)³⁰⁾ や結晶粒径 $200\text{--}300\text{ nm}$ の n 型 $(\text{Hf,Zr})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($ZT = 1.0@900\text{ K}$),^{31,32)} アニリング条件を最適化した $(\text{Hf,Zr})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($ZT = 1.2@900\text{ K}$)³³⁾ などが挙げられる。ここで、**Fig.7** に、ナノスケールで粒径制御された $(\text{Hf,Zr})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ の微細組織と ZT の温度依存性を示す。³¹⁾

試料の粒径は若干のバラツキはあるもののほぼ 200 nm 程度であることが確認できる。また、ナノスケールで構造制御された試料の ZT は、どの温度域でも同組成の通常試料よりも大きいことが確認できる。これは、ナノスケール構造制御によって、電気的特性に影響を与えることなくフォノンのみが効果的に散乱されたことによるものであると報告されている。このように、様々な熱電材料において確認されているナノ構造化による性能向上^{34,35)} は、ハーフホイスラー化合物にも適用できることが実証されている。

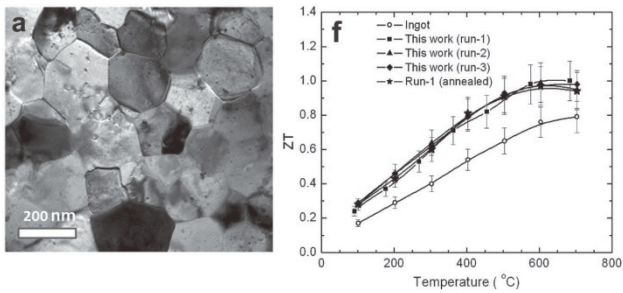


Fig.7 (left) Microstructure and (right) temperature dependence of the dimensionless figure of merit (ZT) of $(\text{Zr,Hf})\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$.³¹⁾

このようなナノ構造化による性能向上に加えて、2011 年ごろから現在に至るまで、相分離を利用した性能向上が図られるようになった。これは、対象とするハーフホイスラー相中に、別のハーフホイスラー相、あるいはフルホイスラー相を意図的に析出させ、この析出相により電子やフォノンの輸送特性を自在に制御し、熱電特性を向上しようとするものである。また、ハーフホイスラー相中にナノスケールで析出したフルホイスラー相によるエネルギーフィルタリング効果も確認されている。筆者らはこの一連の研究を第四期と称している。

第四期の研究は、大きく、ハーフホイスラー/ハーフホイスラー相分離³⁶⁻³⁹⁾ とハーフホイスラー/フルホイスラー相分離⁴⁰⁻⁴⁴⁾ の二つに分けられる。このうち、本稿では、後者、とりわけ、ナノスケールで析出したフルホイスラー相によるエネルギーフィルタリング効果が発現した例^{40,41)} を紹介する。

Fig.8 に、仕込み組成を $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ とした試料の低倍率 TEM 観察像を示す。⁴¹⁾ HH と記されたハーフホイスラー母相中に、FH と記されたフルホイスラー相が数十ナノメートルという大ききで析出している様子が確認できる。ハーフホイスラー相とフルホイスラー相の化学組成は、それぞれ、 $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{NiSn}$ と $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ni}_2\text{Sn}$ であるとされている。出発物質の化学組成を最適化したうえで所定の条件で熱処理すること、このような特徴的な相状態が得られることである。**Fig.8** には、ハーフホイスラー相 ($\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{NiSn}$) とフルホイスラー相 ($\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ni}_2\text{Sn}$) の電子構造の模式図も示している。ここで紹介している試料のような n 型材料においては、伝導帯下端のエネルギーが重要となる。

$\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{NiSn}$ と $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ni}_2\text{Sn}$ の場合、フルホイスラー相の伝導帯下端のエネルギーがハーフホイスラー相のそれよりも若干高くなることが確認されている。これにより、試料中を電子が伝わる際、ハーフホイスラー相とフルホイスラー相の伝導帯下端のエネルギーの違いにより、低エネルギーの電子のみがナノスケールで析出したフルホイスラー相にブロックされ、高エネルギーの電子のみが伝導に寄与するとされている。これをエネルギーフィルタリング効果といい、ゼーベック係数の増大が期待できる。加えて、同じハーフホイスラー相でも、十分にキャリアがドーピングされた相とほとんどキャリアがドーピングされていない相が混在することで、変調ドーピング効果⁴⁵⁾ も期待できるとされている。変調ドーピングとは、電子の散乱の要因となるイオン化された不純物を空間的に分離し、電子のみをドーピングが施されていない相に染み出させようとするものである。これにより、移動度を大幅に増大させることができるといわれている。**Fig.9** に、ハーフホイスラー相 ($\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{NiSn}$) 中にフルホイスラー相 ($\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ni}_2\text{Sn}$) がナノスケールで析出した試料のゼーベック係数と移動度の温度依存性を示す。⁴¹⁾ ナノ組織を有しない試料よりもゼーベック係数、移動度ともに大きく増加していることが確認できる。加えて、**Fig.10** に示すように、従来からの知見でもあるナノスケール構造制御による格子熱伝導率の低減も実現している。⁴¹⁾ 結果、ナノ組織を有しない試料と比べて ZT が 250% 増大している。

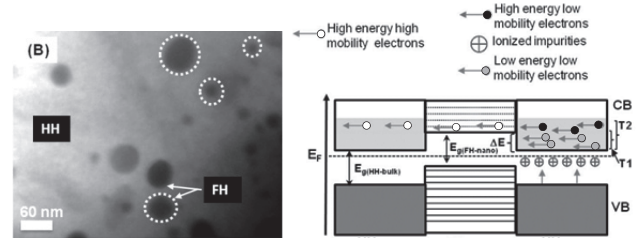


Fig.8 (left) Low magnification TEM image of the nanocomposite showing FH nanoparticles precipitate in the HH matrix, in which the scale bar is 60 nm , and (right) Illustration of the HH and FH band structures alignment at the HH/FH interfaces.⁴¹⁾

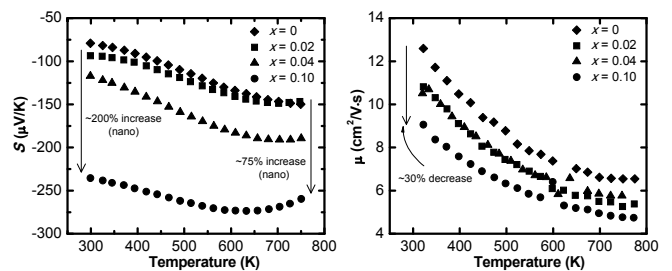


Fig.9 Temperature dependences of (left) Seebeck coefficient and (right) mobility of the nanocomposite.⁴¹⁾

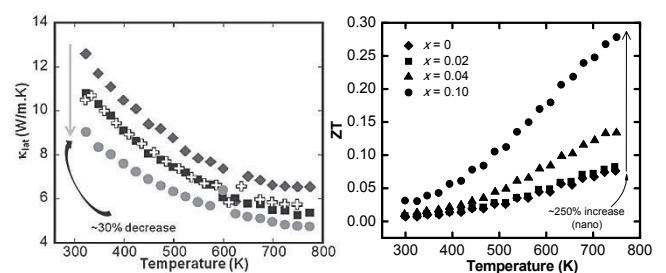


Fig.10 Temperature dependences of (left) lattice thermal conductivity and (right) ZT of the nanocomposite.⁴¹⁾

ここでは、ハーフホイスラー/フルホイスラー相分離の系におけるエネルギーフィルタリング効果と変調ドーブを利用した熱電特性の向上研究を紹介したが、それ以外にも、主に格子熱伝導率の低減効果で十分な性能向上が成されている例も多く報告されている。^{36,39)} 例えば、ハーフホイスラー/ハーフホイスラー相分離を利用することで、*n* 型の (Ti,Zr,Hf)NiSn_{1-x}M_x (*M* = Sb, Te, Bi) で *ZT* = 1.2@800 K,³⁶⁾ *p* 型の (Ti,Zr,Hf)CoSb_{1-x}Sb_x で *ZT* = 1.2@973 K³⁹⁾ が報告されている。さらに、相分離した材料の長期間にわたる高温安定性についても評価されている。⁴⁶⁾ 今後、相分離のメカニズムや最適な相状態、組織が明らかにされることで、さらなる性能向上が期待できる。

これまで紹介してきたハーフホイスラー化合物は、いずれも、*n* 型は MNiSn (*M* = Ti, Zr, Hf), *p* 型は MCoSb (*M* = Ti, Zr, Hf) であった。また、通常、*n* 型 MNiSn は *p* 型 MCoSb よりも高い *ZT* を示すことが知られている。このことから、MCoSb に代わる高性能 *p* 型ハーフホイスラー化合物の開発が強く望まれていた。このような背景のもと、1999~2000 年にかけて、LnPdSb (*Ln*: Ho, Er, Dy)⁴⁷⁾ や FeMsb (*M*: V, Nb)⁴⁸⁾ に対しての低温熱電物性や電子状態に関する研究がなされていたが、それ以降つい最近までは目立った進展がない状態が続いた。ところが、2014 年、適切なキャリアドーピングを施した FeNbSb が *p* 型材料として非常に高い *ZT* を示すことが報告された。⁴⁹⁻⁵²⁾ これを受けて、現在に至るまで、FeNbSb の熱電特性に関する研究、具体的には、熱電材料としての最適組成の決定や高 *ZT* の発現機構解明といった研究が、短期間で集中的に進められている。加えて、2012 年以降、*p* 型 MgAgSb が室温付近で *ZT* > 1 を示すことが報告されている。⁵³⁻⁵⁷⁾ MgAgSb は高温でハーフホイスラー構造 (*γ* 相) をとるが、高い性能が得られるのは低温のテトラゴナル相 (*α* 相) であるため、ここではその詳細は報告しない。筆者らはここで示した新規材料に関する一連の研究を第五期と称している。

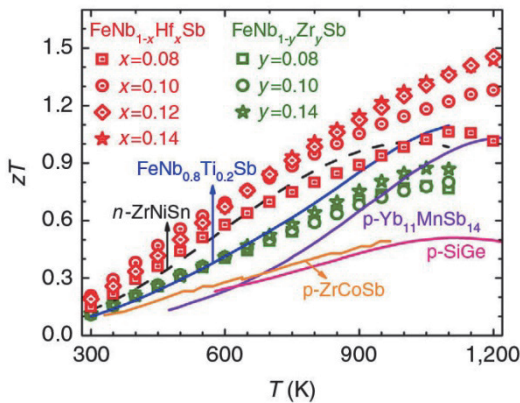


Fig.11 Temperature dependence of *ZT* for Hf or Zr doped FeNbSb and other typical high-temperature *p*-type thermoelectric materials.⁵²⁾

Fig.11 に、Nb サイトを Zr または Hf で置換した FeNbSb の *ZT* の温度依存性を示す。⁵²⁾ この論文では、FeNbSb にホールをドーブするために、Nb サイトを価数の一つ少ない IV 族の元素で置換する手法が採られている。ここで、FeNbSb の価電子帯は重いバンドで構成されているため、適切なキャリア濃度を達成するためにはヘビードープが必要となる。すなわち、Nb サイトを置換する IV 族元素のドーブ量を多くしなければならない。さらに、Nb サイトを原子量の近い Zr ではなく原子量が大きく異なる Hf で置換することで、キャリアドーブの効果に加えて格子熱伝導率の低減効果も

期待できる。これらの要素が複合され、最終的に Nb サイトを 12~14 %Hf で置換した Fe(Nb,Hf)Sb で、1200 K において *ZT* = 1.5 という極めて高い熱電特性が得られている。**Fig.12** に、*n* 型材料を ZrNiSn, *p* 型材料を FeNbSb として構築した熱電発電素子の発電特性を示す。⁵²⁾ 低温側を 336 K とし、高温側の温度を 1000 K にまで変化させた際の発電量と発電効率が示されている。理論上は最大変換効率 11.3 %が見込まれているが、熱電材料と基板との接触抵抗等により、実際にはそれほど高い値は得られていない。温度差を 665 K 設けたとき、最大変換効率 6.2 %が達成されている。

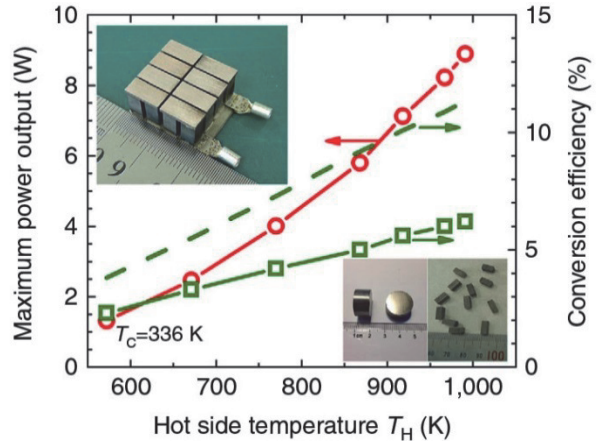


Fig.12 Maximum power output and conversion efficiency as a function of hot side temperature for the thermoelectric device made from *n*-type ZrNiSn- and *p*-type FeNbSb-based half-Heusler compounds.⁵²⁾

ここまでは、熱電特性の性能向上に関する研究開発状況を述べてきたが、最後に、熱電発電素子の開発動向を簡単に紹介する。筆者らは、この一連の研究を第六期と称している。高性能でかつ信頼性の高い熱電発電素子を具現化するためには、熱電特性に優れた材料を用いることはもちろん、熱電材料の高温安定性や熱膨張率といった熱電物性以外の物性を把握し、それらを素子設計に反映させなければならない。ハーフホイスラー化合物の熱電物性以外の諸特性に関しては、2010 年、筆者らのグループが TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn の熱膨張率や融点、高温での相状態や分解挙動等の基礎データを報告している。⁵⁸⁾ そこでの成果の一例を挙げると、Ar 雰囲気下において、ZrNiSn と HfNiSn は、それぞれ、1708 K と 1760 K で溶融するが、TiNiSn は 1453 K でフルホイスラー相である TiNi₂Sn, Sn, Ti₂Sn に分解するとされている。一方、熱電発電素子の開発に関しては、先述の ZrNiSn と FeNbSb から構成された発電素子のほかに、産業技術総合研究所のグループが、一対の熱電発電素子の開発に成功している。⁵⁹⁾ そこで使用されているハーフホイスラー化合物の化学組成等詳細は報告されていないが、低温側を 320 K, 高温側を 743 K としたとき、理論値 5.7 % に対して実測値 4.0 % の変換効率が得られたとされている。このように、材料研究成果のみならず応用を見据えた発電素子開発研究成果も近年徐々に報告されるようになってきている。

4. まとめ (今後の展望)

2005 年に (Ti,Zr,Hf)NiSn_{1-x}Sb_x で *ZT* = 1.5 が報告されたことを受け、主に、自動車の排熱回生デバイスに応用できる有望な材料としてハーフホイスラー化合物は注目されてきた。ところが、その後、様々な研究機関が追試するが、*ZT* = 1.5 という性能は再現されなかった。このため、*n* 型材料

では $ZT=0.8$, p 型材料では $ZT=0.5$ が, 熱電特性の上限ではないか, とされていた。ところが, この 2,3 年, ZrNiSn 系 n 型材料において, いくつかの研究機関から $ZT>1$ が報告され, 再度ハーフホイスラー化合物に注目が集まるようになった。この高 ZT の要因は, 微細組織の最適化や相分離とりわけ自然ナノ析出したフルホイスラー相によるエネルギーフィルタリング効果によるものといわれている。一方, p 型材料に関しても, ごく最近, FeNbSb 系といった新材料で, 異なる二つの機関から $ZT>1$ が相次いで報告された。さらに, ハーフホイスラー化合物から構成される熱電発電素子も, いくつか発表されている。このように, ハーフホイスラー化合物熱電材料開発研究は, 実用化をしっかりと見据えたうえで, 新しいステージに入っているものと考えられる。ハーフホイスラー化合物は, 比較的低毒性・安価な元素から構成されており, n 型, p 型両方で高い性能が期待できることから, 700~1000 K の中高温域における「現実的な」高性能熱電材料として, 今後ますます研究が発展していくものと思われる。

文 献

- G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105-114 (2008).
- T. M. Tritt, *Science* **283**, 804-805 (1999).
- K. Kurosaki, A. Yusufu, Y. Miyazaki, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *Mater. Trans.* **57**, 1018-1021 (2016).
- V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, and M. V. Vedernikov, *Phys. Rev. B* **74**, 045207 (2006).
- B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson, *Phys. Rev. B* **56**, 15081-15089 (1997).
- G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178-180 (1988).
- T. Caillat, J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1119-1125 (1997).
- T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G. J. Snyder, A. Harnwungmong, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *Adv. Mater.* **24**, 3622-3626 (2012).
- K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. Koyano, *J. Appl. Phys.* **113**, 043712 (2013).
- 西野洋一, までりあ **44**, 648-653 (2005).
- H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **469**, 50-55 (2009).
- N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1936).
- Y. Nishino and Y. Tamada, *J. Appl. Phys.* **115**, 123707 (2014).
- Y. Nishino, S. Deguchi, and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **74**, 115115 (2006).
- F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Skolozdra, and A. I. Belogorokhov, *Z. Phys. B* **75**, 167-171 (1989).
- F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra, and K. Durczewski, *Z. Phys. B*, **80**, 353-357 (1990).
- S. Ogut and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **51**, 10443-10453 (1995).
- C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, *Phys. Rev. B* **59**, 8615-8621 (1999).
- H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, and G. Ernst, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 1697-1709 (1999).
- Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, and T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.* **88**, 1952-1955 (2000).
- S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton IV, T. M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, and S. J. Poon, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2476-2478 (2000).
- Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4165-4167 (2001).
- J. Yang, G. P. Meisner, and L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1140-1142 (2004).
- S. Sakurada and N. Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082105 (2005).
- S. R. Culp, S. J. Poon, N. Hickman, T. M. Tritt, and J. Blumm, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042106 (2006).
- T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L673-L675 (2007).
- K. Kurosaki, T. Maekawa, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **397**, 296-299 (2005).
- S. Bhattacharya, M. J. Skove, M. Russell, T. M. Tritt, Y. Xia, V. Ponnambalam, S. J. Poon, and N. Thadhani, *Phys. Rev. B* **77**, 184203 (2008).
- C. Yu, T. J. Zhu, R. Z. Shi, Y. Zhang, X. B. Zhao, and J. He, *Acta Mater.* **57**, 2757-2764 (2009).
- X. Yan, W. Liu, S. Chen, H. Wang, Q. Zhang, G. Chen, and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.* **3**, 1195-1200 (2013).
- G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Liu, G. Chen, and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.* **1**, 643-647 (2011).
- S. Chen, K. C. Lukas, W. Liu, C. P. Opeil, G. Chen, and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.* **3**, 1210-1214 (2013).
- L. Chen, S. Gao, X. Zeng, A. M. Dehkordi, T. M. Tritt, and S. J. Poon, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 041902 (2015).
- B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **320**, 634-638 (2008).
- G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus G. Chen, and Z. Ren, *Nano Lett.* **8**, 4670-4674 (2008).
- M. Schwall, and B. Balke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 1868-1872 (2013).
- E. Rausch, B. Balke, S. Ouardi, and C. Felser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25258-25262 (2014).
- J. Krez, J. Schmitt, G. J. Snyder, C. Felser, W. Hermes, and M. Schwind, *J. Mater. Chem. A* **2**, 13513-13518 (2014).
- E. Rausch, B. Balke, J. M. Stahlhofen, S. Ouardi, U. Burkhardt, and C. Felser, *J. Mater. Chem. C* **3**, 10409-10414 (2015).
- J. P. A. Makongo, D. K. Misra, X. Zhou, A. Pant, M. R. Shabetai, X. Su, C. Uher, K. L. Stokes, and P. F. P. Poudeu, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18843-18852 (2011).
- Y. Liu, P. Sahoo, J. P. A. Makongo, X. Zhou, S. J. Kim, H. Chi, C. Uher, X. Pan, and P. F. P. Poudeu, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7486-7495 (2013).
- C. S. Birkel, J. E. Douglas, B. R. Lettiere, G. Seward, N. Verma, Y. Zhang, T. M. Pollock, R. Seshadri, and G. D. Stucky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6990-6997 (2013).
- P. Sahoo, Y. Liu, J. P. A. Makongo, X. L. Su, S. J. Kim, N. Takas, H. Chi, C. Uher, X. Pan, and P. F. P. Poudeu, *Nanoscale* **5**, 9419-9427 (2013).
- P. Sahoo, Y. Liu, and P. F. P. Poudeu, *J. Mater. Chem. A* **2**, 9298-9305 (2014).
- R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 665-667 (1978).
- J. Krez, B. Balke, S. Ouardi, S. Selle, T. Hoche, C. Felser, W. Hermes, and M. Schwind, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29854-29858 (2015).
- K. Mastronardi, D. Young, C.-C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1415-1417 (1999).
- D. P. Young, P. Khalifah, R. J. Cava, and A. P. Ramirez, *J. Appl. Phys.* **87**, 317-321 (2000).
- C. Fu, T. Zhu, Y. Pei, H. Xie, H. Wang, G. J. Snyder, Y. Liu, Y. Liu, and X. Zhao, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400600 (2014).
- G. Joshi, R. He, M. Engber, G. Samsonidze, T. Pantha, E. Dahal, K. Dahal, J. Yang, Y. Lan, B. Kozinsky, and Z. Ren,

- Energy Environ. Sci.* **7**, 4070-4076 (2014).
- 51) C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, and X. Zhao, *Energy Environ. Sci.* **8**, 216-220 (2015).
 - 52) C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, and T. Zhu, *Nat. Commun.* **6**, 8144(1-7) (2015).
 - 53) M. J. Kirkham, A. M. dos Santos, C. J. Rawn, E. Lara-Curzio, J. W. Sharp, and A. J. Thompson, *Phys. Rev. B* **85**, 144120 (2012).
 - 54) H. Z. Zhao, J. Sui, Z. Tang, Y. Lan, Q. Jie, D. Kraemer, K. McEnaney, A. Guloy, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Energy* **7**, 97-103 (2014).
 - 55) D. Kraemer, J. Sui, K. McEnaney, H. Zhao, Q. Jie, Z. F. Ren, and G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **8**, 1299-1308 (2015).
 - 56) P. Ying, X. Liu, C. Fu, X. Yue, H. Xie, X. Zhao, W. Zhang, and T. Zhu, *Chem. Mater.* **27**, 909-913 (2015).
 - 57) D. Li, H. Zhao, S. Li, B. Wei, J. Shuai, C. Shi, X. Xi, P. Sun, S. Meng, L. Gu, Z. Ren, and X. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6478-6488 (2015).
 - 58) D. Y. Jung, K. Kurosaki, C. Kim, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **489**, 328-331 (2010).
 - 59) X. Hu, A. Yamamoto, and K. Nagase, *J. Appl. Phys.* **117**, 225102 (2015).