

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

デバイス化が容易なハーフメタルの熱電性能を4倍向上 点欠陥制御と部分置換で半導体に匹敵する熱電材料に期待

【発表のポイント】

- p型ハーフメタル^(注1)の Mn_2VAI 中の構成元素間に生じるアンチサイト欠陥^(注2)の量を、固体粉末生成と結晶合成条件に着目して精密制御する方法を確立しました。
- アンチサイト欠陥量の制御に加えて、構成元素とは異なるSiでAlを部分置換することで、 Mn_2VAI の熱電性能を約4倍向上させることに成功しました。
- 先行研究の Co_2MnSi (n型)に本成果の Mn_2VAI (p型)を組み合わせることで、エネルギーハーベスティング^(注3)技術の進展が期待できます。

【概要】

熱電材料は、排熱を電気に直接変換できる、環境にやさしいクリーンなエネルギーハーベスティング材料として注目されています。これまで、熱電材料として高性能の半導体が開発されてきましたが、デバイス化の際に金属電極との接合を工夫する必要があります(図1)。熱電材料として金属を用いれば、金属電極との接合が容易になると考えられます。

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻の林 慶准教授と宮崎 讓教授はこれまで、金属のような電気的性質を示すハーフメタルに注目し、n型で半導体に匹敵する熱電性能を得ていました。しかしn型と組み合わせて使うp型の熱電性能がn型に比べて極めて低いことが課題として残っていました。

林准教授らの研究グループは、中国・清華大学の李 和章博士(東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程修了)、李 敬鋒教授と共同研究を行い、ハーフメタルであるマンガン・バナジウム・アルミニウム合金(Mn_2VAI)において、アンチサイト欠陥の精密制御と部分置換の手法を組み合わせ、p型の熱電性能を約4倍向上させることに成功しました。これにより、金属熱電材料を用いたエネルギーハーベスティングの実現が期待されます。本成果は、12月12日材料科学の専門誌 Journal of Materiomics に掲載されました。

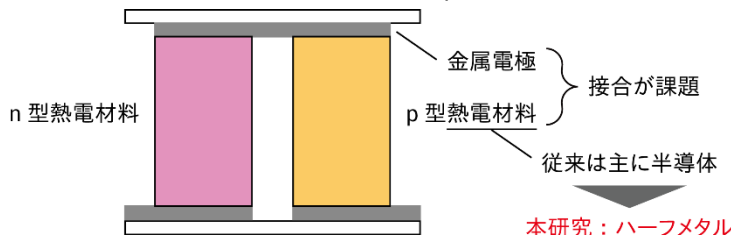


図1. 熱電材料を使ったデバイスの模式図。

【詳細な説明】

研究の背景

低炭素社会を実現するエネルギーハーベスティング材料として、排熱を電気エネルギーに直接変換できる熱電材料が注目されています。熱電材料の両端に温度差を付けると、熱起電力^(注4)が生じますが、ガスの排出や振動・騒音の発生を伴わないため、環境負荷を少なくできます。エネルギー変換効率を高くするには、熱電材料のゼーベック係数 (S)^(注4) と電気伝導率 (σ) を高くする必要があります。熱起電力の二乗と電気伝導率の積は出力因子 $PF (= S^2\sigma)$ と呼ばれ、発電量の指標として用いられます。

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻の林 慶准教授と宮崎 讓教授はハーフメタルであるコバルト・マンガン・シリコン合金 (Co_2MnSi) が n 型であり、比較的高い $PF (= 2.9 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2)$ を示すことを明らかにしました (参考文献1)。さらに、当時同専攻博士後期課程の学生であった李和章博士 (現、中国・清華大学) と、電子状態計算を用いてハーフメタルの Mn_2VAI が p 型であることを明らかにし、実際に作製した Mn_2VAI の S はアンチサイト欠陥量が多いほど増加することを発見しました (参考文献2)。

この成果により、 Mn_2VAI の PF を高くすることができましたが、 Co_2MnSi に比べてまだ低いことが課題として残っていました。そこで、アンチサイト欠陥量に加えて、正孔^(注5)の量を最適化して S をさらに高くすることができれば、 Mn_2VAI の PF を向上させることができると考え、清華大学の李敬鋒教授とも連携して研究を行ってきました。

今回の取り組み

本研究では、まず異なるアンチサイト欠陥量を持つ試料を作製することにしました。ボールミル (粉碎機) で原料のマンガン (Mn)、バナジウム (V)、アルミニウム (Al) を微粉末にし、放電プラズマ焼結で Mn_2VAI を合成するとともに、緻密な円盤状試料を得ました。さらに、得られた試料を高温で加熱しました。各工程において、ボールミルの回転時間、放電プラズマ焼結の保持時間、高温加熱時間が長いほど、アンチサイト欠陥量が増加することがわかりました。以上の方法で、アンチサイト欠陥量を 13-50%の範囲で制御することに成功しました (表1)。

高温加熱時間	アンチサイト欠陥量
0 h	13%
24 h	23%
28 h	33%
400 h	50%

表 1. 高温加熱時間を変えて作製した Mn_2VAI のアンチサイト欠陥量。

図 2 に、異なるアンチサイト欠陥量を持つ Mn_2VAl の 767 K における S と σ の比較を示します。 S はアンチサイト欠陥量が 33% のときに最大になりました。これは、アンチサイト欠陥により電子状態が変化したことを示唆しており、電子状態の計算を用いて予測した S でも同様の傾向が見られました。 σ はアンチサイト欠陥量の増加に伴い低くなりました。これは、アンチサイト欠陥量の増加によって、正孔の散乱が増加したためと考えられます。結果として、 Mn_2VAl の PF はアンチサイト欠陥量が 33% のときに最大になることがわかりました。

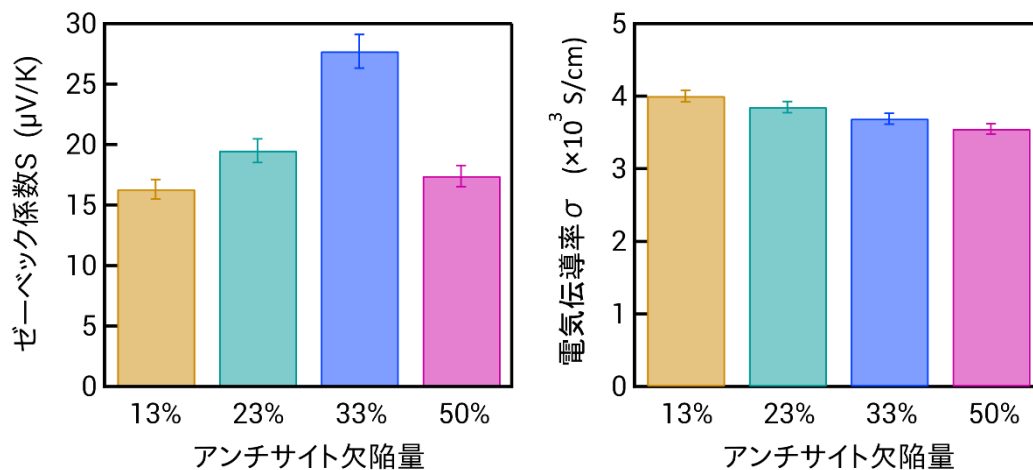


図 2. アンチサイト欠陥量の異なる Mn_2VAl の 767 K におけるゼーベック係数 S と電気伝導率 σ の比較。

次に Mn_2VAl のアンチサイト欠陥量が 33% になる作製条件で、Al を Si で部分置換した $Mn_2V(Al_{1-x}Si_x)$ を作製しました。Si 置換量 x の増加とともに S は増加しました。これは、Si 部分置換により正孔の量が減少したためと考えられます。図 3 に、アンチサイト欠陥量が 13%、33% の Mn_2VAl と、 $Mn_2V(Al_{0.96}Si_{0.04})$ の 767 K における PF の比較を示します。 Mn_2VAl の PF は、アンチサイト欠陥量と Si 置換量の最適化によって約 4 倍向上し、 $PF=4.5 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ に達しました。この値は、p 型ハーフメタルの中では最も高く、n 型である Co_2MnSi の約 6 分の 1 に迫る値であることから、 Mn_2VAl は熱電材料として有望であるといえます。

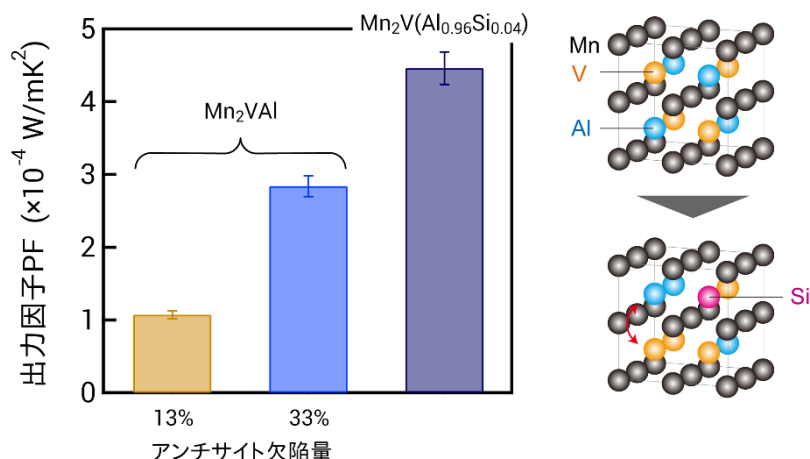


図 3. アンチサイト欠陥量が 13%、33%の Mn_2VAI と、 $\text{Mn}_2\text{V}(\text{Al}_{0.96}\text{Si}_{0.04})$ の 767 K における出力因子 PF の比較。

今後の展開

アンチサイト欠陥の導入と部分置換を併用し、 Mn_2VAI の S を最大化することで PF を向上させることができました。この手法は、 Mn_2VAI だけではなく他のハーフメタルの PF を向上させる手法として有用であると期待されます。興味深いことに、 Mn_2VAI では、Mn、V、Al の比率が 2:1:1 からずれた組成でもその結晶構造を保持することが知られています。組成の変化にともなう電子状態の変調を利用して Mn_2VAI の S をさらに増加することができれば、 n 型である Co_2MnSi と p 型である Mn_2VAI を使ったエネルギーハーベスティングが現実のものになると期待されます。

【参考文献】

1. Structural and Thermoelectric Properties of Ternary Full-Heusler Alloys, K. Hayashi, M. Eguchi, and Y. Miyazaki, *Journal of Electronic Materials*, 46 (2017) 2710.
2. Design and fabrication of full-Heusler compound with positive Seebeck coefficient as a potential thermoelectric material, H. Li, K. Hayashi, Y. Miyazaki, *Scr. Mater.* 150 (2018) 130.

【謝辞】

本研究の一部は、日本学術振興会の特別研究員 DC2（課題番号：JP20J11073）、東北大学—清華大学共同研究ファンド（配分機関：東北大学）、および日本学術振興会の科研費基盤研究（B）（課題番号：JP20H01841、JP22H02161）の支援のもとで行われました。

【用語説明】

注1. ハーフメタル

電子のスピンにより異なる電子状態をもち、片方のスピンの側では価電子帯が電子で完全に満たされ、伝導帯に電子が存在しない半導体的な電子状態であるのに対し、もう片方のスピンの側では価電子帯が完全に満たされない金属的な電子状態になっている物質を指す。

注2. アンチサイト欠陥

作製した試料に含まれる点欠陥の一種。構成元素の内、2種類の元素が互いの原子位置を占有し、原子同士が相互置換した状態になっている欠陥のことをアンチサイト欠陥という。本研究では V と Al の間のアンチサイト欠陥を導入した。

注3. エネルギーハーベスティング

身の周りの未利用エネルギーから電力を得る発電技術のこと。

注4. 熱起電力、ゼーベック係数

物質の両端に温度差をつけると、ゼーベック効果によりその両端に起電力が生じる。これを熱起電力といい、単位温度あたりに換算した値がゼーベック係数である。

注5. 正孔

半導体などの結晶において、構成元素を電子の少ない元素で部分置換すると、電子の不足分と等価な正の電荷が結晶中を動き回る担体（キャリア）となる。この正の電荷のことを正孔とよぶ。また、キャリアが電子の材料を n 型、正孔の材料を p 型という。キャリアの量が増加（減少）すると、ゼーベック係数は減少（増加）、電気伝導率は増加（減少）することから、キャリアの量を最適化することで出力因子 PF を最大化できる。

【論文情報】

タイトル : Enhancement of the Thermoelectric Performance of Half-metallic Full-Heusler Mn_2VAI Alloys via Antisite Defect Engineering and Si Partial Substitution (和訳 : アンチサイト欠陥エンジニアリングと Si 部分置換によるハーフメタルフルホイスラー Mn_2VAI 合金の熱電変換性能の向上)

著者 : Hezhang Li, Kei Hayashi*, Zhicheng Huang, Hiroto Takeuchi, Gakuto Kanno, Jing-Feng Li, Yuzuru Miyazaki

*責任著者 : 東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 准教授 林 慶

掲載誌 : Journal of Materiomics

DOI : 10.1016/j.jmat.2023.11.013

URL : <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.11.013>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻
准教授 林 慶

TEL: 022-795-4637

Email: kei.hayashi.b5@tohoku.ac.jp

教授 宮崎 譲

TEL: 022-795-7970

Email: yuzuru.miyazaki.b7@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学大学院工学研究科 情報広報室
担当 沼澤みどり

TEL: 022-795-5898

Email: eng-pr@grp.tohoku.ac.jp