



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鉄基ホイスラー合金の巨大熱電能の発見
Author(s)	鈴木, 亮輔
Citation	TECJ Newsletter, 7(1), 5-6
Issue Date	2003
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50303
Type	journal article
File Information	NL7-1_5-6.pdf



鉄基ホイスラー合金の巨大熱電能の発見

京都大学エネルギー科学研究科

鈴木亮輔



1. はじめに

7年ほど前に京都大学でも機構改革があり、「エネルギー」を冠する組織が作られた。それまでエネルギーを大量に消費する金属高温化学を研究していた我々にとって、異分野の研究者との交流は色々な点で目を開かれた思いであった。エネルギー創造の分野で新しい何かを期待できる熱電変換に研究を着手したのがこのころであった。自由な発想から熱電変換に取り組めたのは我々にとって幸いであった。

2. 鉄基合金の熱電能

現在高性能の熱電素子として研究されている半導体系には、資源的に希少な元素や、毒性が心配な元素をその構成要素としているものが多い。我々は鉄のようにメジャーであって安価で大量に生産されている元素をベースに熱電素子設計を計画した。熱効率はあまり重視されない低温廃熱利用発電を念頭に、一つの素子の起電力は小さくとも数で補い、塑性加工性（もしくは精密铸造性）の良い金属合金を体系的に調査しようと考えた。鉄は純金属の中ではゼーベック係数が大きいことから、汎用合金元素を添加した鉄合金系で良い熱電変換材料はないかと探索を始めた。

Blatt の遷移金属に対する理論によればゼーベック係数はフェルミ面での状態密度のエネルギー微分に比例するから、状態密度に鋭峻な凹凸のある電子構造をとる合金系で、フェルミ面に関係する電子数を調整してやれば良好な結果を期待することが出来る。Fig.1 は純鉄、FeAl 合金および Fe₂VAl 合金の状態密度の報告された計算結果であるが、結晶構造が B2→D03→L21

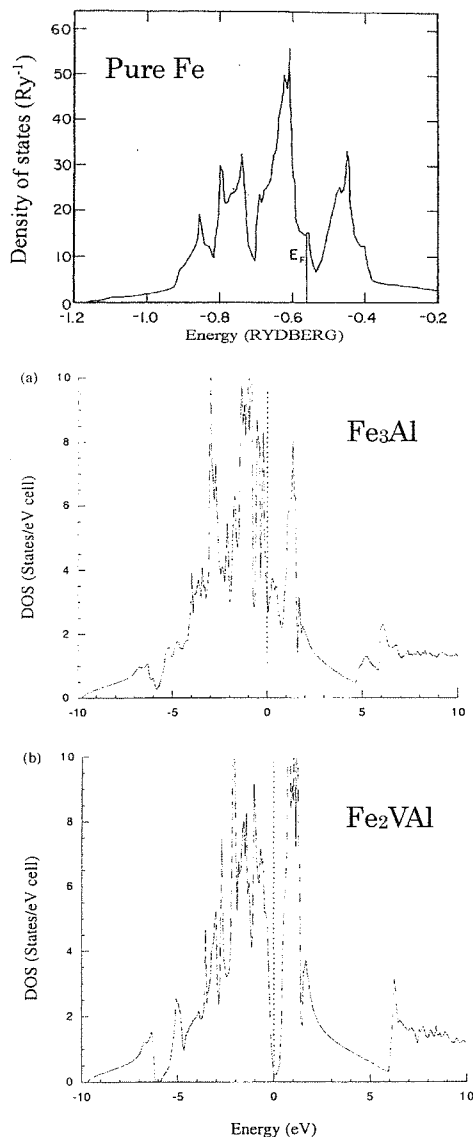


Fig.1 電子状態密度計算

と規則度が増すと電子の局在化のために状態密度関数は鋭いピークを多数持つようになる。

またこの一連の D03 構造は等方的な BCC 構造を基本としているため元素の置換が緩やかであり、Fig.2 に示したように

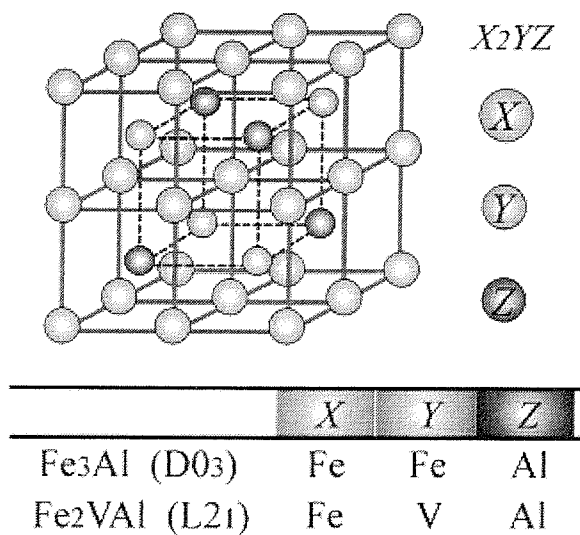


Fig.2 D03 構造と元素位置

サイト選択性はあるものの電子密度を調節しやすい。

3. Fe₂VAl ホイスラー合金の発見

D03 構造を持つ鉄合金の熱電能を、実用金属からはじめて系統的に探索したところ、ある濃度までは鉄の p 型から n 型になり、更に添加量を増加すると一転して n 型から p 型になることを見出した。

同時期に電子のバンドの高精度計算結果が報告されたので、Fe-V-Al を試したところ、Fig.3, 4 に示したように Fe₂VAl 組成近傍で鉄合金としては異常に大きな熱電能と、ほんの少しの濃度変化により大きくその符号を変化させることを見出した。

Fe₂VAl は化合物と言うより D03 構造の更に規則度が上がった状態であり、組成を変えても他のマクロ的な物性値にはあまり大差がない。なぜ熱電能だけがかくも大きく変化するのか、何かのミスではないかと当初いろいろ検討したが、組成の均一化と規則相の成長のために熱処理を行って自信を深めた。

はじめて成果を熱電変換シンポジウムで発表した当日にはあまり注目されなかったように思う。研究してくれた花田佳典君は発表の6日後に運悪くバイクで転倒し交通事故死したが、私共の追悼のホームページ

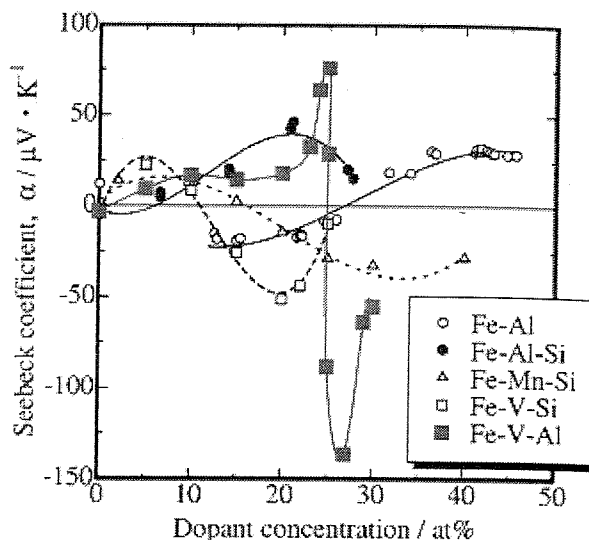


Fig.3 D03 構造を持つ鉄合金の熱電能

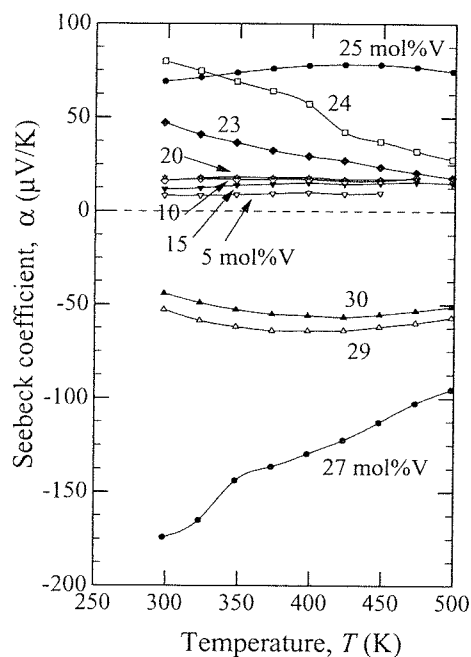


Fig.4 Fe-V-25mol%Al の熱電能

を見た研究者らが興味を持って下さって追試していただき、一連の活発なホイスラー合金の熱電能の調査が始まったことは彼の業績に対する一番の供養である。

参考文献

- (1) Y. Hanada, R.O. Suzuki and K. Ono; J. Alloys Comp., 329 (2001) 63-68.
- (2) 花田佳典, 鈴木亮輔, 小野勝敏; 2000 年熱電変換シンポジウム(TEC'2000) p.36.