



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-Mn-Si 合金およびMnまたはV添加Fe ₃ Si化合物の熱電能
Author(s)	辻, 隆之; 鈴木, 亮輔; 小野, 勝敏
Citation	日本金属学会誌, 63(11), 1435-1442 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.11_1435
Issue Date	1999-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74867
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 63(11) 1435.pdf



Fe-Mn-Si 合金および Mn または V 添加 Fe₃Si 化合物の熱電能

辻 隆之† 鈴木 亮輔 小野 勝敏

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1435-1442
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Thermoelectric Properties of Fe-Mn-Si Alloys and Compound Fe₃Si doped with Mn and V

Takayuki Tsuji†, Ryosuke O. Suzuki and Katsutoshi Ono

Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University,
Kyoto 606-8501

Thermoelectric properties of Fe₃Si with the DO₃ structure where some Fe were replaced with Mn and V were examined. By adding 5 mol%Mn or V, the Seebeck coefficients, α , reach the maximum values of about +22.5 μ V/K, while they decreased to a large negative value by the further replacement of Fe by these transition elements. The minimum values of α were -36 μ V/K and -45 μ V/K at Fe-30 mol%Mn-25 mol%Si and Fe-20 mol%V-25 mol%Si, respectively. These values are smaller than the minimum value reported for the iron-based alloys. The compositional dependency of α corresponds to the fact that the added transition metal atoms replaced iron atoms at a particular site in the DO₃ lattice. By combining an approximate model approximation suitable for simple metals and the density of state reported, however, the obtained compositional dependency of thermoelectricity could not be explained. The absolute values of α in the Fe-Mn-Si system were small, both in the samples with the α -Fe solid solution and with the γ -Fe solid solution.

(Received April 19, 1999; In Final Form July 7, 1999)

Keywords: thermoelectric property, Seebeck coefficient, thermal conductivity, ordered phase, DO₃ structure, Heusler alloy, iron-manganese-silicon alloy, iron-vanadium-silicon alloy

I. 緒 言

ビスマスやテルルを用いた半導体材料は、単位温度あたりの熱起電力を表す絶対ゼーベック係数 α の絶対値 $|\alpha|$ が大きいので、工場や発電所の温排水や温排風などを熱源とする常温近傍の熱電材料として開発が盛んに進められている。小温度差熱電発電では熱電素子一对の起電力が低くなるため、熱電発電素子を大量に使用し、これらを多数直列接続した発電システムが想定される。しかしビスマスやテルル等の半導体用素材は資源的に希少で鉄鋼材料のように大量に生産することはできない。また多数の直列接続では一对の熱電素子に外部電圧を加えることになるので、常温近傍での電気抵抗率 ρ が小さい材料が大電流通過のために望ましい。小温度差利用大規模熱電発電には、電気抵抗が小さく優れた熱電性能を持ち、かつ大量生産可能な材料を基本とする金属材料の開発が急務である⁽¹⁾⁽²⁾。

一般に金属の $|\alpha|$ は小さいが、純鉄の α は +16 μ V/K と純金属の中では比較的大きい。著者らは安価で資源量も豊富な鉄基合金に熱電材料の可能性を見いだすべく、Fe-Al 二元合金⁽³⁾ および Fe-Al-Si 三元合金⁽⁴⁾⁽⁵⁾ について実験を行い、大きな α を報告している。Fe-Al 二元合金においては、 α は Al 低濃度では減少し、Fe-23 mol%Al (A2 型不規則相であるフェライト領域) で最小値 -24 μ V/K となるが、Al 濃度がさらに高い DO₃ 型規則構造を持つ合金組成で急激に増加する。Fe-Al 二元合金に Si を添加してもその傾向は同様であるが、特に Fe-Al-Si 三元合金では DO₃ 型規則相内の組成で α の増加が顕著であり、Fe-21 mol%Al-20 mol%Si において最大値 +46 μ V/K の値を報告した。このような組成による α の変化挙動は合金の結晶構造を密接に反映しているものと考えると興味深い。なお、2 種の材料の α の相対値である $\Delta\alpha$ が大きい材料の組み合わせが熱電発電では重要であり、上記鉄合金を使用する場合、それらと組み合わせるべき α が負でかつその絶対値 $|\alpha|$ の大きな鉄基合金材料開発が必要である。鉄基合金で従来知られている最も小さい α は前述の Fe-Al 合金における -24 μ V/K である⁽³⁾⁽⁴⁾。

† 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

Fig. 1 に示すような DO₃ 型規則構造を持つ Fe 基合金について、その規則相出現組成の他、電気的性質や磁気的性質、電子状態等の物性値が多く報告されているが、熱電物性のひとつである α を測定した研究例は少ない⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。本研究では幅広い組成・合金選択の余地がある Fe 基 DO₃ 型規則構造について、Fe₃Si 合金を中心に実験的にその熱電性能を調査した。なお、Fe₃Si の α は約 $-7 \mu\text{V/K}$ と負の値である⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

DO₃ 型結晶構造の結晶学的等価位置として Fig. 1 に示すように a(0, 0, 0), b(1/4, 1/4, 1/4), c(1/2, 1/2, 1/2) および d(3/4, 3/4, 3/4) の 4 種のサイトがある。Table 1 に纏めたように、不規則相 Fe₃Si では b, d サイトを Si および Fe がランダムに占有し、残りの Fe が a, c サイトにはいるので B2 型となるが、DO₃ 型規則相 Fe₃Si では d サイトにだけ Si が占有し、a, b, c サイトには Fe が入る。Fe-Si 系では DO₃ 型の Fe₃Si (α_1 相) が融点直下の 1400 K 以下から安定である。Fe₃Si における Fe 原子の遷移元素による置換では、中性子線回折⁽⁸⁾や Mössbauer 実験、核磁気共鳴等により置換原子のサイト選択性があることが知られている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。Niculescu ら⁽⁹⁾によれば、Fe より原子番号の小さい Ti, V, Cr, Mn は b サイトの Fe と置換し、L2₁A 型構造(ホイスラー型)となる。一方、Fe より原子番号の大きい原子、すなわち Co, Ni, Ru,

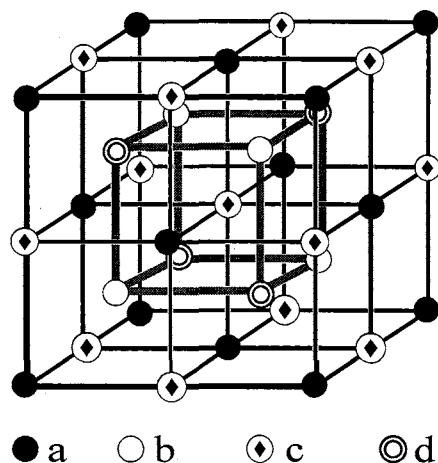


Fig. 1 Crystal structure of B2, DO₃ and L2₁A. Atomic occupation at four sites (a, b, c and d) is listed in Table 1.

Table 1 Atomic occupation of B2, DO₃ and L2₁A structures in the crystal lattice shown in Fig. 1.

Crystal structure	Atomic sites in Fig. 1			
	a	b	c	d
Disordered Fe ₃ Si	Fe	Fe, Si	Fe	Fe, Si
Ordered Fe ₃ Si	Fe	Fe	Fe	Si
Ordered Fe ₂ MnSi	Fe	Mn	Fe	Si

Rh, Pd, Os, Ir などは a, c サイトの Fe と置換する。よって鉄基三元合金として元素置換量が少なくても Mn と V による遷移元素置換を本研究で調査した。

Fe-Mn-Si 系および Fe-V-Si 系状態図の等温断面図をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。規則不規則変態が実験では観測し難いため、共に未だ相境界については異論がある⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾が、Fe₃Si と同様 Mn₃Si もまた DO₃ 型規則構造であり、Fe₃Si-Mn₃Si は全率に固溶する⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾とされる。一方、V は Mn よりも b サイト選択性が強い⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾が、V₃Si の結晶構造は DO₃ 型ではなく A15 型であって、Fe₃Si への V の溶解には限度があり、V 高濃度では幾つかの三元系化合物が存在する⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。なお、両状態図とも DO₃ 型構造がさらに規則化した L2₁A 型規則相の存在領域は明示されていない。

本研究では DO₃ 型構造との比較のために Fe-Mn-Si 三元系において bcc 構造のフェライト組成領域、Si 無添加の Fe-

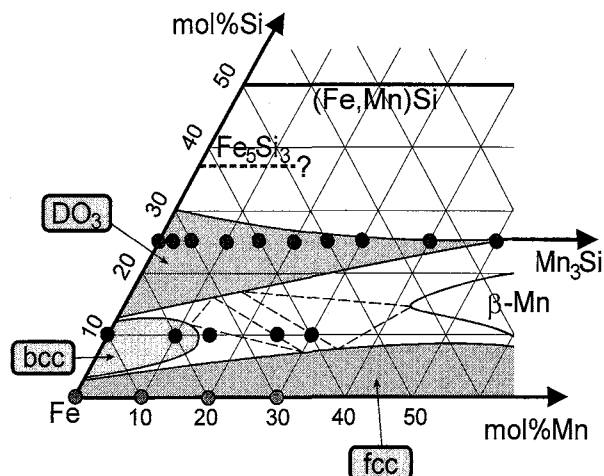


Fig. 2 1273 K isotherm of Fe-Mn-Si system after Ref. 11. Circles show the studied compositions.

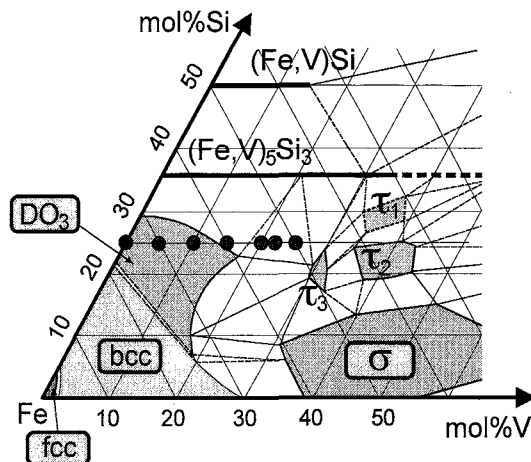


Fig. 3 1273 K isotherm of Fe-V-Si system after Ref. 12. Circles show the studied compositions.

Mn 二元系で fcc 構造であるオーステナイト組成領域についても熱電性能を調査した. Fe-Si 二元系では 10 mol%Si のフェライト組成で α が Fe₃Si の約 $-7 \mu\text{V/K}$ よりも小さい負の値 ($-10 \mu\text{V/K}$ ⁽⁴⁾あるいは $-14 \mu\text{V/K}$ ⁽⁶⁾) となることから知られているので, α がさらに大きな負の値である合金の探索を試みた. なお, Fe-Mn-低濃度 Si 系は鉄基形状記憶合金としてもよく知られる.

II. 実験方法

1. 試料の作製

高純度鉄, Mn(純度99.9%)および Si(純度99.9%)を原料に, 全重量約 0.5 kg を所定比の合金組成となるよう高周波溶解炉をもちいて $0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ の Ar 雰囲気中で溶解・ casting した. マグネシアをつぼで Fe と Mn を溶解した後, 蒸気圧の高い Si を添加し十分混合した. Ar 雰囲気中で金型に casting して $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の角柱状の試料を得た. これを長さ 30 ~ 50 mm に切断し熱電物性測定に供した.

凝固組織は鋳型に接する側面から中央に向かって伸びる典型的な柱状晶組織であり, 走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散 X 線分光分析により柱状晶は均一濃度であり, 配合組成と 1.5 mol% 以内の誤差で一致したので, 以下配合組成で試料組成を表す. 実験組成を Fig. 2 および Fig. 3 に丸印で示した. なお, ごくまれに結晶粒界に Mn もしくは V に富む部分も見られたが, 均一化のための熱処理は特に行わなかった.

2. 熱電性能の測定

熱電材料の基礎的物性値は, 電流が存在しないとき物質中に生じる単位温度差当たりの電位差である α , 電気抵抗率 ρ および熱伝導率 κ である.

α の測定には縦型定常熱流型の測定装置⁽⁵⁾を用いた. ただし温度測定には銅-コンスタンタン熱電対より熱起電力の大きなクロメル-コンスタンタン熱電対を使用し, 試料が脆いので試料表面に幅 0.25 mm, 深さ 1 mm の溝を設けて熱電対を溝に埋め込む構造とした. 試料とクロメル間の起電力値から算出した試料の α と試料とコンスタンタン間の起電力値から算出した試料の α とが常に良好な一致を示したので, 両者を平均して試料の α とした. なお, 算出に当たり白金の α を基準とした⁽¹⁷⁾.

κ の測定には, ステンレス鋼 SUS304 を基準試料とする静的比較法を用い, α と同時に測定した⁽⁵⁾. 両者の測定には試料の両端に温度差を与える必要があるが, それらの測定温度は高温端と低温端の平均温度と定義した. 最小温度差を 5 K とした. 使用した測定装置の構成上, 高温端と低温端の温度差は試料の κ に依存するが, 試料の κ が小さいため高温端が高温ほど温度差が大きくなり, 最大で 100 K 程度の定常的な温度差が生じた. 電気抵抗は $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ に切り出した試料について, 室温で直流 4 端子法によ

って測定した.

結晶相の同定は試料を粉砕し, 粉末 X 線回折測定で行った. Mn および V 濃度が高くなるほど得られた casting 試料はもろく, また同じ添加量では V の方がその傾向が強く, 25 mol%V よりも高濃度では試料は容易に粉化するため熱電物性を測定できなかった.

III. 実験結果

1. Fe-Mn-Si 合金の熱電特性

室温(300 K)における α の Mn 濃度依存性を Fig. 4 に示す. Si 無添加のオーステナイト領域(fcc), 10 mol%Si のフェライト領域(bcc)における $|\alpha|$ は Mn 濃度に対して共に減少し, 15 mol%以上で $|\alpha|$ は極めて小さくなった.

一方, 25 mol%Si の Fe₃Si-Mn₃Si 固溶体領域(DO₃)の α は Mn 濃度に対して大きく変化した. Fe₃Si への Fe の Mn 置換により一旦 α は増加し, 5 mol%Mn で最大値 $+22.5 \mu\text{V/K}$ をとり, さらなる Mn 置換で α は減少し, 30 mol%Mn で $-36 \mu\text{V/K}$ まで低下した. それ以上の高濃度 Mn 置換は α を増加させた.

Fe₃Si-Mn₃Si 領域の試料の粉末 X 線回折測定により相同定を試みたところ, B2 型, DO₃ 型もしくは L2₁A 型規則構造で指数付けできる相以外の相は検出されなかった. しかしながら, casting 組織による集合組織が発達するためと, Fe と Mn は原子番号が近く X 線散乱因子の差が極めて小さいために, B2 型, DO₃ 型および L2₁A 型を回折線の強度比を用いて区別することは出来なかった. なお, 1073 K では 45

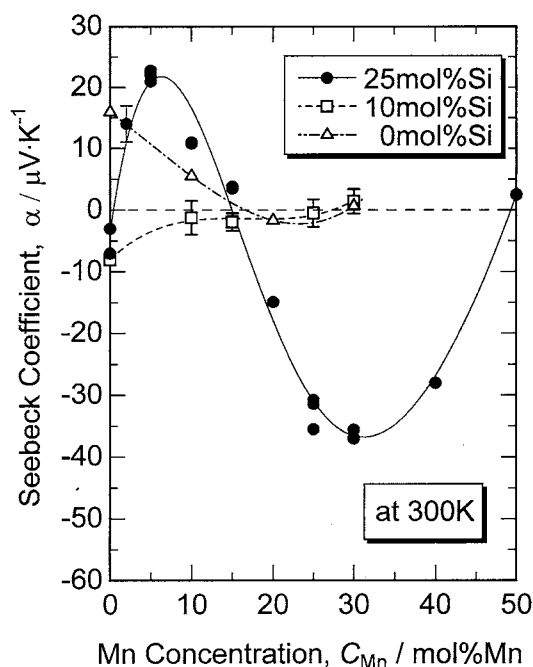


Fig. 4 Seebeck coefficient of Fe-Mn-Si alloys as a function of Mn concentration.

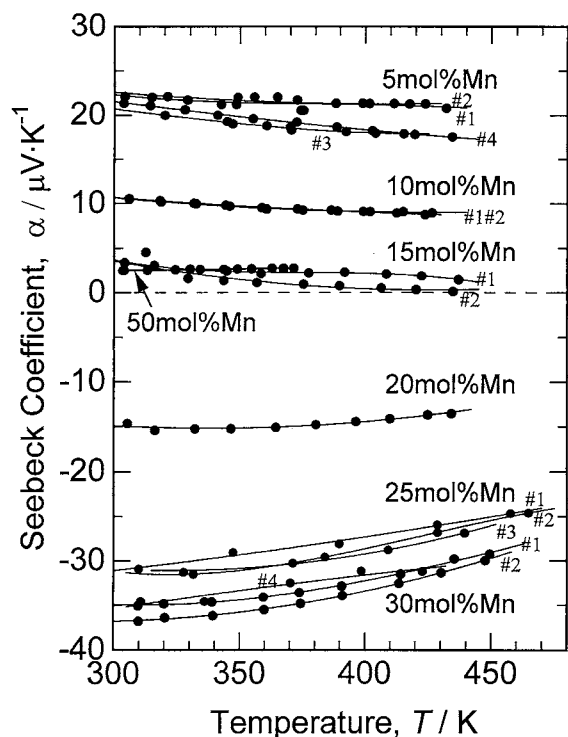


Fig. 5 Seebeck coefficient of Fe-Mn-25 mol%Si alloys as a function of temperature. Run number in the measurement is inserted as #N.

mol%Mn 以上の高濃度で第二相として $(\text{Mn, Fe})_5\text{Si}_3$ の析出が報告されている⁽¹⁸⁾.

DO_3 領域に相当する 25 mol%Si 合金の α の 300 K から 450 K までの温度依存性を Fig. 5 に示した. 同一配合組成の複数の試料について α を測定したところ, Fig. 5 に示すように若干のばらつきが見られた. これは製造時の組成のばらつき以外に, α 測定のための温度差が試料寸法と測定温度によってわずかに異なることが原因である. α が正である低濃度 Mn 合金では温度依存性が小さいが, α が負である 25 mol%Mn および 30 mol%Mn では温度上昇に伴って $|\alpha|$ の減少が大きかった.

α が最大値を示した Fe-5 mol%Mn-25 mol%Si および最小値を示した Fe-30 mol%Mn-25 mol%Si の κ を Fig. 6 に示した. 金属の中でも比較的 κ が低いとされる SUS304 ステンレス鋼と比較すると, 両者ともステンレス鋼よりも低い κ 値, すなわち熱電特性としては優位な値を得た. DO_3 構造の Fe_3Al の κ は, ステンレス鋼とほぼ同程度である⁽⁵⁾が, $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}$ では Mn 濃度が大きくなるにつれ低い値を示し, 30 mol%Mn および 50 mol%Mn では SUS304 ステンレス鋼の κ の約 1/5 であった.

これらの合金の室温における α , κ および ρ の測定結果を Table 2 にまとめた. ρ の温度依存性は Nishino ら⁽¹⁹⁾によって報告されているが, 300 K における ρ の測定値はその報告値とよく一致し, Mn 濃度が高くなると ρ は増加した.

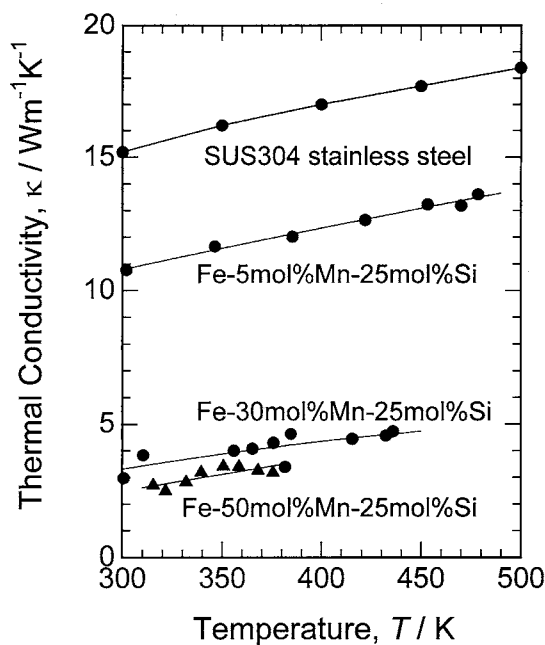


Fig. 6 Thermal conductivity of Fe-Mn-25 mol%Si alloys as a function of temperature.

Table 2 Thermoelectric properties of $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}$ and $(\text{Fe, V})_3\text{Si}$ at 300 K.

Alloy	Seebeck coefficient, α (μVK^{-1})	Electric Resistivity, ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	Thermal conductivity, κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Figure of merit, $Z (= \alpha^2 / \rho \kappa)$ (K^{-1})
Fe-25 mol%Si	-7	0.2 ⁽¹⁹⁾	—	—
Fe-5 mol%Mn-25 mol%Si	+22.5	1.28	10.7	3.70×10^{-5}
Fe-30 mol%Mn-25 mol%Si	-36	2.86 [2.6 ⁽¹⁸⁾]	3.3	1.37×10^{-4}
Fe-5 mol%V-25 mol%Si	+23	—	8.7	—
Fe-20 mol%V-25 mol%Si	-45	[2.47 ⁽²⁹⁾]	4.0	—

Data of electric resistivity reported were measured for Fe-26.3 mol%Mn-25 mol%Si⁽¹⁸⁾ and for Fe-25 mol%Mn-25 mol%Si⁽²⁹⁾.

2. $(\text{Fe, V})_3\text{Si}$ の熱電特性

粉末 X 線回折測定の結果, 22 mol%V までの Fe の V 置換では, Fe_3Si の回折パターンと同様の B2 型, DO_3 型もしくは $\text{L2}_1\text{A}$ 型結晶構造ですべての回折線を指数づけできたが, Mn 置換の場合と同様の理由でこれらの不規則相, 規則相を区別することは出来なかった. 25 mol%V では DO_3 型結晶に加えて $\text{Fe}_5\text{V}_3\text{Si}_2$ と報告される τ_3 相⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾ の回折線が見られた. これらの相同定結果は Fig. 3 に示した 1273 K における等温平衡状態図⁽¹²⁾ とは一致しないが, 1173 K での焼鈍試料における相同定結果⁽²⁰⁾ とよく合致した.

α の 300 K における組成依存性を Fig. 7 に示す. α は Mn 置換と同様に一度上昇してから減少した. Mn 置換の場

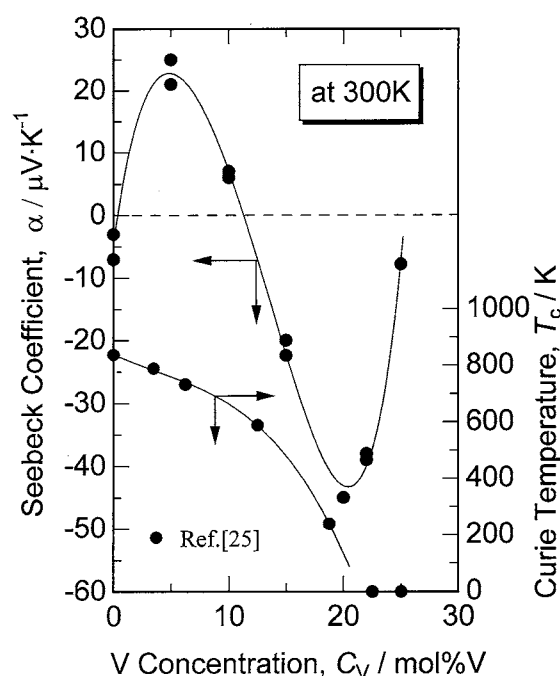


Fig. 7 Seebeck coefficient and Curie temperature⁽²⁵⁾ of Fe-V-25 mol%Si alloys as a function of V concentration.

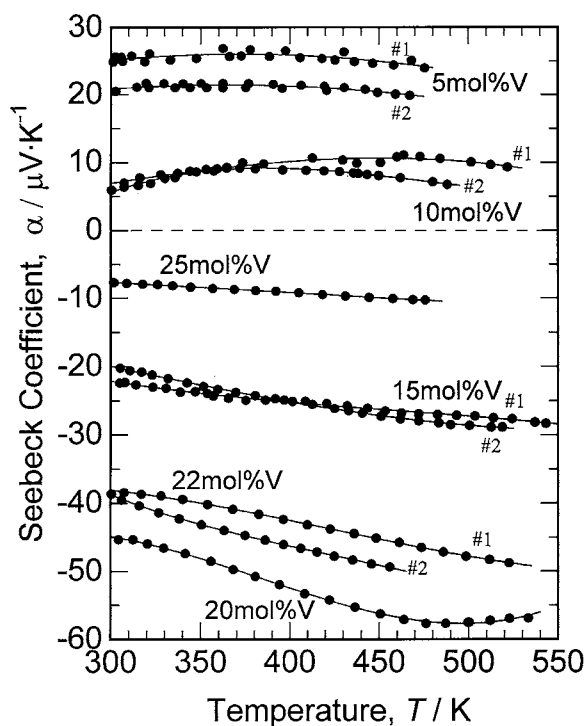


Fig. 8 Seebeck coefficient of Fe-V-25 mol%Si alloys as a function of temperature. Run number in the measurement is inserted as #N.

合と同様、5 mol%V 置換で α が最大値をとり、最大値もほぼ同様な +23 $\mu\text{V}/\text{K}$ であった。一方、 α が最小となる組成は Fe-Mn-Si 系よりも置換量が少ない 20 mol%V のときで、

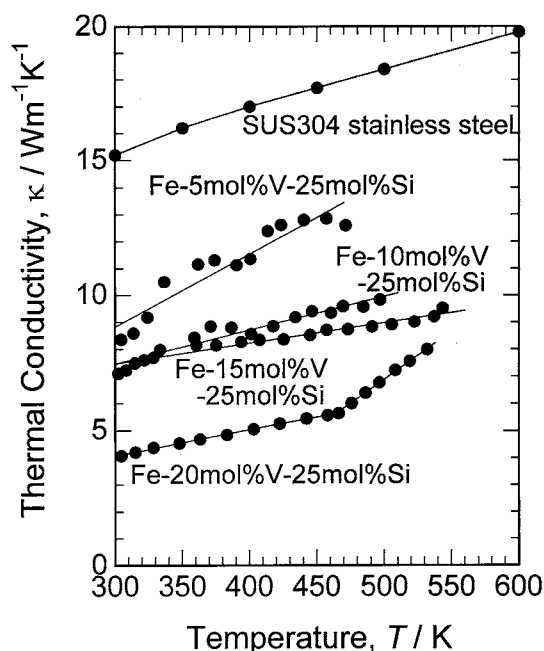


Fig. 9 Thermal conductivity of Fe-V-25 mol%Si alloys as a function of temperature.

Fe-Mn-Si 系の最小値よりさらに約 10 $\mu\text{V}/\text{K}$ 小さい -45 $\mu\text{V}/\text{K}$ であった。なお α が 25 mol%V で再び上昇するのは第 2 相の析出によるものと思われる。

α の温度依存性を Fig. 8 に示す。鋳造時の若干の試料の組成変動と、 α 測定のための温度差が試料寸法と測定温度によって微妙に異なるため、試料間のばらつきが見られるが、概して室温で α が正の値を示した試料では、その温度依存性は小さい。一方、室温で α が負であった試料では負の温度依存性を示した。これは Mn の場合とは逆の温度依存性であった。いずれも半導体熱電材料⁽¹⁷⁾に比べれば弱い温度依存性である。

Fig. 9 に κ の温度依存性を示した。Fe-V-Si 系では試料が脆いため、切り欠きや割れが入りやすく測定が難しかったが、V 置換量が増加すると κ は低下した。 α が最小となる 20 mol%V の試料ではステンレス鋼の約 1/4 であった。電気抵抗測定は試料の割れ等により信頼に足るデータを得ることが出来なかった。

IV. 考 察

1. Fe₃Si 合金の規則化と熱電能

Fe₃Si に対する置換原子 Mn のサイト選択性が、中性子線回折⁽⁸⁾⁽¹⁸⁾と、核磁気共鳴⁽²⁰⁾⁽²¹⁾の手法を用いて調べられ、両者は Fig. 10 に示すように良好な一致を示している。これによれば、Mn 置換と共に Mn は Fe₃Si の b サイト (Fig. 1 参照) を優先的に占有するが、約 15 mol%Mn 以上で Mn は a および c サイトにもわずかにではあるが置換する。ホイスラー組成の Fe₂MnSi (25 mol%Mn) でも完全には b サイトを

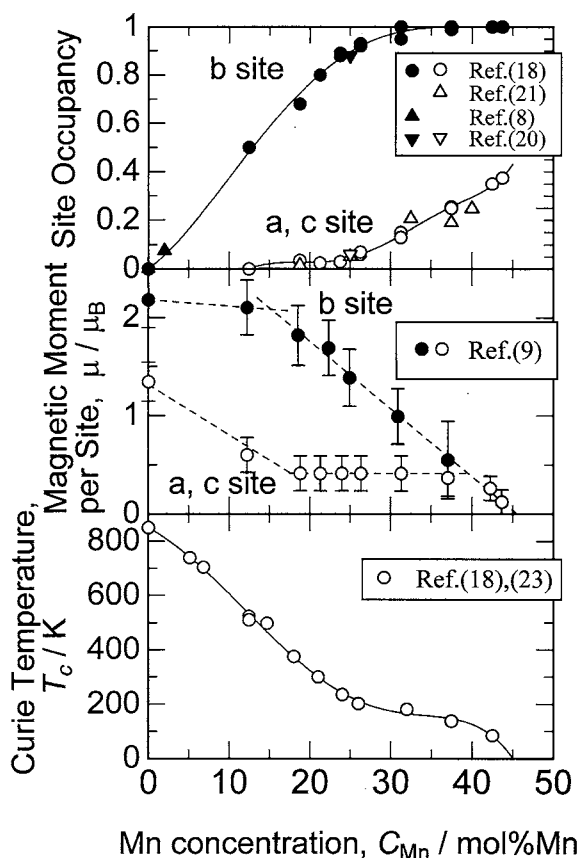


Fig. 10 Site occupancy in DO_3 lattice⁽⁸⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾, magnetic moment per site⁽⁹⁾ and Curie temperature⁽¹⁸⁾⁽²³⁾ reported for Fe-Mn-25mol%Si alloys.

Mn のみが占有することはなく、b サイトは約 30 mol%Mn 以上でようやく Mn のみとなる。各サイトの磁気モーメントはそのサイトを占める原子に敏感である⁽⁹⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。

このような規則化の挙動は急冷材でも焼鈍材でも大差がないと報告されている⁽¹⁸⁾ことから、本試料も同様に規則化した状態にあると考えられる。Fig. 4 に示した α とこのような規則化挙動とを比較すると、 α は a および c サイトへの Mn の置換には鈍感であり、むしろ b サイトへの Mn の置換に対応しているように見受けられる。すなわち、b サイトが完全に Mn のみで満たされるとき (30 mol%Mn) に α が最小値を示した。

一般に Fe_3Si の b サイトの Fe 原子を置換する遷移元素量が多くなるに従って、Fig. 10 に示したようにキュリー点が低下する⁽¹⁸⁾⁽²³⁾。5 mol%Mn 以上 30 mol%Mn までの α の低下はこのキュリー点の単調な低下⁽¹⁸⁾⁽²³⁾と同様の傾向を示した。しかしながら、キュリー点の他、磁化率⁽²²⁾⁽²⁴⁾も Fe_3Si の Mn 置換につれ Mn 無添加から約 30 mol%Mn まで単調に減少することが報告されている。一方、Fig. 4 に示した α は、5 mol%Mn で最大値をとり、これら物性値の Mn 置換量依存性とは異なる挙動を示した。

V 置換の場合も Fig. 7 に示したように、Mn と同様にキ

ュリー点が単調に低下することが知られている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。結晶格子内のサイト選択性に関する報告は見あたらないが、磁化率、磁気モーメントも V 置換によって単調に減少する⁽⁹⁾⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。これに対し、 α は 5 mol%V で最大値をとる特異な挙動を示した。

5 mol%の置換によって α が最大値をとる理由は現在のところ現象論的に次のように解釈している。 Fe_3Si で Fe の Al 置換は α の単調増加となる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Al 置換は結晶格子内のサイト選択性がなく、 DO_3 構造の不規則化を招くと仮定すれば、不規則化は α を増加させる。Mn および V による 5 mol%の置換はサイト選択性はあるものの、一般的に第三元素添加は系のエントロピーを増大させる。不規則化はフェルミ面近傍の電子状態を乱し、温度勾配に敏感に移動でき、 α に関与する電子数を増加させていると考える。一定量以上の Mn および V 置換は逆に結晶構造内の配置の規則化効果が強く、 α の減少を引き起こしたと考える。

V のサイト選択性は Mn と同程度であろうと推定されている⁽⁹⁾⁽²⁶⁾。磁化に寄与する外殻電子濃度に対し、Mn に比べ原子番号の小さい V の方が供給する電子数が少ないので少量の添加で磁化率を大きく減少させると解釈されている。同様に、 α の最小組成が Mn 置換よりも V 置換の方が低濃度であることは、温度勾配を反映して移動しうる電子の濃度を V の方が少量で効果的に最適化すると考えられる。

2. 電子状態密度と熱電能

α は様々な要因により決定されるが、遷移金属の場合、常温以上では伝導電子の拡散による α への寄与 S_d が大きい⁽²⁷⁾。金属の自由電子輸送方程式から Mott が導いた式を Blatt が発展させ、次の近似式により S_d と電子状態密度 $N_d(\epsilon)$ を関係づけている⁽²⁷⁾。

$$S_d = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left(\frac{1}{N_d(\epsilon)} \frac{dN_d(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=E_F} \quad (1)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度、 e は電荷、 ϵ は電子エネルギーである。式(1)は S_d がフェルミ面エネルギー E_F における状態密度のエネルギー微分 $dN_d(\epsilon)/d\epsilon$ に比例することを示しており、 α はフェルミ面近傍における状態密度に敏感である。

一方、 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ の全状態密度の V 濃度依存性は Fig. 11 に示したように Kudrnovsky らによって計算されている⁽¹⁶⁾。フェルミ・レベルでの全状態密度のエネルギー微分 $dN_d(\epsilon)/d\epsilon|_{\epsilon=E_F}$ を Fig. 11 から読みとると、V 濃度増加によって負から正に変化している。式(1)によれば、 α が負から正に変化することに相当する。これは 5 mol%V から 20 mol%V まで連続的に α が正の最大値から負の最小値まで減少する実験事実 (Fig. 7 参照) に反する。

式(1)は主として球対称な s 電子が伝導に寄与する場合により近似となる⁽²⁷⁾が、強磁性体の特徴と半導体的特徴を兼ね備えたホイスラー構造の Fe_2MnSi や Fe_2VSi では、d 電子の挙動も考慮すべきである。d 電子が二つのスピに分

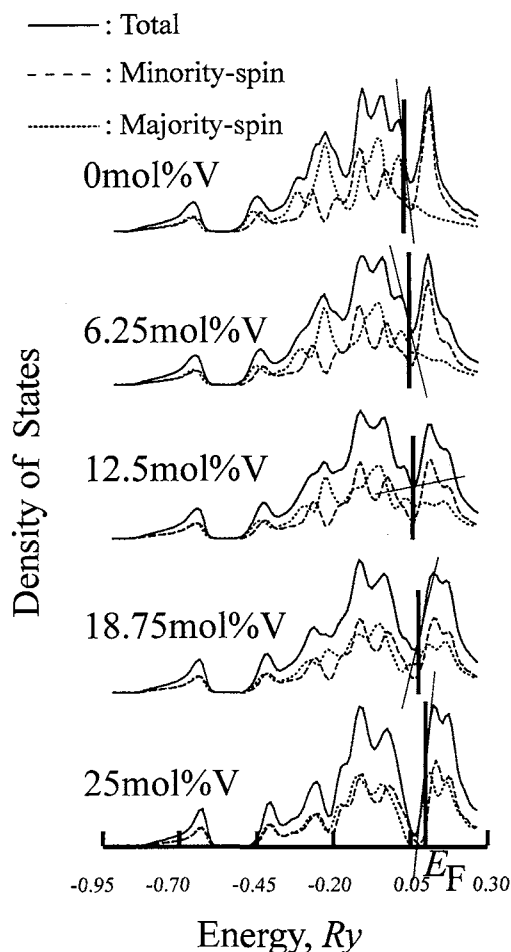


Fig. 11 Density of state of Fe-V-25mol%Si alloys after Ref. 16. The Fermi-level position is indicated by vertical line, and the derivative of the total density of state at the Fermi-level is shown.

裂することを考慮した修正式,

$$S_d = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left(\frac{3}{2\eta} - \frac{dN(\uparrow)/d\varepsilon + dN(\downarrow)/d\varepsilon}{N(\uparrow) + N(\downarrow)} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (2)$$

により, Fe や Ni のキュリー点近傍におけるゼーベック係数の変化が説明されている⁽²⁷⁾. ここで, $3/2\eta$ の項は電子速度の対数微分を考慮した項で第2項が0以外では無視できる. Fig. 10 に示した (Fe, V)₃Si において, 二つのスピンの対応する部分状態密度のエネルギー微分より式(2)を適用しても実験による α の組成変化を説明することは出来なかった.

(Fe, Mn)₃Si については状態密度の組成変化は求められていないが, Fujii らによって Fe₂MnSi での状態密度が計算されている⁽²⁸⁾. それによれば Fe₂MnSi が強磁性の時, フェルミ面における状態密度は, マジョリティ・スピンでちょうど極大値を取るが, マイノリティ・スピンではバンドギャップとなる. よって, これらの合計で表される全状態密度はフェルミ・エネルギーで極大値となる. 式(2)によれば, このとき S_d は0であり, 測定された α が負の大きな値であるこ

とに反する. しかしながら, (Fe, Mn)₃Si のキュリー点は Fig. 10 に示したように 20 mol%Mn 以上の高濃度 Mn で室温以下となり, 25 mol%Mn の Fe₂MnSi は室温では常磁性である. Fe₂MnSi が常磁性の時, 全状態密度の計算値⁽²⁸⁾は強磁性の場合と少し異なる. 報告によればフェルミ・レベルで全状態密度はピークの手前となり, 全状態密度のエネルギー微分は大きな正の値である. 式(1)を適用すれば S_d は正の値であり, 測定された α が負の大きな値であることに反する.

以上, 金属の α を比較的よく説明する Mott-Blatt のモデルでは, 報告されている状態密度計算値から (Fe, V)₃Si および (Fe, Mn)₃Si の α の定性的な組成依存性を説明できなかった. 金属間化合物の状態密度と α とを厳密に結びつける理論が不十分であること, 状態密度の計算にいくつかの仮定と近似がおかれていることなど, 今後の改善が期待される. なお, 一般にキュリー点近傍で α の温度依存性が変化することが知られているが, 本実験では試料内の温度差を比較的大きく取ったために, 詳細な議論はできなかった.

3. 熱電性能

一般に金属は半導体に比べ α が小さい⁽¹⁷⁾が, ρ が小さいので熱電発電には好都合である. α の他に κ, ρ を含め熱電素子の性能を総合的に判断する指標として性能指数 Z が用いられる. 異なる2種の材料1, 2から組み立てられる一対の熱電素子では

$$Z = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{(\sqrt{\rho_1 \kappa_1} - \sqrt{\rho_2 \kappa_2})^2}, \quad (3)$$

均質な材料1または2では,

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa} \quad (4)$$

と定義されている. 素子の効率を向上するためには, 熱電材料の α が大きいこと, 発電の際に流れる電流が大きくなるように ρ が小さいこと, および無効な伝導熱を低くするために κ が小さいことを表している. Z を α が最大および最小となった組成について求め, Table 2 にまとめた.

鉄基合金として最大の α は Fe-21 mol%Al-20 mol%Si 合金の +46 $\mu\text{V/K}$ であった⁽⁴⁾⁽⁵⁾から, Fe-30 mol%Mn-25 mol%Si 合金あるいは Fe-20 mol%V-25 mol%Si 合金と組み合わせれば, 室温における相対ゼーベック係数 $\Delta\alpha$ が, それぞれ 82 $\mu\text{V/K}$ あるいは 91 $\mu\text{V/K}$ の熱電素子が構築できる. この組み合わせは従来, 金属系熱電対として知られているクロメル-コンスタンタンの 61 $\mu\text{V/K}$ を上回る. 他方, 半導体熱電素子と比較すると $\Delta\alpha$ はその 1/10~1/20 にしかすぎない. Table 2 に示した性能指数 Z と使用温度 T の積 ZT は Mn 添加合金の 300 K では 10^{-1} のオーダーであり, 半導体系熱電素子の開発目標とされる $ZT=1$ には達しなかった. なお, これら鉄基合金の ρ は鉄の十倍以上であるが, 半導体熱電材料の ρ と比較して数オーダー小さい. 低温熱源を利用して熱電素子を多数直列に接続し大規模発電を考える場

合にはジュール熱損失の小さい鉄基合金の特徴が生かされる
と考えている。

また、 α の大小から見ればV添加合金の方が有利である
が、V資源は希少であるため、大規模発電用素子材料とし
てはVより添加量が多くなるがMn添加合金の方が経済的
に有利になろう。

V. 結 言

本来、鉄の絶対ゼーベック係数 α は正の値(+16 $\mu\text{V/K}$)で
あるため、従来、鉄基合金によって負の α を得ることは困
難であった。例えば Fe_3Si で約-7 $\mu\text{V/K}$ ⁽⁴⁾⁽⁷⁾であり、Fe-23
mol%Al合金で-24 $\mu\text{V/K}$ が鉄基合金としては最小であっ
た⁽³⁾⁽⁴⁾。DO₃型の結晶 Fe_3Si に対し、bサイトを選択的に占
有するMnおよびVによる置換を試みたところ、Fe-30
mol%Mn-25 mol%Si合金およびFe-20 mol%V-25 mol%Si
合金で α の最小値を見だし、それぞれ-36 $\mu\text{V/K}$ および
-45 $\mu\text{V/K}$ を得た。その温度依存性、熱伝導率および電気
抵抗率など熱電特性を測定した。 α は合金結晶構造の規則性
と密接に関係していたが、金属の α を定性的に説明しうる
理論近似式と電子状態密度計算結果の報告の組み合わせでは
説明できなかった。なお、鉄のbcc固溶体およびfcc固溶体
の α をFe-Mn-Si系で調査したが、極めて小さい値に留まっ
た。

実験遂行に当たり、京都大学工学部物理工学科 木原雅志
君、花田佳典君の協力を得た。試料の組成分析には京都大学
技官畦崎輝義氏の尽力を得た。本研究の一部はトヨタ財団の
研究助成を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- (1) K. Ono and R. O. Suzuki: J. Metals, Dec. (1978), 49-51.
- (2) K. Ono and R. O. Suzuki: Proc. 17th Intern. Conf. on Thermoelectrics, ed. by The Inst. Electrical and Electronics Engineers, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, (1998), pp. 515-518.
- (3) K. Ono, R. O. Suzuki, R. Nakahashi and M. Shoda: Tetsu-to-Hagené, **83**(1997), 157-161.
- (4) M. Shoda, M. Kado, T. Tsuji, R. O. Suzuki and K. Ono: Tetsu-to-Hagené, **84**(1998), 154-168.
- (5) K. Ono, M. Kado and R. O. Suzuki: steel research, **69**(1998), 387-390.
- (6) K. Voleník: Czech. J. Phys., **B16**(1966), 324-332.
- (7) G. V. Samsinov, N. F. Podgrushko, N. F. Selivanova, M. I. Lesnaya and L. A. Dvorina: Sov. Powder Met. & Met. Ceram., **14**(1975), 314-318.
- (8) S. Pickart, T. Litrenta, T. Burch and J. I. Budnick: Phys. Lett., **53A**(1975), 321-323.
- (9) V. A. Niculescu, T. J. Burch and J. I. Budnick: J. Magn. Magn. Mater., **39**(1983), 223-267.
- (10) J. I. Budnick, Z. Tan and D. M. Pease: Physica B, **158**(1989), 31-33.
- (11) V. G. Rivlin: Intern. Met. Rev., **28**(1983), 309-337.
- (12) D. I. Bardos and P. A. Beck: Trans. Met. Soc. AIME., **236**(1966), 64-69.
- (13) K. Ishida, K. Shibuya and T. Nishizawa: J. Jpn. Inst. Met., **37**(1973), 1305-1312.
- (14) A. Forsberg and J. Ågren: J. Phase Equil., **14**(1993), 354-363.
- (15) G. V. Raynor and V. G. Rivlin: *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, The Inst. of Metals, London, (1988), pp. 452-466.
- (16) J. Kudrnovsky, N. E. Christensen and O. K. Andersen: Phys. Rev. B, **43**(1991), 5924-5933.
- (17) S. Iida: *Tables of Physical Constants*, Asakura-Publishing, Tokyo, (1969) p. 140.
- (18) S. Yoon and J. G. Booth: J. Phys. F: Met. Phys., **7**(1977), 1079-1095.
- (19) Y. Nishino, S. Inoue, S. Asano and N. Kawamiya: Phys. Rev. B, **48**(1993), 13 607-13 613.
- (20) K. R. A. Ziebec and P. J. Webster: Phil. Mag., **34**(1976), 973-982.
- (21) V. Niculescu, K. Raj, T. J. Burch and J. I. Budnik: Phys. Rev. B, **13**(1976), 3167-3174.
- (22) W. A. Hines, A. H. Menotti, J. I. Budnik, T. J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu and K. Raj: Phys. Rev. B, **13**(1976), 4060-4068.
- (23) S. Yoon and J. G. Booth: Phys. Lett., **48A**(1974), 381-382.
- (24) V. Niculescu and J. I. Budnik: Sol. Stat. Comm., **24**(1977), 631-634.
- (25) V. Niculescu, K. Raj, J. I. Budnik, T. J. Burch, W. A. Hines and A. H. Menotti: Phys. Rev. B, **14**(1976), 4160-4176.
- (26) T. J. Burch, C. A. Weiler, K. Raj, J. I. Budnik, V. Niculescu, G. C. Papaefthymiou and R. B. Frankel: J. Magn. Magn. Mater., **27**(1982), 55-60.
- (27) F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles and D. Greig: *Thermoelectric Power of Metals*, Plenum Press, New York, (1976).
- (28) S. Fujii, S. Ishida and S. Asano: J. Phys. Soc. Jpn., **64**(1995), 185-191.
- (29) K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa and K. Itoh: J. Phys. Soc. Jpn., **64**(1995), 2329-2332.