資源性と安全性に優れたFe_2VAl熱電材料の高効率化に向けた基礎研究

Basic Study towards Higher Efficiency of Fe_2VAl Thermoelectric Material Composed of Abundant and Harmless Elements

研究代表者　名古屋工業大学工学研究科　助教　木村耕治

Koji Kimura

共同研究者　名古屋工業大学工学研究科　　教授　林好一

Kouichi Hayashi

X-ray absorption fine structure (XAFS), X-ray fluorescence holography (XFH), and inelastic X-ray scattering (IXS) techniques were applied to $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ Heusler-type thermoelectric material to investigate the effect of Ta doping on the local structure and the atomic dynamics. The XAFS and XFH results show that the positional correlation between Ta and surrounding Fe atoms are much more rigid than that between V and Fe. In the IXS results, we observed a broad dispersionless mode in the energy range of the acoustic phonons of undoped Fe_2VAl. These results indicate that Ta doping induces the so-called resonant mode, which likely to contribute the enhancement of the thermal insulation.

要旨

Taをドープした$Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ホイスラー型熱電材料の単結晶を育成し，放射光X線に基づいたX線吸収微細構造(XAFS)測定，蛍光X線ホログラフィー(XFH)測定，X線非弾性散乱(IXS)測定を実施した．これにより，重元素添加による格子熱伝導率の低減機構を調べた．XAFS及びXFH測定によって，Taまわりの局所構造を調べたところ，Taの熱振動は，周囲のFeが追随して生じ，置換元のVの振動状態とは大きく異なることが分かった．さらに，IXS測定から，フォノンの分散関係を決定したところ，対応するTaの振動モードを検出した．この振動は，重元素の共鳴モードと考えられ，格子熱伝導率の低減に寄与していると考えられる．

1．　まえがき

重元素ドープは，熱電材料の性能向上に広く用いられている手法である．熱電材料の性能は，無次元性能指数$ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$で表される．ここで，Tは温度，Sはゼーベック係数，σは電気伝導率，κは熱伝導率である．従って，性能向上には低い熱伝導率が求められる．κは電子の成分κ_eと格子の成分κ_{ph}に分けられるが，多くの場合，重元素ドープによって，格子の成分κ_{ph}が大きく低減する．

元素ドープによるκ_{ph}低減は，従来，Klemensの摂動論によって，記述されてきた[1]．この理論は，ドーパントを静的な格子欠陥と見なして，熱伝導を担うフォノンが散乱される効果を取り扱っている．一方で，最近では，カゴ状物質[2]やFeSi[3]などの熱電材料において，ドーパント自身の振動運動がκ_{ph}に及ぼす影響が議論されるようになり，κ_{ph}を効果的に抑制するポテンシャルが注目されている．それ故，ドーパントのダイナミクスを詳しく調べることで，κ_{ph}低減の新たな機構の発見や材料設計指針の提言へとつながる可能性がある．

Fe_2VAlホイスラー型熱電材料[4]は，元素ドープがκ_{ph}に及ぼす影響を調べる上で，適した物質である．まず，これまで，様々な元素がドープされていることから，ドーパントの種類や濃度に関して系統的な研究が可能である．さらに，Bi_2Te_3やスクッテルダイト，クラスレート化合物など他の熱電材料と比較して結晶構造が極めてシンプルであることから，元素ドープに関してより精緻な議論が可能である．

元素ドープ効果に関する微視的理解を得る上で，ドーパントまわりの局所構造の情報は，有用である．この情報は，X線吸収微細構造(XAFS)測定や蛍光X線ホログラフィー(XFH)によって得ることが出来る．特に，これらの手法はドーパントの熱振動に敏感であ

る. XAFS は, 広く用いられている手法であり, 熱振動は Debye-Waller ファクターによって定量評価可能である. 一方, XFH は比較的新しい手法である. [5] この手法は, ドーパントまわりの 3 次元の原子配列を特別なモデルなしに可視化できる手法である. 得られた原子像の形状や, 強度は原子位置の揺らぎを強く反映しており, 熱振動の評価が可能である. XFH は XAFS と比較して空間分解能が劣るが, 3 次元的に 1 nm 程度の広い領域の局所構造を与える点に優位性がある. 従って, 両手法を組み合わせることで, 詳細な局所構造解析が可能である.

さらに, 元素ドープが, 熱伝導を担う格子振動に与える影響も調べることが有用である. 格子振動の詳細は, X 線非弾性散乱(IXS)によって, 調べることが可能である. IXS は, フォノンの分散関係を与える手法であり, これまで, 様々な熱電材料に適用されてきた.

本研究では, $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ を対象に, XAFS, XFH, IXS 実験を実施した. $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ は, ノンドープの試料と比較して約 45%のκ_{ph}低減が報告されている系である. [6] XAFS 測定, XFH 測定により得られた Ta まわりの局所構造情報からドーパントである Ta と置換元の V との熱振動の違いを詳しく調べた. さらに, IXS 測定から Ta 由来の振動モードを検出した. これらの結果を総合して, κ_{ph}低減機構について議論する.

2. 実験方法

2.1 単結晶試料の育成

$Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ のインゴットはアーク溶解によって合成し, 真空炉内で規則化焼鈍を行った。XFH 測定, IXS 測定で必要となる単結晶は, 合成したインゴットをトリアーク炉に入れて, チョクラルスキー法によって育成した. 図 1 (a)に, 育成した単結晶の写真を示す. 試料は直径約 7mmn のサイズであった. 図 1 (b)にラウエ写真を示す. 明瞭な反転のパターンが得られ質の高い単結晶が得られたことが確認された. 結晶方位の確認も行い, (100)面に沿ってカットを行った. XAFS 測定で必要となる粉末試料も, インゴットを粉砕しボロンナイトライドと混合してペレット状に整形して準備した.

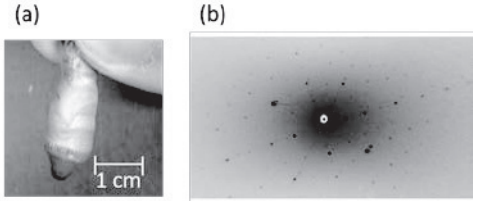

図 1 育成した $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ 単結晶の(a)写真と(b)ラウエ像

2.2 放射光 X 線による元素ドープ効果解析

XAFS 測定は, 大型放射光施設 SPring-8 の BL01B2 で実施した. 入射 X 線のエネルギーは, V の K 吸収端(5.465 keV)と Ta の L_3 吸収端(9.881 keV)付近の, 5.4 keV から 6.4 keV 及び 9.8 keV から 10.8 keV の範囲で変化させた. V の K 吸収端のスペクトルは透過法で, Ta の L_3 吸収端のスペクトルは蛍光法で記録した.

XFH 測定は, SPring-8 の BL13XU およびフォトンファクトリーの BL6C で実施した. 入射 X 線のエネルギーを 11.9 keV から 14.4 keV の範囲で 0.5 keV 刻みで変化させて, V の Kα線及び Ta の Lα線のホログラムを, それぞれシリコンドリフト検出器とアバランシェフォトダイオードを用いて記録した. 実験セットアップは文献[#]に, 詳述されている.

IXS 測定は, ノンドープの Fe_2VAl 及び Ta ドープの $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ を対象に実施した. 測定は, SPring-8 の BL35XU で実施した. Si(11 11 11)背面反射を用いて, 入射エネルギー21.747 keV に対して約 1.5 meV のエネルギー分解能で実験を行った. (800)及び(600)のΓ点を有する二つのブリルアンゾーンで測定を行い, それぞれ[100]方向の音響モードと光学モードを検出した.

XAFS, XFH, IXS 測定は全て室温で実施した.

3. 結果と考察

3.1 局所構造

図 2(a) (b)に, V の K 吸収端, Ta の L_3 吸収端の EXAFS 振動 $k\chi^3(k)$及びこれらのフーリエ変換強度を示す. 注目すべき点は, Ta-Fe のピーク高さが V-Fe よりも約 1.7 倍も大きい点である. さらに, Ta-Al のピークが$r = 2.93$ Åに観測される一方, V-Al のピークは明瞭でない. 図 2(c)に, カーブフィッティングの結果を示す. V の K 吸収端, Ta の L_3 吸収端のカーブは, それぞれ図 2(b)のフーリエ変換強度を 1.80Å $< r <$

2.88 Å及び1.80Å ＜ r ＜ 2.88 Åの範囲で逆フーリエ変換した結果である. カーブフィッティングにおいて, X線回折に基づいたリートベルト解析の結果[6]を踏まえてTaは, Vサイトに配置した. 配位数は周囲のFe及びAlに対してそれぞれ8及び6とした. 図2(c)に示すように, フィッティングカーブは実験結果を良く再現している. 得られたV-Fe, Ta-Feの距離は, それぞれ2.50 Å, 2.55 Åとなった. これは, Taまわりで Feの副格子が0.05 Å外側に歪んでいることを示している. この歪みはTaの方がVよりも大きいイオン半径を有することから妥当である. V-FeとTa-Feの相関に関するDebye-Waller因子は, それぞれ0.09 Å, 0.06 Åとなった. これは, Fig. 2(b)に観測されるV-Feよりも Ta-Feのピークが高いことを反映している.

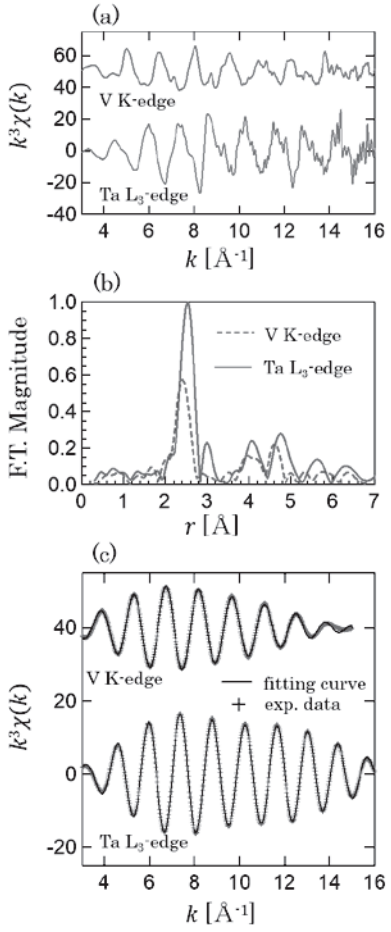

図2(a) VのK吸収端, Taの L_3吸収端のEXAFS振動 $k\chi^3(k)$及び(b) これらのフーリエ変換強度 (c) (b)を逆フーリエ変換して得られたカーブ及びフィッティング曲線.

図3(a) (b)は, 入射X線のエネルギー12.4 kevで記録したVのKα線, Taの Lα線の蛍光X線ホログラムを示す. 明瞭な定在波線が観測され質の高いデータが得られたことが確認できる. これらのホログラムをフーリエ変換することでV, Taまわりの原子配列を再構築することが出来る.

図4(a)に, Vまわりの Feの原子像を示す. 丸印は, Fe_2VAlの結晶構造から想定される Feの原子位置を示している. 丸印の中に明瞭な原子像が観測される. 図4(b)は, Taまわりの Feの原子像である. 原子像の位置は, 図4(a)とよく一致している一方、原子像の強度が Taまわりの方が強いことが分かる. これは, EXAFS実験の結果とコンシステントである. さらに、強い原子像は Taまわり 1 nm以上の広い範囲に渡って観測されることが分かる.

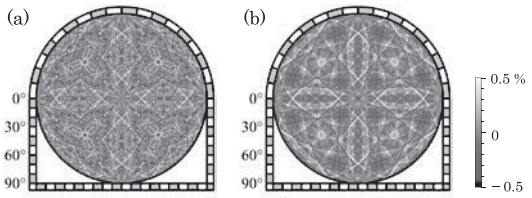

図3(a) 射X線のエネルギー12.4 kev で記録した(a)Vの Kα線, (b)Taの Lα線の蛍光X線ホログラム

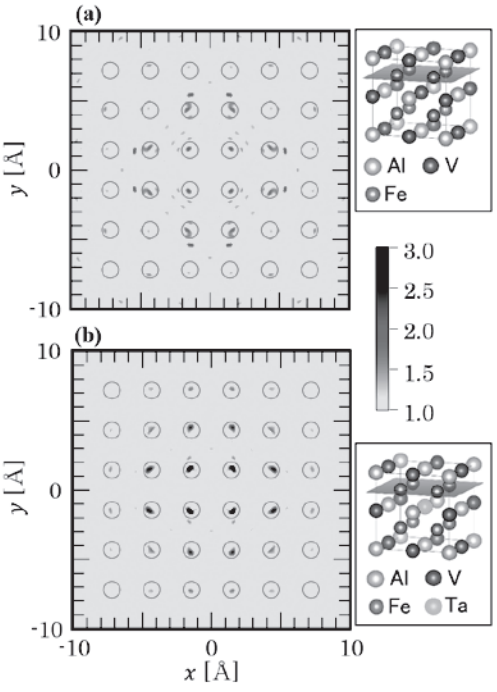

図4 (a)Vまわり及び(b)Taまわりの Feの原子像

一般に,Debye-Waller因子や原子像強度は,格子歪み及び熱振動に左右される.格子歪みの効果は,ドーパントまわりで特に強く現れるのが一般的であり,Debye-Waller因子が大きく,原子像強度が小さくなる.しかし,本結果は逆の挙動を示している.ことから,本結果はVとTaの熱振動の違いを反映したものと考えられる.Taは周囲のFeを追随させつつ振動し,互いの位置関係を維持する傾向にあると考えられる.

図5にFeの原子像強度を中心元素からの距離, r, の関数としてプロットした.Taまわりで Fe原子像が強い様子が1 nm以上の範囲で現れている.この挙動を定量的に評価するため, aをフィッティングパラメータとしてa/rでフィッティングを行った(図5の曲線).Taまわりに対するVまわりのaの値の比は0.5と評価された.

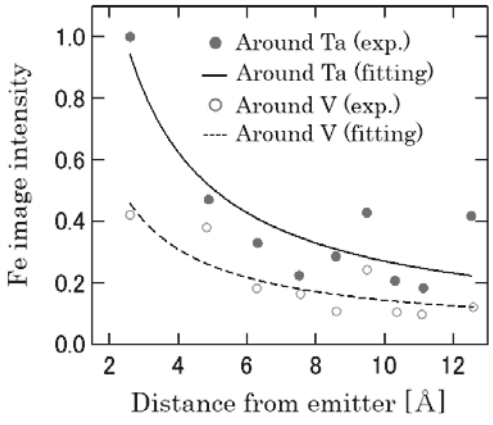

図5 VおよびTaまわりのFe強度を中心元素からの距離でプロットした.Taから見た最近接のFe強度で規格化した.曲線はフィッティング結果である.

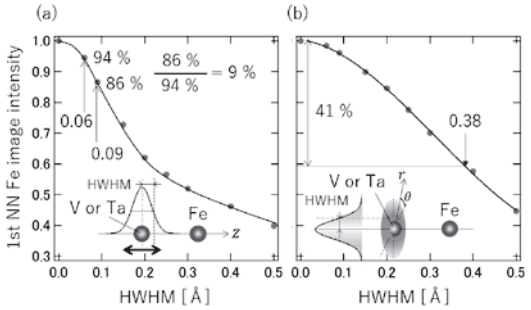

図6 原子像強度の位置揺らぎ依存性.原子位置をガウシアン分布させることで位置揺らぎを表現しており,半値半幅(HWHM)が揺らぎの大きさに相当.(a)動径方向(b)角度方向の揺らぎを取り入れた計算結果.

図6(a)(b)は,動径方向および角度方向の原子位置の揺らぎによって,最近接のFe原子像の強度がどの程度減少するかを見積もった図である.動径方向の揺らぎは一次元のガウシアン、角度方向の揺らぎはディスク上の分布を有する二次元のガウシアンで表現した.揺らぎの大きさはガウシアンの半値半幅(HWHM)で表される.

図6(a)(b)ともにHWHMの増大とともにFe原子像の強度が系統的に減少することが分かる.このことから,実験で得られた原子像の強度を用いて,揺らぎ大きさを評価することが可能である.

EXAFS測定から得られたDebye-Waller因子は,動径方向のHWHMに対応している.図6(a)からわかるように,Ta-Fe及びV-FeのDebye-Waller因子(0.06 Å, 0.09 Å)は,それぞれ,6%及び14%の原子像強度の低下に相当する.これらの値から,Taまわりに対するVまわりのFe強度の比は,(100-14)/(100-6) = 91%となり,実験値の50%よりもずっと大きい値である.残りの41%の強度減少は,角度方向の揺らぎによると考えられる.図6(b)に示すように,この減少を説明するには,角度方向のHWHMが0.38 Åだけ必要である.仮に,Ta-Fe間の揺らぎが大きくなると,V-Fe間の揺らぎもさらに大きくなる.しかし,0.38 Åは,典型的な値である0.1 Åよりも、はるかに大きい.従って,Fe-Ta間の位置関係は極めて安定していると考えられる.なお,0.38 Åという値は,非現実的に大きいため,locomotive wheelモデルなどのより精密なモデルが必要となると考えられるが,今回はそこまで立ち入らない.ここで重要な点は,Taの熱振動の際に,Ta-Fe間の位置関係が極めて安定に維持されている点である.

3.2 原子ダイナミクス

図7(a)(b)に, Fe_2VAl のIXSスペクトルを示す.これらのスペクトルは,横波を観測するのに適した実験配置で測定した.また,(800)及び(600)のΓ点を有する2つのブリルアンゾーンを選択した.これらのブリルアンゾーンは,それぞれ,音響モードと光学モードを測定するのに適している.図7(a)には,上矢印で示すように音響モードが主に観測される.一方,図7(b)では,音響モードが抑制され,光学モードが27 meVと45 meV付近に観測される.

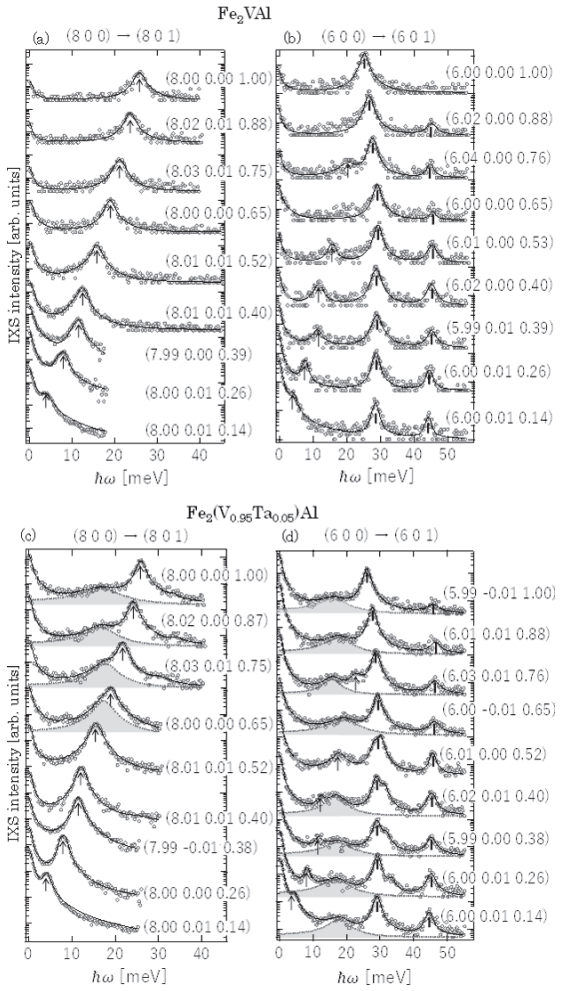

図 7 (a) (800) 及び(b) (600) のΓ点を有するブリルアンゾーンにおいて測定した Fe_2VAl の IXS スペクトル. (c) と(d)は, 対応する $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ の IXS スペクトル.

上述の特徴は, 図 7(c) (d)に示す $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ の IXS スペクトルにも観測され, 全体的な形状は Fe_2VAl のスペクトルと類似している. しかし, 17meV 付近に, ブロードなピークが観測される点が, 大きく異なっている. このピークは, 何らかの Ta の振動モードであると考えられる.

図 8(a)に IXS スペクトルを減衰調和振動しモデルでフィットすることで得られた Fe_2VAl のフォノン分散を示す. 実験は, 縦波を測地する配置でも実施しており, 対応する分散関係は, 色が塗られたシンボルで示している. 曲線は Fe_2VAl の分散関係の計算結果である. 実験で得られたフォノン分散は, 計算とよく一致していることが見て取れる.

図 8(b)には, $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ のフォノン分散を示す. 全体的な特徴は, Fe_2VAl と類似しているが, 17 meV 付近に Fe_2VAl には見られない新たなモードが観

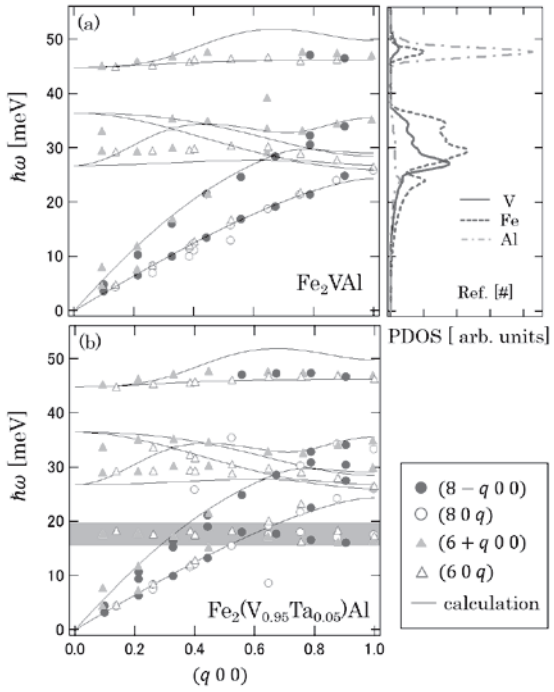

図 8 (a) Fe_2VAl および(b) $Fe_2(V_{0.95}Ta_{0.05})Al$ のフォノン分散. 実線は, Fe_2VAl に対する計算結果. 右上の図は Fe_2VAl の部分状態密度[#]である.

測される. これは, 図 7(b)のブロードなピークに対応している.

この新たなモードのエネルギーは, V と Ta の原子量 M_V と M_{Ta} の違いから理解することが可能である. 図 8(a)の右側に文献[#]から読み取った部分状態密度を示す. 45 meV 付近の光学モードは Al によるものである一方, 30 – 35 meV 付近の光学モードは Fe と V によるものである. 振動のエネルギーは質量の平方根の逆数に比例するため, Ta の振動モードは V の振動エネルギーの $\sqrt{M_V/M_{Ta}} = 0.53$ 倍の位置に現れるはずである. V の光学モードが 30 – 35 meV に位置していることから Ta のモードはその 0.53 倍の 15.9 – 18.6 meV に現れると考えられる. このエネルギーは新たなモードのエネルギーとよく一致している. 従って, 新たなモードは Ta の振動によると考えることが出来る.

3.3 共鳴モード

結晶中のドーパントの振動に関しては, 古くから研究がなされており, 特に, 重元素をドープするといわゆる共鳴モードが生じることが知られている. 共鳴モードは, 重元素のドーパント位置で大きな振幅

を有し，そこから離れるにつれてゆっくりと減衰していく振動モードである．このモードの特徴は，軽いドーパントの場合と対照的である．軽いドーパントの場合は，ドーパント位置での大きな振幅は，空間的に急速に減衰していく．共鳴モードの特徴は，ドーパントの振動は独立して生じているのではなく，周囲の原子を引き連れて振動していることを示している．これは，局所構造解析の結果と定性的に一致しており，XAFS や XFH の結果は共鳴モードを反映したものであると解釈できる．

共鳴モードがκ_{ph}に及ぼす影響は，いくつかの系で議論されている．中性子非弾性散乱と第一原理計算を組み合わせた研究では，Os ドープ FeSi において Os の共鳴モードが音響モードの線幅をブロードにする効果が報告されており，κ_{ph}の減少に寄与していると考えられる．[7] KNO_2 ドープ KCl では，κ_{ph}の温度依存性に窪みが現れることが観測されている．[8] この挙動は，共鳴モードを考慮した簡単な振動しモデルで再現されている．これらの結果から，共鳴モードのκ_{ph}への影響は，一般的に生じることが予測される．このことから，$Fe_2(_{.95}Ta_{0.05})Al$ においても Ta の共鳴モードがκ_{ph}の減少に寄与していると考えるのは妥当である．今後は，共鳴モードの効果の定量的な評価を行う予定であり，それには，様々な種類のドーパントをドープ量を変えながら XAFS，XFH，IXS 測定するなど，系統的な実験が必要となる．

4． 結論

$Fe_2(_{.95}Ta_{0.05})Al$ を対象に，XAFS，XFH，IXS 測定を実施し，Ta 周囲の局所構造及び原子ダイナミクスを調べた．XAFS と XFH の結果から，Ta が熱振動する際，周囲の Fe との位置関係が極めて安定に維持されていることが分かった．IXS 実験では，Ta の共鳴モードと考えられるピークを 17 meV 付近に観測した．XAFS や XFH から予測される Ta の熱振動の様子は共鳴モードン特徴と一致している．今回観測された，Ta の共鳴モードはκ_{ph}の減少に寄与していると考えられる．

本研究から，XAFS，XFH，IXS は，ドーパントのダイナミクスを調べるのに強力な手法であることが示された．今後、より系統的な測定を行うことにより，共鳴モードの効果を定量的に明らかにすることが出来れば，新たな材料設計の指針を提言できると考えられる．

発表論文

[1] X-ray Fluorescence Holographic Study on Ta Doped Fe_2VAl Thermoelectic Material, K. Kimura, K. Yamamoto, K. Hayashi, J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Happo, T. Matsushita, H. Tajiri, H. Miyazaki, and Y. Nishino, International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation 2018, Taipei, 2018 年 6 月.

[2] 蛍光 X 線ホログラフィーによる添加元素まわり原子位置揺らぎ解析，木村耕治，日本物理学会台 73 回年次大会 2018 年 3 月.

[3] 蛍光 X 線ホログラフィーによる Ta ドープ Fe_2VAl ホイスラー型熱電材料の Ta まわり局所構造解析，木村耕治，山本健太，林好一，J.R. Stellhorn，細川伸也，八方直久，松下智裕，田尻寛男，宮崎秀俊，西野洋一，3D 活性サイト第 7 回成果報告会，広島市立大学，2018 年 3 月.

[4] 蛍光 X 線ホログラフィーによる Fe_2VAl ホイスラー型熱電材料の局所構造解析，木村耕治，林好一，山本健太，J.R. Stellhorn，戎佳宏，八方直久，田尻寛男，尾崎徹，細川伸也，宮崎秀俊，西野洋一，量子ビームサイエンスフェスタ，つくば市，2017 年 3 月

[5] 蛍光 X 線ホログラフィーによる Fe_2VAl ホイスラー型熱電材料のドーパントまわり局所構造解析，木村耕治，林好一，山本健太，J.R. Stellhorn，戎佳宏，八方直久，田尻寛男，尾崎徹，細川伸也，宮崎秀俊，西野洋一，第 30 回日本放射光学会，2017 年 1 月.

参考文献

（1） P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A 68, 1113, 1955 年 7 月.

（2） G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack, Phys. Rev. B 58, 164, 1998 年 3 月.

（3） B. C. Sales, O. Delaire, M. A. McGuire, and A. F. May, Phys. Rev. B 83, 125209, 2011 月 3 月.

（4） Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. 79, 1909, 1997 年 3 月.

（5） M. Tegze and G. Faigel, Nature 380, 49, 1996 年 3 月.

（6） K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, H. Miyazaki, and Y. Nishino, J. Appl. Phys. 115, 033707, 2014 年 1 月.

（7） O. Delaire, I. I. Al-Qasir, A. F. May, C. W. Li, B. C. Sales, J. L. Niedziela, J. Ma, M. Matsuda, D. L. Abernathy, and T. Berlijn, Phys. Rev. B 91, 094307, 2015 年 3 月.

（8） J. W. Schwartz and C. T. Walker, Phys. Rev. Lett. 16, 97, 1966 年 1 月.