

# Sb 置換された TiNiSn ハーフ・ホイスラー合金の熱電特性と電子構造

山崎 航佑<sup>1</sup>, 中津川 博<sup>1\*</sup>, 岡本 庸一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 横浜国立大学 理工学府, 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

<sup>2</sup> 防衛大学校 機能材料工学科, 〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20

The Journal of the Thermoelectrics Society of Japan Vol. 20, No. 2 (2023), pp. 75-81  
© 2023 The Thermoelectrics Society of Japan

## Thermoelectric properties and electric structure of Sb substituted TiNiSn half-Heusler alloys

Kosuke Yamazaki<sup>1</sup>, Hiroshi Nakatsugawa<sup>1\*</sup>, Yoichi Okamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan, Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

<sup>2</sup> 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686, Japan, Dept. of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

The thermoelectric properties of  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) prepared by arc melting are measured up to 800 K to obtain  $ZT$ . Hall effect measurements and ab initio calculation using AkaiKKR are performed to confirm the Sb substitution effect. The density of states before and after substitution show that Sb acts as a donor. Thermoelectric properties show that the absolute values of the electrical resistivity and Seebeck coefficient decreased with increasing  $x$  while the thermal conductivity increased. This is consistent with the carrier density-dependent trends when the carrier density increases. Hall effect measurements at room temperature also show that the carrier density increases with increasing  $x$ . Thus, the sample with the maximum  $ZT$  is  $\text{TiNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ , with a value of  $ZT = 0.42$  at 750 K. It can be said that Sb substitution for TiNiSn results in carrier doping and, at the optimum amount of substitution, improves the thermoelectric performance.

(Received: June 2, 2023; Accepted: October 26, 2023; Published online: October 30, 2023)

**Keywords** thermoelectric; half-heusler; tinisn; akaikkr; arc melting

## 1. 研究背景

熱電発電は、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができ、排熱や身の回りに存在する熱源から電力を得ることができる。熱電発電は、電極を挟んで接合した p 型と n 型の熱電素子を多数繋いで作られた  $\Pi$  型の熱電変換モジュールを使用する<sup>1,2)</sup>。モジュールに使用される熱電素子は、高い出力因子を持った熱電材料であること、また、環境負荷の小さな元素で構成されていることが望ましい。それらを満たす熱電材料の一つに、ハーフ・ホイスラー合金 TiNiSn がある。

TiNiSn は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PbTe}$  といった従来の熱電材料<sup>3)</sup>よりも環境負荷が小さな元素で構成され、地殻埋蔵量の豊富な元素を主成分としていることから、既存熱電材料の代替候補として 2000 年代より精力的に研究が行われている<sup>4)</sup>。TiNiSn は、 $E_g \approx 0.5$  eV と狭いエネルギーギャップを有する半導体バンド構造を持つことが第一原理計算によって明らかにされて

いる<sup>5-7)</sup>。そのため、金属よりも高いゼーベック係数  $S$  [ $\text{VK}^{-1}$ ] を示し、電気伝導性が良いことから電気抵抗率  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] が低く、出力因子  $S^2\rho^{-1}$  [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ] が大きい<sup>8)</sup>。

本論文内では、ゼーベック係数  $S$  は以下の式で定義する。

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad (1)$$

$dV/dT > 0$  の時 n 型であり、 $dV/dT < 0$  の時は p 型である。

先行研究<sup>9-11)</sup>より、TiNiSn は 800 K 付近で無次元数性能指数  $ZT$  がピークを持つことが示されており、ゼーベック係数が負の値を示すことから、中温域 ( $\approx 800$  K) で使用可能な n 型熱電材料であると言える。熱電材料の性能を評価する指標である  $ZT$  を向上させるには、ゼーベック係数、電気抵抗率、そして熱伝導率を最適化する必要がある。いずれもキャリア密度に依存性があり、Snyder 等<sup>12)</sup>によって熱電特性が最大を示す最適なキャリア密度が存在することが理論的に証明されている。キャリア密度を変化させるには、価電子数の異なる元素を置換する方法が有効である<sup>11)</sup>。Sn サイトに Sb 置換を行った Bhattacharya 等<sup>11-13)</sup>の報告によると、置換後の TiNiSn は出力因子が向上している。これは、Sn よりも価電子数の大きな Sb の置換によりキャリア密度が増大したた

\* Corresponding Author: nakatsugawa-hiroshi-dx@ynu.ac.jp

めとされている。しかしながら、具体的なキャリア密度の値は報告されておらず、 $ZT$ の値も明らかにされていない。本研究の目的は、キャリア密度の増大によって、 $\text{TiNiSn}$ の $ZT$ を増大させ、値を明らかにすることである。そこで、 $\text{Sb}$ 置換によるキャリア密度の変化を明らかにするため、室温でのホール効果測定を行った。また、 $\text{Sb}$ 置換後の電子状態を明らかにする為、Coherent Potential Approximation (CPA)法を組み込んだ第一原理計算パッケージ AkaiKKR<sup>13-15)</sup>を用いて状態密度を計算した。熱電特性の測定は $ZT$ がピークを持つとされる 800 K まで測定し、 $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ )の $ZT$ を算出した。

## 2. 実験方法

試料はアーク溶解法によって作製した。原料は Ti (99.9% up, 高純度化学研究所), Ni (99%, 高純度化学研究所), Sn (99.9% up, 高純度化学研究所), 及び, Sb (99.999%, 高純度化学研究所)を用いた。秤量は、アーク溶解時の蒸発量を考慮し、化学量論組成比よりも、Sn は 2wt%, Sb は 1wt% 過剰になり、全量で 20 g の試料になるようにした。秤量後の原料は、複数回 Ar ガス置換を行った後、5 kPa の高純度 Ar ガスを導入した真空アーク溶解炉 (NEV-ACD05, 日新技研) で融解した。この際、原料が混ざりあうように、凝固した試料を金属棒で反転させた後に再度融解し、同様の操作を 3 回行った。最後の融解後、試料をワイヤ放電加工機 (EC-3025, Makino) によって測定可能な寸法に切り出した。切り出した試料は石英管に真空封入し、均質化のため 1073 K・168 時間の熱処理を行った。測定は結晶構造解析、熱電特性の測定、及び室温でのホール効果測定を行った。結晶構造解析は粉末 X 線回折測定 (SmartLab, Rigaku : X 線管球 Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) より得られた回折結果と、リートベルト解析用ソフト (RIETAN-FP<sup>16)</sup>) を用いて結晶構造の同定を行った。電気抵抗率とゼーベック係数の測定は、温度を 300~395 K (ResiTest8300, 東陽テクニカ) と 395 K~800 K (自作装置) に分けて測定した。熱伝導率の測定は熱電特性評価装置 (PEM-2, アルバック理工) を用いて 300~600 K の範囲で測定した。ホール効果測定は、ホール効果測定装置 (ResiTest8300, 東陽テクニカ) を用いて室温で行った。

AkaiKKR を用いた第一原理計算では、Sn サイトと Sb サイトの占有率を変更して、それぞれのフェルミ準位付近の状態密度を求めた。ここで、結晶構造パラメータは ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) を参照し、Table 1 の値を用いた。交換相関項には一般化勾配近似 (gga91) を用いた。理想的な  $\text{TiNiSn}$  は非磁性であり、実験的には常磁性を示す。<sup>17)</sup> どちらの場合でも  $\text{TiNiSn}$  の状態密度は磁気異方性が確認されないため第一原理計算は非磁性の条件で行った。収束条件は電荷密度の二乗平均平方根誤差 (root-mean-square error) が 100 万分の 1 になるよう設定した。格子定数は、後述するリートベルト解析より得られた値を用いた。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 は粉末 X 線回折の結果を示している。全ての試料でハーフ・ホイスラー構造に由来するブラッグの反射ピークを確認できた。リートベルト解析より得られた結晶構造パラメータの結果を Table 2 に示す。i 番目の原子の平均二乗変位を  $\langle u_i^2 \rangle$  とすると、その原子変位パラメータは、 $8\pi^2 \langle u_i^2 \rangle$  に等しいので、原子変位パラメータが  $0.5 \text{ \AA}^2$  は約  $0.08 \text{ \AA}$  の変位に相当する。金属原子の標準的な原子変位パラメータは  $0.4 \sim 0.7 \text{ \AA}^2$  であり、軽元素は  $1 \text{ \AA}^2$  程度の値を取る傾向がある。従って、全ての金属元素の原子変位パラメータは  $0.5 \text{ \AA}^2$  で固定してリートベルト解析を実施した。

解析の結果、いずれの試料も信頼性因子  $R_{wp}$  が 10% 以下になり、結晶構造パラメータの精密化が良好であることを示した。また、占有率  $g$  についても仕込み組成と概ね一致している。格子定数は  $x=0.03$  で最大を示しているが、これは不純物相の影響であると考えられる。Sn と Sb は原子半径が  $1.405 \text{ \AA}$  と  $1.45 \text{ \AA}$  でほとんど同一であり、置換による格子定数の変化は無視できるほど小さい。全試料に作製方法の違いはないため、 $x=0.03$  のみ不純物相が増大した理由は構成元素の偏析など、試料間の違いによるものと考察している。回折スペクトルより、不純物相である Sn 相のピークが見られた。これは、融点 1941 K の Ti, 融点 1728 K の Ni, 及び融点 505 K の Sn を含むため、不純物相として Sn 相が生成されやすいことが原因<sup>18)</sup> である。Gürth 等<sup>19)</sup> の報告でも、

Table 1. Input parameters used for AkaiKKR.

Bravais lattice		fcc
Wyckoff position	Ti	( $x, y, z$ )=(0, 0, 0)
	Ni	( $x, y, z$ )=(0.25, 0.25, 0.25)
	Sn	( $x, y, z$ )=(0.5, 0.5, 0.5)
	Vc	( $x, y, z$ )=(0.75, 0.75, 0.75)

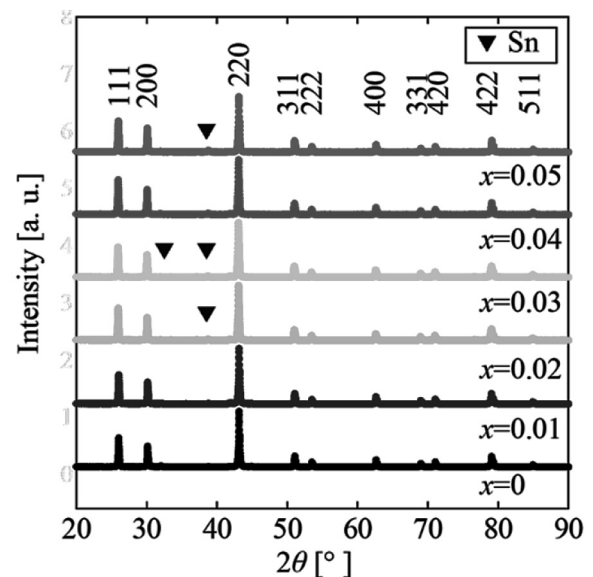


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at room temperature, where the indexed peaks represent the  $\text{TiNiSn}$ -phase and ▼ represents Sn-phase.

TiNiSn 相が包晶反応により生成されるため、不純物相がで  
きやすいことが報告されている。また、我々の作製方法と同  
様に、TiNiSn をアーク溶解法で作製した先行研究<sup>20)</sup>でも Sn  
相などの不純物相が確認されている。Sn 相などの金属的な  
電気的特性を持つ不純物相は、ゼーベック係数の値を低下さ  
せるため、ZT 向上の障害となる。今回作製した試料に含ま  
れる Sn 相は TiNiSn 相に比べわずかなピークであり、不純  
物相の存在が ZT に与える影響は少ないことが示された。

Table 3 に示す通り、SEM-EDS で組成分析を行った。定量  
分析は試料内の均質な箇所を数点測定し、その平均値を試料  
の組成とした。Table 3 は作製した試料の原子組成分率を示  
す。少量の Sb は、測定結果から定性的にその存在を確認す  
ることができた。また、試料内には構成元素の偏析が見られ  
た。例えば、Fig. 2 は  $x=0.05$  の観察結果を示している。

Sn 元素が強く検出されている箇所があり、粉末 X 線回折  
の結果より、Sn 相であることが示されている。

熱電特性の測定結果を Fig. 3 に示す。電気抵抗率  $\rho$  は、 $x$

$=0$  では半導体的な挙動が見られるが、Sb 置換を行うこと  
で、金属的な挙動への変化が見られた。これは Sb 置換によ  
ってキャリアがドーピングされた為と考えられ、同様の手法を行  
った先行研究<sup>20)</sup>とも一致する。 $\rho$  と ZT の関係は反比例の関係  
にあるので、Sb 置換による  $\rho$  の低下は熱電特性の向上に好  
ましい。ゼーベック係数は、いずれの試料も負の値を示すこ  
とから n 型の熱電特性を示す。また、 $x \neq 0$  では  $x$  の増加に

Table 3. Atomic-percent for TiNiSn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at room temperature which is determined by quantitative analysis using SEM-EDS.

$x$	Ti	Ni	Sn	Sb
0	35.7(7)	32.7(6)	31.7(9)	-
0.01	35.9(5)	33.2(7)	30.4(2)	0.51(8)
0.02	35.4(5)	32.7(9)	29.5(6)	2.4(2)
0.03	35.6(4)	32.2(9)	29.6(7)	2.6(2)
0.04	35.2(3)	32.2(8)	28.8(5)	3.7(5)
0.05	35.4(8)	31.4(6)	29.0(9)	4.2(4)

Table 2. Crystal structure parameters for TiNiSn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at room temperature, where the precision of Rietveld analysis is evaluated by reliability factors such as  $R_{wp}$ : Reliability(R)-weighted pattern,  $R_p$ : R-pattern,  $R_e$ : R-expected,  $R_B$ : R-Bragg,  $R_F$ : R-structure factor, and  $S$ : goodness-of-fit indicator( $R_{wp}/R_e$ ).

$x$	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Space group	$F\bar{4}3m$					
$a = b = c$ (Å)	5.92836(2)	5.93052(1)	5.93519(2)	5.93630(2)	5.93446(2)	5.93027(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	208.355(1)	208.582(1)	209.075(1)	209.192(1)	208.998(1)	208.556(1)
Ti	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	0	0	0	0	0
	$z$	0	0	0	0	0
	$B$ (Å <sup>2</sup> )	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	$g$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ni	$x$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	$y$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	$z$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	$B$ (Å <sup>2</sup> )	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	$g$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Sn	$x$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	$y$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	$z$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	$B$ (Å <sup>2</sup> )	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	$g$	1.0	0.9913	0.9804	0.9710	0.9605
Sb	$x$	-	0.50	0.50	0.50	0.50
	$y$	-	0.50	0.50	0.50	0.50
	$z$	-	0.50	0.50	0.50	0.50
	$B$ (Å <sup>2</sup> )	-	0.50	0.50	0.50	0.50
	$g$	-	0.0087	0.0196	0.0290	0.0395
$R_{wp}$ (%)	4.561	3.873	4.858	6.512	5.308	5.240
$R_p$ (%)	3.031	2.661	3.299	4.155	3.544	3.513
$R_e$ (%)	1.615	1.569	1.917	1.863	1.751	1.810
$R_B$ (%)	5.172	3.597	3.622	5.443	3.031	2.803
$R_F$ (%)	2.343	1.944	2.231	3.403	2.611	1.608
$S = R_{wp}/R_e$	2.824	2.468	2.534	3.495	1.759	2.895
Ti - Ni (Å)	2.5671	2.5680	2.5700	2.5705	2.5697	2.5679
Ni - Sn/Sb (Å)	2.9642	2.9653	2.9676	2.9682	2.9672	2.9651
Sn/Sb - Ti (Å)	2.5671	2.5680	2.5700	2.5705	2.5697	2.5679

伴いゼーベック係数の絶対値は減少する。ここで、フェルミ準位付近の状態密度が一次関数として近似できる金属や縮退半導体では、ゼーベック係数の絶対値は以下の式で表される<sup>21-23)</sup>。

$$|S| \approx \frac{k_B^2}{3|e|} T \frac{m^*}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

$k_B$  はボルツマン定数,  $e$  は電気素量,  $\hbar$  はプランク定数,  $n$  はキャリア密度, そして  $m^*$  はキャリアの有効質量である。(2) 式より, ゼーベック係数の絶対値は, キャリア密度と反比例の関係にある。

従って,  $x$  の増加に伴うゼーベック係数の絶対値の減少は, キャリア密度の増加によるものと考えられる。出力因子  $S^2 \rho^{-1}$  は  $x$  の増加に伴い増大した。これは電気抵抗率の低減効果がゼーベック係数の絶対値減少効果を上回ったと言える。従って, 680 K までは  $x=0.02$  が最大の出力因子を示し, 680 K 以降では  $x=0.01$  が最大の出力因子を示した。Sb 置換によるキャリア密度の増加を確かめるため, 室温でホール効果測定を行った。ホール効果測定によってキャリア密度  $n$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] と移動度  $\mu$  [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] を得ることができる。Table 4 は測定によって得られたホール係数の値とキャリアの判定結果を示している。すべての試料でキャリアが電子である n 型を示した。Fig. 4 に示す通り,  $x$  の増加に伴って, キャリア密度が増加している。移動度は  $x=0$  から 0.01 で増加し  $x \geq 0.01$  ではほぼ一定値を示している。通常, 不純物を添加すると, 室温付近ではイオン化不純物散乱により移動度が低下する。<sup>24)</sup> しかしながら, 作製した  $x \neq 0$  の試料は Sb 置換によって移動度が増大した。この原因を明らかにするため, (2) 式より, ゼーベック係数とキャリア密度のプロットから有効質量  $m^*$  の Sb 置換量依存性を求めた。Fig. 5 はその結果を示す。Sb 置換によって有効質量は増大を示した。移動度と有効質量は反比例の関係にあるため, 通常, 有効質量の増

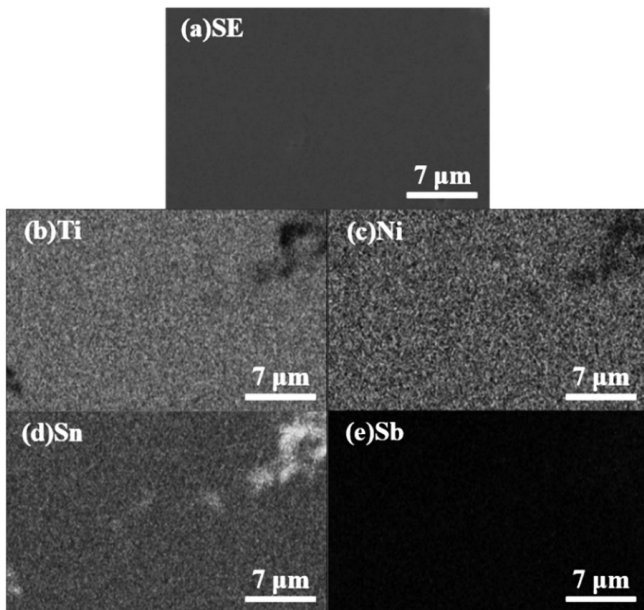


Fig. 2. (a) Secondary electron SEM image obtained from  $\text{TiNiSn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ . (b) SEM-EDS distribution image for Titanium. (c) SEM-EDS distribution image for Nickel. (d) SEM-EDS distribution image for Tin. (e) SEM-EDS distribution image for Antimony.

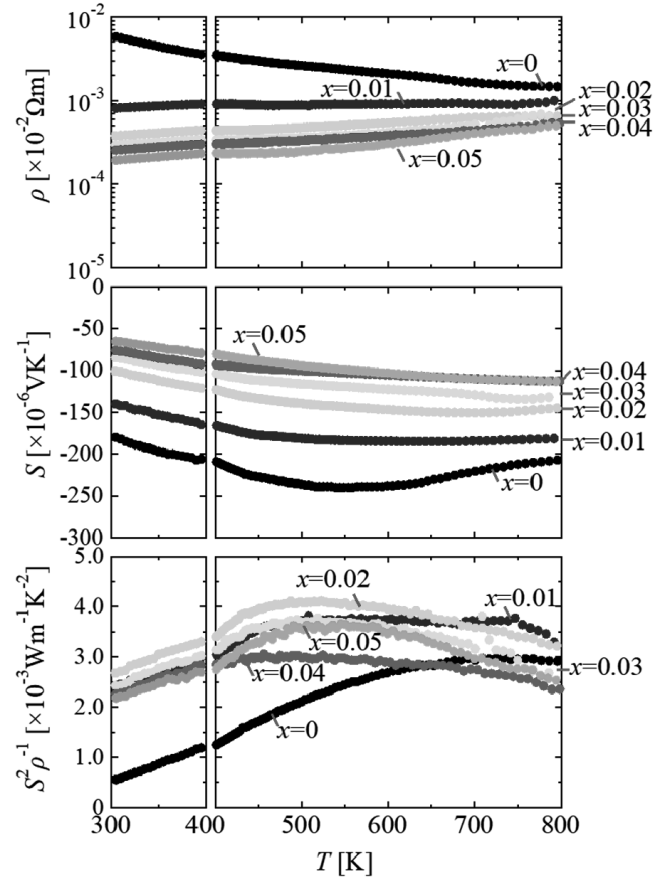


Fig. 3. Temperature dependence of thermoelectric properties (electric conductivity( $\rho$ ),  $S$  and power factor( $S^2 \rho^{-1}$ )) for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ).

Table 4. Hall coefficient( $R_H$ ) for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at room temperature.

$x$	$R_H$ [ $\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ ]
0	$-9.8(2) \times 10^{-2}$
0.01	$-1.9(1) \times 10^{-2}$
0.02	$-0.96(7) \times 10^{-2}$
0.03	$-0.7(1) \times 10^{-2}$
0.04	$-0.60(2) \times 10^{-2}$
0.05	$-0.5(1) \times 10^{-2}$

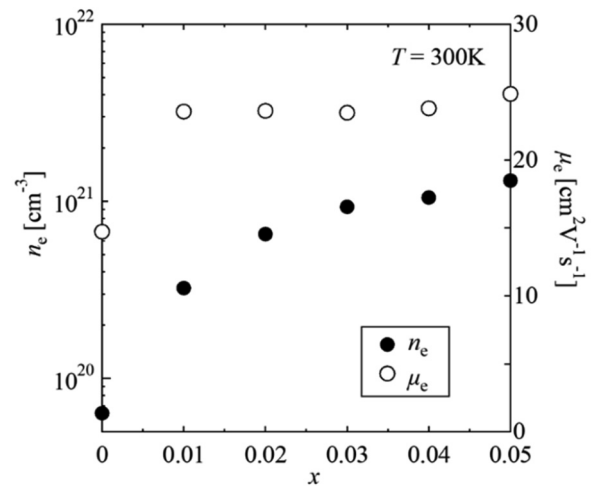


Fig. 4. Carrier concentration( $n_e$ ) and mobility( $\mu_e$ ) for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at room temperature.

大は移動度の減少につながる。しかしながら、 $x=0$  から 0.01 での移動度の増大は有効質量で説明することはできない。これは、緩和時間の増加、即ち、散乱回数の減少が移動度の増大に寄与していることを示唆しており、散乱回数が減少した仮説として Sn サイトの Sb 置換によって音響フォノン、あるいは、光学フォノン散乱が抑制された可能性を考察している。一方、有効質量はゼーベック係数の絶対値と比例関係にあるが、作製した試料では有効質量の増加に従ってゼーベック係数の絶対値は減少している。これは、キャリア密度の増加が支配的であることを示している。

Fig. 6 は熱伝導率  $\kappa$  [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] の温度依存性を示している。熱伝導率の測定は定常法を用いて  $300\text{ K} \leq T \leq 600\text{ K}$  で 50 K ごとに測定し、 $T > 600\text{ K}$  では最小二乗法を用いた 2 次の近似曲線を外挿した。Sb 置換後は全温度範囲にわたり熱伝導率の増大が見られた。また、高温側では熱伝導率が上昇する傾向が見られた。これは熱励起による両極性拡散効果が熱伝導に寄与しているためと考えられる。<sup>25)</sup> 両極性拡散効果がない単一キャリアの場合は Kim 等<sup>26)</sup> によって求められた計算式より、測定したゼーベック係数から厳密なローレンツ数の温度依存性を表すことができる。しかしながら、キャリアを複数持つ場合には、厳密に表すことができない。ここで、両極性拡散効果を考慮したローレンツ数は次のように示される<sup>27, 28)</sup>。

$$L = \frac{k_B^2}{e^2} \left( r + \frac{5}{2} \right) + \frac{k_B^2 \sigma_e \sigma_h}{e^2 \sigma^2} \left[ 2 \left( r + \frac{5}{2} \right) + \frac{E_g}{k_B T} \right]^2 \quad (3)$$

(3) 式において、 $k_B$  はボルツマン定数、 $e$  は電気素量、 $r$  は散乱因子、 $\sigma_e$ 、 $\sigma_h$  はそれぞれ、電子、正孔成分の電気伝導度を示す。第一原理計算ソフト WIEN2k<sup>29)</sup> と、ボルツマン輸送方程式により輸送係数を求め、熱電特性を計算できるプログラム BoltZTraP<sup>30)</sup> を用いて、両極性拡散効果を考慮した TiNiSn の有効ローレンツ数 ( $L_{\text{eff}}$ ) を求めた。<sup>31)</sup> ここで、 $k$  点数は WIEN2k では 1000、BoltZTraP では 10000 として計

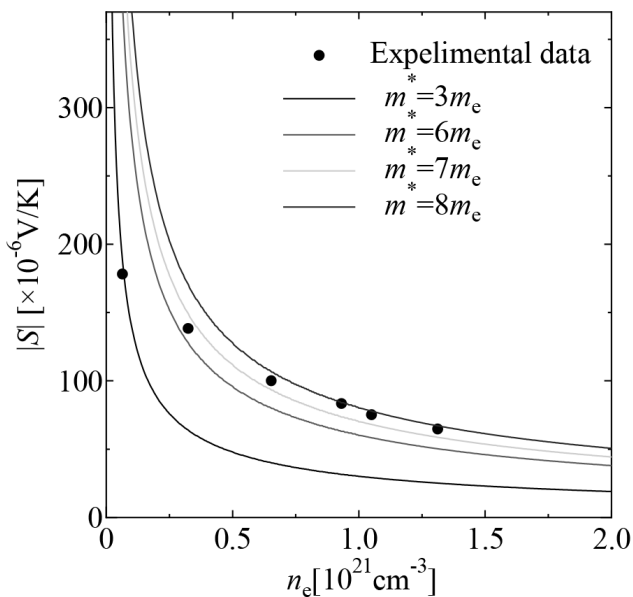


Fig. 5. Seebeck coefficient ( $|S|$ ) vs carrier concentration ( $n_e$ ) for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at room temperature.

算した。また、格子定数は実験値を用い、結晶構造に関するデータは ICSD に基づいて入力した。

Fig. 7 のローレンツ数の温度依存性が示す通り、TiNiSn は高温でローレンツ数の値が一定ではないことが分かる。これは TiNiSn が伝導に電子と正孔が寄与するマルチバンド構造を有する系であることを示している<sup>32, 33)</sup>。一般的な金属で用いられる  $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$  よりもローレンツ数の値が小さくなった理由について、ボルツマン方程式より導かれる輸送係数より、ローレンツ数は以下の式で表される。

$$L \approx \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{q} \right)^2 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left\{ \left[ \frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \right\}^2 \right] \quad (4)$$

金属はフェルミエネルギーが  $k_B T$  よりも十分大きいので、第 2 項は無視でき、ローレンツ数は定数で表すことができる。この値よりも小さくなった TiNiSn は金属のようなバンド構造ではなく、不純物半導体もしくは真性半導体のようなバン

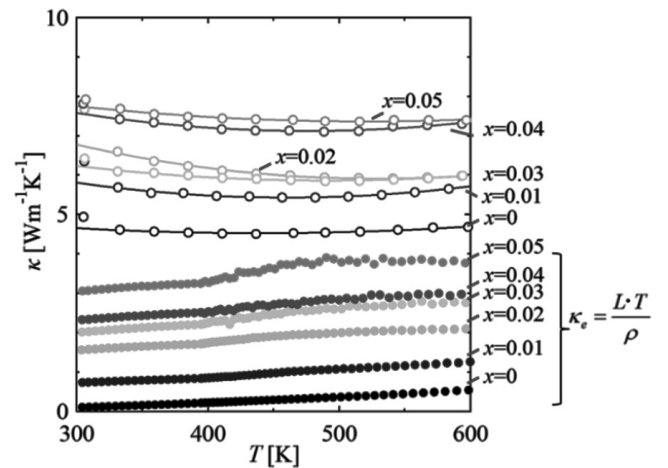


Fig. 6. Temperature dependence of total thermal conductivity ( $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ ) for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ), where  $\kappa_e = L\rho^{-1}T$  calculated by Wiedemann-Franz law is plotted in the inset.

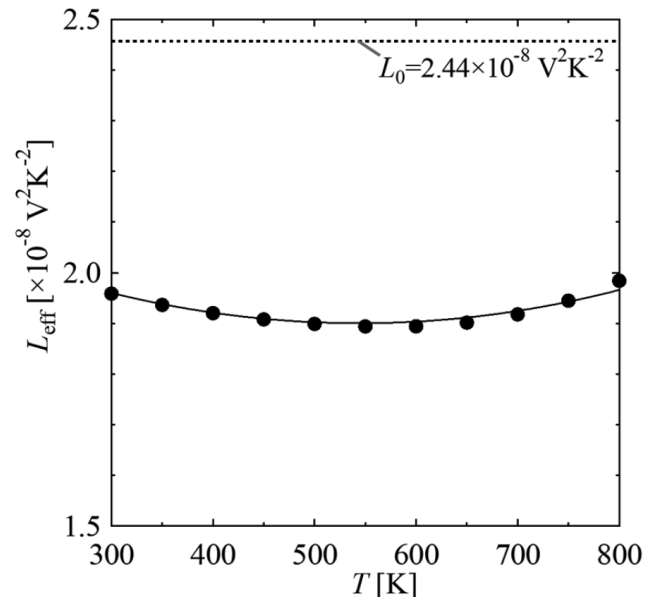


Fig. 7. Temperature dependence of effective Lorentz number ( $L_{\text{eff}}$ ) for  $\text{TiNiSn}$ , where BoltzTraP calculates  $L_{\text{eff}}$  and  $L_0$  is calculated by the Drude model.

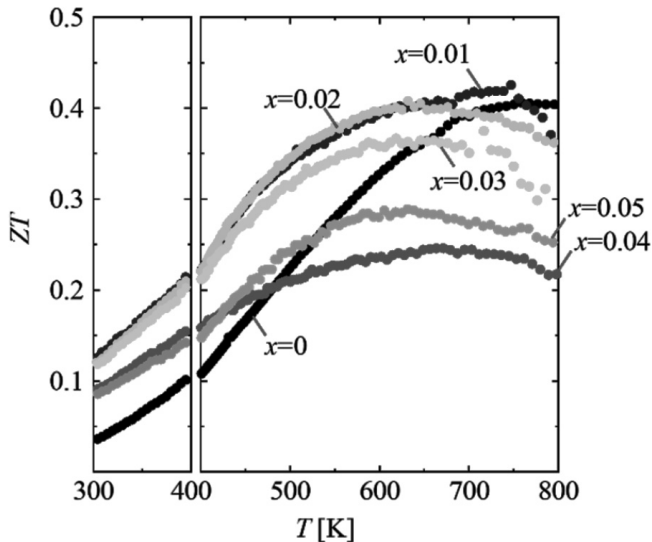


Fig. 8. Temperature dependence of  $ZT$  for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ).

Table 5.  $ZT$  values of previous studies for  $\text{TiNiSn}$ ,  $\text{TiNiCu}_{0.05}\text{Sn}$ , and  $\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{NiSn}$ , and that of our research for  $\text{TiNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ .

Sample	$ZT$	Reference
$\text{TiNiSn}$	0.35( $T=780$ K)	C. S. Birkel <i>et al.</i> <sup>34)</sup>
$\text{TiNiCu}_{0.05}\text{Sn}$	0.60( $T=773$ K)	K. Chen <i>et al.</i> <sup>32)</sup>
$\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{NiSn}$	0.60( $T=770$ K)	H. Muta <i>et al.</i> <sup>33)</sup>
$\text{TiNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$	0.42( $T=750$ K)	our research

ド構造であることを意味している。また、高温側でのローレンツ数の増大は、ゼーベック係数の絶対値の減少と一致している。これらは両極性拡散効果による少数キャリアの影響が大きくなっていることを示している。

$L=L_{\text{eff}}$  を用いてウィーデマン・フランツ則により、キャリア熱伝導率  $\kappa_e=L\rho^{-1}T$  を Fig. 6 中に示した。

Fig. 6 中の  $\kappa_e$  より  $x$  の増加による熱伝導率の増大はキャリアの熱輸送によるものが大きいことが示された。したがって、Sb の熱伝導率の増大はキャリアの増加が原因である。Fig. 8 は  $ZT$  の温度依存性を示している。 $ZT$  は 750 K の時、出力因子が最大の  $x=0.01$  で、 $ZT=0.42$  と最大を示した。 $x=0.02$  以上は  $ZT$  が低下したことから、過剰な置換は  $ZT$  の増大をもたらさないことが分かった。 $ZT$  が低下した理由はゼーベック係数の絶対値の低下と熱伝導率の増加である。Table 5 に  $\text{TiNiSn}$  系の先行研究の値をまとめた。置換されていない  $\text{TiNiSn}$  の  $ZT$  よりも  $\text{TiNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  の  $ZT$  が大きいことから、Sb 置換による  $ZT$  の増大を確認した。一方で、Cu や Nb などで置換した他の先行研究の  $ZT$  と比較すると、 $ZT$  の上昇率はあまり大きくないことが示された。作製方法や測定方法によって同じ組成でも  $ZT$  の値は異なるが、 $\text{TiNiSn}$  のサイト選択性(どのサイトに置換することで最大の効果がみられるか)に  $ZT$  最適化の可能性が示唆されている。

Fig. 9 は AkaiKKR を用いた  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) のフェルミ準位付近の状態密度を示している。中央の点線はフェルミ準位を示しており、Sb 置換量の増大で高エネルギー側へシフトしていることが示された。フェルミ準位のシフトはキャリアの供給によって生じており、Sb がドナー準位を

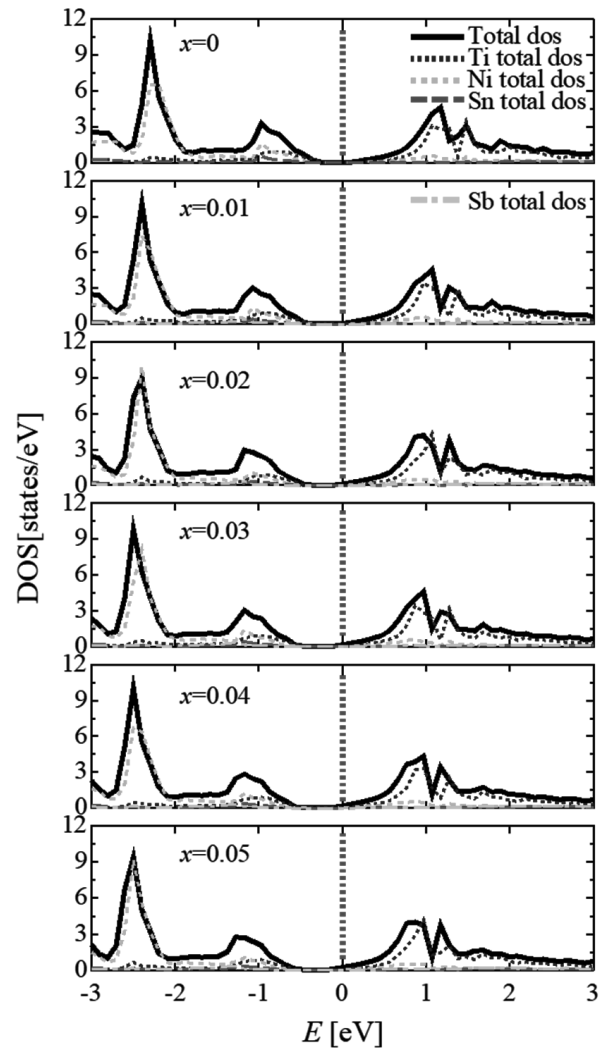


Fig. 9. DOS calculated by AkaiKKR for  $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) near the Fermi level.

形成していることが示唆される。これは、Ti サイトに V 置換した計算とも一致しており、V と同様に Sb がドナー不純物として作用していることが言える<sup>35)</sup>。また、構成元素ごとの状態密度より、 $\text{TiNiSn}$  が高い熱電能を有するための特徴的なバンド構造は、Ti と Ni の状態密度が大きく関わっているため、Sn サイトへの Sb 置換はそのバンド構造を大きく損なうことなく価電子を供給できる置換であると考えられる。従って、Sb 置換は  $\text{TiNiSn}$  を n 型熱電材料として性能を向上させるには有効な元素である。

#### 4. 結 論

本研究では、ハーフ・ホイスラー合金  $\text{TiNiSn}$  の  $ZT$  を向上させるため、キャリア密度を変化させるべく、Sn サイトに Sb 置換を行ったところ、 $x=0.01$  までは  $ZT$  の向上が見られた。ホール効果測定より、Sb 置換は  $\text{TiNiSn}$  のキャリア密度を増加させていることが示され、少量の置換で電気抵抗率が大きく低下することから  $ZT$  を向上させることができることが示された。また、第一原理計算によって示された状態密度より、 $x$  の増大に伴い、フェルミ準位は伝導帯側へ遷移する傾向が見られ、Sb 置換が  $\text{TiNiSn}$  に対しフェルミ準位の上

昇に作用していることが示唆された。

## 5. 謝 辞

XRD 及び SEM-EDS の測定は、横浜国立大学機器分析センターにおいて実施された。また、熱伝導率の測定は防衛大学校において実施された。本研究の 300~395 K における熱電特性の測定に協力して頂いた熊谷爽氏には謝意を表明する。

## 6. 参考文献

- 1) Rowe D. M. & Min G.: *J. Power Sources* **73**, 193 (1998).
- 2) Rowe D. M. & Min G.: *J. Power Sources* **38**, 253 (1992).
- 3) Tritt T. M.: *Science* **283**, 804 (1999).
- 4) Kurosaki K., Ohishi Y., Muta H., et al.: *Netsu Sokutei* **43**, 91 (2016).
- 5) Kirievsky K., Shlimovich M., Fuks D., et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20023 (2014).
- 6) Rittirum M., Padama A. A. B., Vora-ud A., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 035003 (2020).
- 7) Wang L. L., Miao L., Wang Z. Y., et al.: *J. Appl. Phys.* **105**, 013709 (2009).
- 8) Bhattacharya S., Pope A. L., Littleton R. T., et al.: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2476 (2000).
- 9) Chen K., Nuttall C., Stefanaki E., et al.: *Scr. Mater.* **191**, 71 (2021).
- 10) Kim S.-W., Kimura Y. & Mishima Y.: *Intermetallics* **15**, 349 (2007).
- 11) Romaka V. A., Rogl P., Romaka V. V., et al.: *Semiconductors* **45**, 850 (2011).
- 12) Snyder G. J. & Toberer E. S.: *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- 13) Akai H.: *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 211 (1989).
- 14) Akai H.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 468 (1982).
- 15) Akai H. & Dederichs P. H.: *Phys. Rev. B Condens. Matter* **47**, 8793 (1993).
- 16) Izumi F. & Momma K.: *Solid State Phenomena* **130**, 15 (2007).
- 17) Ahilan K., Bennett M. C., Aronson M. C., et al.: *Phys. Rev. B Condens. Matter* **69**, 245116 (2004).
- 18) Tillard M., Berche A. & Jund P.: *Metals* **8**, 835 (2018).
- 19) Gürth M., Grytsiv A., Vrestal J., et al.: *RSC Adv.* **5**, 92270 (2015).
- 20) Katayama T., Kim S. W., Kimura Y., et al.: *J. Electron. Mater.* **32**, 1160 (2003).
- 21) Mott N. F. & Jones H.: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon, Oxford (1936).
- 22) Ziman J. M.: *Electrons and Phonons*, Oxford University press, England (1960).
- 23) Ashcroft N. W. & Mermin N. D.: *Solid State Physics*, Saunders Colledge Publishers, Philadelphia (1976).
- 24) Berry T., Fu C., Auffermann G., et al.: *Chem. Mater.* **29**, 7042 (2017).
- 25) Berry T., Ouardi S., Fecher G. H., et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 1543 (2017).
- 26) Kim H.-S., Gibbs Z. M., Tang Y., et al.: *APL Materials* **3**, 041506 (2015).
- 27) Seeger K.: *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Heidelberg (1991).
- 28) 山中伸介, 牟田浩明, 黒崎 健: *応用物理* **76**, 30 (2007).
- 29) Blaha P., Schwarz K., Tran F., et al.: *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
- 30) Madsen G. K. H. & Singh D. J.: *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
- 31) 桂 ゆかり: *日本熱電学会* **11**, 19 (2014).
- 32) Gong J. J., Hong A. J., Shuai J., et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16566 (2016).
- 33) Muta H., Kanemitsu T., Kurosaki K., et al.: *J. Alloys Compd.* **469**, 50 (2009).
- 34) Birkel C. S., Zeier W. G., Douglas J. E., et al.: *Chem. Mater.* **24**, 2558 (2012).
- 35) Stadnyk Y., Horyn A., Romaka V. V., et al.: *J. Solid State Chem.* **183**, 3023 (2010).