

非化学量論的に組成制御したハーフ・ホイスラー合金 TiNi_{y-x}Co_xSn の P 型熱電特性

P-type Thermoelectric properties of half-Heusler alloys TiNi_{y-x}Co_xSn with off-stoichiometric composition controlled

○山崎航佑¹, 金泰均¹, 中津川博^{1*}

¹横浜国立大学, 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

* E-mail : nakatsugwa-hiroshi-dx@ynu.ac.jp

緒言

低毒性かつ埋蔵量が豊富な元素から成る TiNiSn は, 高い出力因子と高温での化学的安定性から高温環境で使用可能な熱電材料である. TiNiSn は通常 N 型の電気伝導を示すが, Ni よりも価電子数の小さな Co を Ni サイトへ置換すると P 型の電気伝導を示す. しかしながら, P 型 TiNiSn は電気抵抗率が大きく, 無次元性能指数 ZT は N 型には及ばない. Ren 等¹⁾によると, Ni 組成比を減少させることで格子間 Ni 原子が減少し, 移動度が増大した結果が報告されている. 移動度の増大は電気抵抗率の減少に寄与するため, ZT の増大が期待される. 本研究の目的は, Ni 組成比の制御により電気抵抗率を減少させて P 型 TiNiSn の熱電性能を向上させることである.

実験方法

試料は TiNi_{y-x}Co_xSn ($x=0.01, 0.03, 0.05, y=1, 0.95, 0.90$) の仕込み組成で作製した. 作製にはアーク溶解法を用い, アーク溶解後のインゴットはワイヤ放電加工を行った後, 酸化防止のため石英管に真空封入し, 1073 K, 168h の均質化処理を行った. 測定は処理後の試料を用いた. 最初に試料の結晶構造を調べるため, 粉末 X 線回折とリートベルト解析を行った. 熱電特性は電気抵抗率 ρ , ゼーベック係数 S を 80-800 K, 熱伝導率 κ を 300-800 K の範囲で測定した. また, キャリア密度, 移動度の変化を調べるため室温でホール効果測定を行った.

結果と考察

Fig. 1 に TiNi_{y-0.03}Co_{0.03}Sn ($y=1, 0.90$) の ρ, S の

温度依存性を示す. S の値に大きな変化は見られなかったものの, ρ は測定温度の全範囲にわたって低下した. Table 1 は 700 K での出力因子 $S^2\rho, \kappa, ZT$ を示している. 非化学量論組成の TiNi_{0.87}Co_{0.03}Sn は TiNi_{0.97}Co_{0.03}Sn よりも出力因子は約 4 倍増大した. κ は増大が見られたものの, ZT は約 3 倍増大した.

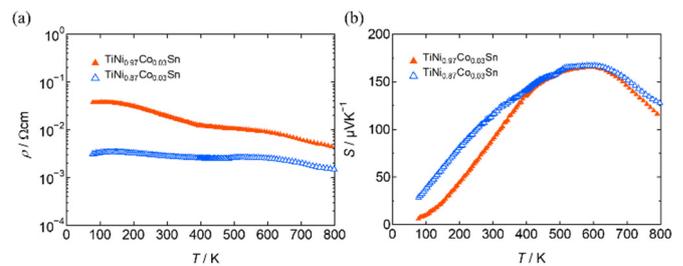


Fig. 1. (a) Electric resistivity and (b) Seebeck coefficient for TiNi_{y-0.03}Co_{0.03}Sn ($y=1, 0.90$).

Table 1. Thermoelectric properties for TiNi_{y-0.03}Co_{0.03}Sn ($y=1, 0.90$) at 700 K.

	$y=1$	$y=0.90$
$S^2\rho(\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2})$	0.342	1.17
$\kappa(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	5.35	6.19
ZT	0.043	0.13

結言

Ni の組成比を 10% 減少させた結果, ZT の増大が示された. ZT の増大は電気抵抗率の低下に起因し, 非化学量論的に組成制御することが熱電性能の向上に有効であることが示された.

参考文献

- 1) W. Ren *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1900166(2019).