乱れによって熱起電力の向きが変わる

[1] 要旨

有力な熱電材料であるホイスラー型金属間化合物 Fe_2VAl では、高温急冷の熱処理によって熱起電力の向きが逆転するという特異な現象が報告されていた。急冷で生じるアンチサイト欠陥という磁性元素の乱れに着目した理論研究により、乱れによって生じる共鳴状態の寄与で正孔キャリアと電子キャリアの散乱確率が大きく変化して熱起電力の向きが変わるという機構が提案された。この新しい機構は、より高い性能を持つ熱電材料の設計指針となると期待される。

[2] 本文

熱電効果に優れた物質（熱電材料）では、試料の両端の温度差を電力に変換する能力（ゼーベック効果）が高い。この温度差によって生じる電位差（熱起電力）から電力を効率的に取り出すには、高温側が高電位になる材料と低温側が高電位になる材料をつなぎ合わせる必要がある。前者では、正の電荷をもった正孔が流れるので、起電力の大きさと向きを決めるゼーベック係数は正の値となる。一方、後者では電子が流れるのでゼーベック係数の値は負である。したがって、熱電材料の起電力の向き、つまりゼーベック係数の符号をコントロールすることは実用上においても重要である。

有力な熱電材料として、鉄 Fe、バナジウム V、アルミニウム Al からなるホイスラー型金属間化合物 Fe_2VAl が知られている。この物質のゼーベック係数は正である。ところが、最近、試料を高温から急冷させる熱処理を行うと、ゼーベック係数の符号が負に変化することが実験的に報告された。急冷によって、本来 Fe が入るべき原子位置に V が入る（V_{Fe} と表記）など、原子位置の入れ替えが生じる。このような乱れはアンチサイト欠陥と呼ばれる。アンチサイト欠陥は Fe_2VAl の組成自体は変えないので、余分な電子キャリアが注入されているわけではない。ではどのようようなメカニズムによって、あたかも電子キャリアが注入されたような負へのゼーベック係数の符号変化、つまり熱起電力の向きが変わるのだろうか。

最近、東京理科大学の研究グループは、アンチサイト欠陥によってフェルミ準位近傍に生み出された共鳴状態の存在により、正孔キャリアの散乱確率が電子キャリアよりも大きくなるため、電子の寄与が支配的になり、結果として負のゼーベック係数が現れるという新しいメカニズムを提唱した。この成果は JPSJ の 2025 年 9 月号に掲載された。

第一原理計算によると Fe_2VAl のフェルミ準位近傍の価電子帯は Fe 成分が多く、伝導帯は V 成分が多い半金属となっている。成分が分離しているため価電子帯と伝導帯の間の相互作用は弱いと考えられる。また、アンチサイト欠陥 V_{Fe} は価電子帯中にランダムに分布した磁性不純物、Fe_V は伝導帯中のランダムな磁性不純物とみなせる。さらに、Fe_2VAl の組成自体は変わらないので、アンチサイト欠陥によって価電子帯から伝導帯への電子の移動があり、価電子帯の正孔キャリアと伝導帯の電子キャリアが同等に伝導に寄与する（バイポーラ性）。以上の状況を記述する模型として、金属中の磁性不純物を記述する不純物アンダーソン模型を拡張した、バイポーラ・ランダムアンダーソン模型を導入した。

その模型の状態密度の概略図が図 1 である。価電子帯の V_{Fe} が電子間クーロン相互作用によって上向き（↑）スピンと下向き（↓）スピンの状態に分裂している様子が示されている。磁性不純物がランダムに分布している効果を自己無撞着 T 行列近似という手法によって取り扱うことで、価電

子帯の正孔キャリアと伝導帯の電子キャリアにはたらく散乱確率を求め、そのときのゼーベック係数の温度変化を計算した結果が図２である。V_{Fe} により正孔キャリアの散乱確率が増大して熱起電力への寄与が小さくなり、結果的に伝導帯の電子キャリアの寄与が支配的となる。そのため、正であったゼーベック係数が、アンチサイト欠陥を導入することで負の値になるのである。この計算結果は、最近の実験結果を説明している。

このアンチサイト欠陥による散乱確率によって熱起電力の向きを変えるというメカニズムは、磁性元素を含む半金属で熱電効果をコントロールするための新しい考え方を提供しており、今後のより高い性能を持つ熱電材料の設計指針となると期待される。

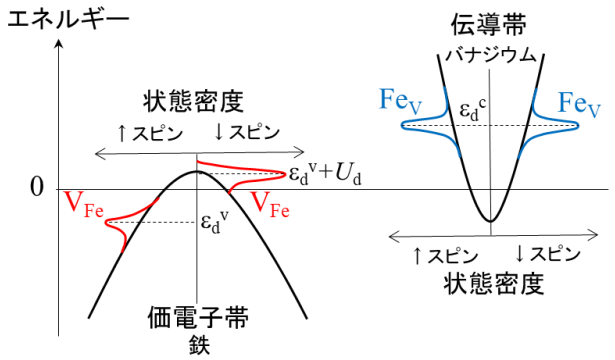

図 1. Fe_2VAl に対するバイポーラ・ランダムアンダーソン模型のフェルミ準位（縦軸の 0）近傍の概略図

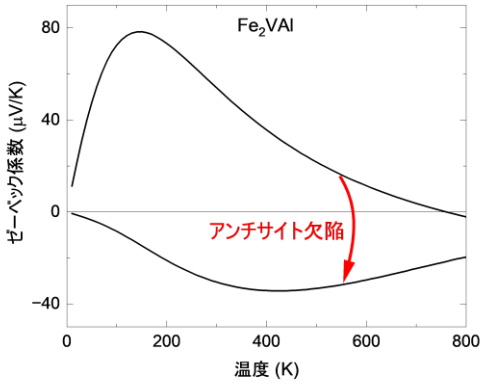

図 2. ゼーベック係数の温度変化の計算結果。アンチサイト欠陥の導入で符号が変化している。

原論文（2025 年 8 月 27 日公開済）

Effects of Antisite Defects on Seebeck Coefficient in Fe_2VAl −Analyses based on Bipolar Random Anderson Model

T. Tohyama and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **94**, 094603 (2025).

＜情報提供：遠山貴巳（東京理科大学 先進工学部 物理工学科）＞