

<p>文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 <input checked="" type="checkbox"/> 学術論文 (原著論文), <input type="checkbox"/> 学術論文 (レビュー論文), <input type="checkbox"/> 技術論文 (原著論文), <input type="checkbox"/> 技術論文 (レビュー論文)</p>
<p>和文タイトル Al-Ir 系近似結晶の高圧合成を用いた原子欠損制御による熱電特性向上 英文タイトル Vacancies Control and Enhancement of Thermoelectric Properties of the Al-Ir Cubic Quasicrystalline Approximant via High-Pressure Synthesis</p>
<p>岩崎 祐昂^{a), *}, 北原 功一^{a), b)}, 木村 薫^{a), b)} Yutaka Iwasaki^{a), *}, Koichi Kitahara^{b)}, Kaoru Kimura^{a), b)}</p> <p>Corresponding Author: iwasaki@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp</p>
<p>a) 東京大学 大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8561, 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 b) 産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ, 〒277-0871, 千葉県柏市若柴 1 7 8-4</p> <p>a) 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo b) 178-4, Wakashiba, Kashiwa, Chiba 277-0871, Japan, AIST-UTokyo, Advanced Operando-Measurement Technology Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)</p>
<p>Abstract Although the binary Al-Ir cubic quasicrystalline approximant (QCA) has been expected to be a narrow gap semiconductor, it does not realize due to large amount of aluminum sites vacancies leading to excess hole doping. We suggest that a high-pressure synthesis (HPS) is effective to reduce vacancies. In this work, effects of HPS on structural and thermoelectric properties were investigated for an Al-Ir QCA. We found that the Seebeck coefficient of a sample made by HPS has a larger value compared to that sintered by using conventional spark plasma sintering (SPS). Further, the lattice constant and the analyzed aluminum composition increased as high pressure applied due to increasing the number of Al atoms in the Ir-12 icosahedral cluster. These results indicate that HPS suppressed vacancies in the cluster leading to a 2 times higher value of zT.</p>
<p>Keywords thermoelectric material; quasicrystal; quasicrystalline approximant; high-pressure synthesis; atomic vacancy</p>
<p>Received: 30/8/2019; Accepted: 14/11/2019; Published online: 10/12/2019</p>

1. はじめに

熱電材料の性能は、無次元性能指数 $zT = S^2 \sigma T / (\kappa_{el} + \kappa_{lat})^{-1}$ で評価される。ここで、 S , σ , T , κ_{el} , κ_{lat} はそれぞれゼーベック係数、電気伝導率、絶対温度、電子熱伝導率、格子熱伝導率を表す。高い zT 得るには高い出力因子 $S^2 \sigma$ と低い κ_{lat} を持つ材料が求められる。

アルミニウム-遷移金属 (Al-TM) 系準結晶・近似結晶は、状態密度の深い擬ギャップと、複雑な結晶構造から、比較的高い $S^2 \sigma$ と $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度の低い $S^2 \sigma$ を示すため熱電材料への応用が考えられてきた¹⁻⁷⁾。しかし、これまでに報告された準結晶・近似結晶における zT の最高値は、Al-Ga-Pd-Mn 系準結晶の $zT=0.26$ であり³⁾、実用化されている Bi₂Te₃ 系材料と比べて 1/4 程度にとどまっている。準結晶と実用材料を比較したときの問題点は、 S が高々 $100 \mu\text{V K}^{-1}$ であり実用材料の半分程度に小さい点である。そのため、大きな S を得るためには、電子構造に $6k_B T$ (k_B はボルツマン定数) 以上のバンドギャップ⁸⁾ を持った準結晶半導体が必要である。しかし、これまでに準結晶半導体は見つかっておらず、周期性を持たない準結晶に対して、従来の第一原理計算を適用するのは困難であるた

め、その探索指針すら確立されていない。

我々はこれまでに、準結晶と同じクラスターを持ち、それが周期的に配列した構造を有する近似結晶に対して第一原理計算を適用することで、近似結晶半導体の探索を試みてきた^{7, 9-11)}。本研究の対象物質である Al-Ir 系近似結晶は、Ir の正 20 面体クラスターの内部に、Al を 9-10 個程度を含む構造を有する (Fig.1; 描画には VESTA³⁾²⁾ を用いた)。近年、Mihalkovič らの理論計算により、Al-Ir 系近似結晶がクラスター内部に 10 個の Al を満たしたときに 40 meV 程度のバンドギャップを有する半導体となる可能性が指摘された¹³⁾。しかし、実験的に試料を作製し、熱電物性を測定したところ、半導体的ではなく金属的な物性を示し、高い熱電性能が得られないことが分かった¹⁰⁾。金属的な物性を示す原因として、クラスター内部の Al の欠損によって作製した試料がキャリア (正孔) 過剰な状態になっていることが実験と計算から示唆された。よって、Al-Ir 系近似結晶の半導体化にはクラスター内部の Al の欠損抑制が必須である。我々はこれに鑑み、仕込み組成の Al を増やし Al_{73.5}Ir_{23.5} の組成で試料を作製したが、Al-rich 側の隣接相である Al₃Ir が生成されてしまい、仕込み組成の調整による Al 欠損の制御ができないことが粉末 X 線回折 (XRD) 測定から示唆さ

れた (Fig.2).

本研究では、クラスター内部の Al の欠損を抑制させた Al-Ir 系近似結晶の試料を高圧下で合成し、その熱電物性を明らかにすることを目的とした。一般に物質は高圧下で緻密な結晶構造をとる傾向がある。例えば、充填スクッテルダイト化合物 $A_xB_4X_{12}$ (A: アルカリ土類金属元素, 希土類元素等, B: 7, 8 族遷移金属元素, X: ニクトゲン元素)は, X_{12} 二十面体クラスターの内部にゲスト原子 A が充填された包摂化合物であり, その作製には高圧下での合成がしばしば用いられている¹⁴⁻¹⁶⁾。よって, 充填スクッテルダイトと同様にクラスター構造を有する Al-Ir 系近似結晶においても, 高圧下での合成によって Ir_{12} 正二十面体クラスターの内部により多くの Al を充填させることができる可能性が考えられる。

2. 実験・計算手法

高圧合成(HPS)試料と通電焼結(SPS)試料の母合金を作製した。原料粉末の Al (4N, 株式会社高純度化学研究所)と Ir (3N, 田中貴金属工業株式会社)をいずれの試料も同じ仕込み組成 $Al_{73.3}Ir_{26.7}$ で秤量・圧粉し, アーク溶解炉にて熔融した後, 母合金を 1273 K で 72 h 熱処理を行い均質化を行った。SPS には SPS 装置(SPS-515S, 住友炭鉱業株式会社)を用いた。焼結条件は同一物質における我々の先行研究¹⁰⁾では 50 MPa の一軸圧力条件下で十分な相対密度が得られなかった(95(2)%)ことを考えて, より高圧の 80 MPa, 1273 K で 20 min 焼結した。HPS 実験は若槻型キュービックプレス(700 トンプレス, 株式会社東芝)を用いて実施した。試料は SPS と同様の方法で粉末化した。その粉末を円筒状の BN 製の試料セル(内径 $\phi 5$ mm×高さ 6 mm)に緻密に充填し, BN 製の円盤(直径 $\phi 5$ mm×高さ 1 mm)で蓋をした。次に, 試料セルをグラファイト製のヒーター(内径 $\phi 6$ mm×高さ 8 mm)の内部に挿入し, 両側からグラファイト製の円盤(直径 $\phi 7$ mm×高さ 1 mm)で蓋をした。次に, 一辺 20.5 mm の立方体状のパイロフェライト製圧媒体にヒーターの外径と高さに合わせて貫通させた穴を通し, 内部に試料セルの入ったヒーターを挿入した。ヒーターの両端をモリブデン製の電極及びパイロフェライトで蓋をして立方体状の圧媒体セルを作製した。ここで, HPS 用のパーツの寸法は全て誤差 50 μ m 以内に抑えることで, 均等に圧力が加えられるようにした。

作製した圧媒体セルを若槻型キュービックプレスにセットし, 油圧で 4 GPa の圧力を 1 h かけて印加した。そ

の後, 電流によりヒーターにジュール熱を加えることで加熱し, 1273 K で 30 min 程度保持し熱処理した。このとき, 温度制御は電流と電圧から電気抵抗を逐次計算し, 温度-抵抗校正表を用いて確認した。熱処理後, ヒーター電流を切り, 1 時間程度放置して冷却した。その後, 1 時間かけて減圧し, 圧媒体セル内の試料セルから円柱状試料を取り出した。

作製した試料は XRD 測定装置(SmartLab, 株式会社リガク, CuK-L₂, 3 線を使用), エネルギー分散型 X 線分光装置付属走査型電子顕微鏡(SEM-EDX; JSM-6010LA, 株式会社 JEOL)を用いて相同定を行った。また, 試料の格子定数 a の精密化, 及び組成分析は我々の先行研究^{7, 10)}と同様の方法で解析した。また, 試料の真密度をヘリウム置換法により乾式密度計 (AccuPyc1330, Micrometrics)を用いて測定した。試料の熱伝導率 κ はレーザーフラッシュ法による熱伝導率測定装置(TC-7000, アドバンス理工株式会社)を用いて測定した。試料の σ , S はそれぞれ直流四端子法と定常温度差法により熱電特性評価装置(ZEM-1, アドバンス理工株式会社)を用いて測定した。ただし, HPS に関しては, 直径が小さく κ の測定が困難であったので, HPS 試料と SPS 試料の κ_{lat} が同じ値であると仮定し, 第一原理計算から決定した有効ローレンツ数 L_{eff} を用いて $\kappa=L_{eff}\sigma T+\kappa_{lat}$ より評価した。

第一原理計算による S の計算は, Mihalkovič らの提案したクラスターの内部に 10 個の Al を含むモデル(10-phase)¹³⁾を用いて先行研究¹⁰⁾と同様の手法で行った。 S のキャリア密度依存性を, バンド構造がキャリア密度に依存しないとするリジッドバンド近似のもとで計算し, 実験で得られた各試料の S との比較を行った。ここで, キャリア密度は Al1 個あたり 3 個の電子を供給するものとして, クラスターの内部の Al の数に換算して考察した。

3. 結果と考察

熱処理後(as annealed), SPS 後, HPS 後の粉末 XRD パターンを先行研究¹⁰⁾のそれとともに Fig.3 に示した。いずれの試料も第 2 相は確認されず, HPS 後も単相を維持していることが分かる。また, HPS 後の XRD パターンの最強ピークの半値幅は, 熱処理後のそれと比べて 3 倍程度ブロードになっており, HPS によって結晶子に歪みが生じている可能性が示唆される。次に, as annealed 試料, SPS 試料と HPS 試料の SEM-EDX で得られた分析組成と Le Bail 解析によって精密化された格子定数を Table

1に示す. as annealed 試料や SPS 試料よりも HPS 試料のほうが Al-rich で大きな格子定数を示しており, これは HPS によって Ir₁₂ 正 20 面体クラスターにより多くの Al が内包されることで, 格子定数が膨張したものと考えられる. 分析組成に関しても同様に, クラスター内部の Al 数の増加により HPS 試料において as annealed 試料や SPS 試料よりも Al-rich な組成が得られたと考えられる. いずれの試料も仕込み組成が同じであるにもかかわらず HPS が Al-rich となっている理由は明らかではないが, 例えば近似結晶相よりも Al-rich 側の化合物である Al₃Ir が XRD や SEM では検出できない量存在しており, これが HPS によって近似結晶相へ変化したためである等が考えられる.

相対密度は両試料で 100% (SPS 試料:99.7(6)%, HPS 試料:98.7(3)%)に近い値が得られており, 1913 K の高い融点を持つ ¹⁷¹Al-Ir 系近似結晶の高密度焼結体を SPS で 1273 K で作製するためには, 80 MPa 程度の一軸圧力で焼結する必要があることが分かった.

Table 1. Analytical composition of Al and Ir and lattice constant a for as annealed, SPS and HPS sample.

Sample	Al at. %	Ir at. %	$a / \text{\AA}$
as annealed	73.0(5)	27.0(3)	7.6665(3)
SPS	73.2(3)	26.8(3)	7.6619(4)
HPS	73.8(3)	26.2(3)	7.6703(4)

各試料における σ を Fig.4 に示す. σ は両試料ともに金属的な温度依存性を示した. SPS 試料では 350 K で 6100 S cm⁻¹ を示し, 我々が先行研究¹⁰⁾で作製した Al-Ir 系近似結晶における 3700 S cm⁻¹ の 1.6 倍の値である. この差異は, 今回作製した SPS 試料において焼結時の一軸圧力を 80 MPa にしたこと, 100%近い相対密度が得られたことに起因すると考えられる. 一方で, HPS 試料における σ は SPS 試料よりも低い値を示しており, SPS 試料よりも HPS 試料の温度依存性が小さいことが分かる. この結果から, HPS 試料は SPS 試料よりもキャリア密度が低だけでなく, 不純物散乱のような温度依存性のないような散乱機構によって電子の緩和時間が短くなっていることが示唆される. この原因として, HPS 後の XRD で示唆された格子の歪みによって, キャリアが散乱されている可能性がある.

各試料における S の温度依存性を Fig.5 に示した. 両試料ともに S は温度上昇に伴って単調増加する金属的な物性を示した. また, S の最大値は 850 K において SPS

試料で 40 $\mu\text{V K}^{-1}$ を示し, HPS 試料では 60 $\mu\text{V K}^{-1}$ と SPS 試料よりも 1.5 倍大きな値を示し, 各試料における σ の値と大小関係が逆となっていることが分かる. この結果から, HPS により Al 原子の欠損が抑制されて, キャリア (正孔)密度が減少することで $\sigma(S)$ が減少(増大)したと考えられる. 10-phase の電子構造で S を計算すると, 第一殻クラスターの Al 数が 9.5 個と 9.75 個相当のキャリア密度のときに, それぞれ SPS 試料と HPS 試料における S の値を再現できることが分かった.

各試料における κ の温度依存性を Fig.6 に示した. SPS 試料の κ は温度に依らず 6 W m⁻¹ K⁻¹ 程度の値をとっていることが分かる. また, 上述の S の計算値と同じキャリア密度を仮定した L_{eff} の計算値は Fig.7 のように SPS, HPS 試料ともに, Wiedemann-Franz 則のローレンツ数よりも低い値となり, 先行研究⁷⁾と同様の傾向を示した. $\kappa_{\text{lat}} = \kappa - \kappa_{\text{el}}$ により計算した SPS 試料の κ_{lat} は, 全温度域において 1 W m⁻¹ K⁻¹ 程度の低い値を示し, 近似結晶の複雑な結晶構造によってフォノンが効果的に散乱されていることが示唆された. HPS 試料のは, SPS 試料よりも 3 W m⁻¹ K⁻¹ 程度低い値を示している. これは, キャリア (正孔) 密度が減少し κ_{el} が低下したためである.

各試料における zT の温度依存性を Fig.8 に示した通り, 温度上昇に伴い単調増加し zT の最大値は 850 K において, SPS 試料と HPS 試料でそれぞれ 0.07 と 0.14 を示した. HPS によって Al の欠損が抑制され, 従来の 2 倍の性能を得ることができた. しかし, 未だに半導体化には至っておらず, Al の欠損抑制が不十分であると考えられる. 今後, 印加圧力や仕込み組成, 熱処理温度を最適化することで, 更に欠損を抑制した試料を作製し, 半導体化させることが今後の課題である.

4. まとめと結論

本研究では, 半導体化の可能性のあるものの, クラスターの内部の Al の欠損により金属的な物性を示す Al-Ir 系近似結晶に対して, HPS により Al の欠損を抑制した試料を作製し, その熱電物性を明らかにした. HPS によって作製した試料は, 従来の SPS によって作製した試料よりも Al-rich な組成を示し, (SPS: Al_{73.2(3)}Ir_{26.8(3)}, HPS: Al_{73.8(3)}Ir_{26.2(3)}) Al の欠損が抑制されていることが示唆された. また HPS 試料は SPS 試料よりも大きな S を示し, zT は 850 K で 0.14 と SPS 試料の 2 倍に向上させることに成功した. 一般に HPS が原子欠損の抑制に有効である

かは定かではないが、本研究はクラスター状の結晶構造を有する他の熱電材料に対しても有効である可能性がある。

5. 謝辞

本研究は科学研究費補助金(JP16H04489)の支援を受けて実施された。また、本研究で使用した高圧合成装置の利用に際してご助言頂いた、東京大学物性研究所の後藤弘匡氏、東京大学新領域創成科学研究科の飛田一樹氏に、感謝を申し上げます。

6. 参考文献

- 1) K. Kirihara and K. Kimura, *J. Appl. Phys.* **92**, 979 (2002).
- 2) J.T. Okada, T. Hamamatsu, S. Hosoi, T. Nagata, K. Kimura, and K. Kirihara, *J. Appl. Phys.* **101**, 103702 (2007).
- 3) Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J.T. Okada, and K. Kimura, *J. Appl. Phys.* **104**, 073721 (2008).
- 4) Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J.T. Okada, and K. Kimura, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* **224**, 79 (2009).
- 5) Y. Takagiwa, T. Kamimura, J.T. Okada, and K. Kimura, *Mater. Trans.* **55**, 1226 (2014).
- 6) Y. Takagiwa and K. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, (2014).
- 7) K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura, *日本金属学会誌* **82**, 188 (2018).
- 8) J.O. Sofo and G.D. Mahan, *Phys. Rev. B* **49**, 4565 (1994).
- 9) K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura, *J. Phys. Soc. Japan* **84**, 014703 (2015).
- 10) Y. Iwasaki, K. Kitahara, and K. Kimura, *J. Alloys Compd.* **763**, 78 (2018).
- 11) Y. Iwasaki, K. Kitahara, and K. Kimura, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 061601 (2019).
- 12) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 13) M. Mihalkovič and C.L. Henley, *Phys. Rev. B* **88**, 064201 (2013).
- 14) H. Takizawa, K. Miura, M. Ito, T. Suzuki, and T. Endo, *J. Alloys Compd.* **282**, 79 (1999).
- 15) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotni, K. Matsuhira, T. Sakakibara, T. Goto, and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **62**, 11581 (2000).
- 16) K. Kihou, I. Shirotni, Y. Shimaya, C. Sekine, and T. Yagi, *Mater. Res. Bull.* **39**, 317 (2004).
- 17) M. Ode, T. Abe, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, K. Nagashio, C. Kocer, and H. Onodera, *Intermetallics* **16**, 1171 (2008).

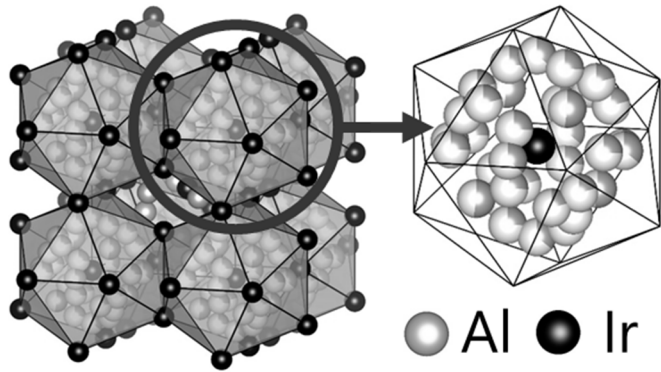


Fig. 1. Crystal structure of Al-Ir quasicrystalline approximant visualized using VESTA 3.

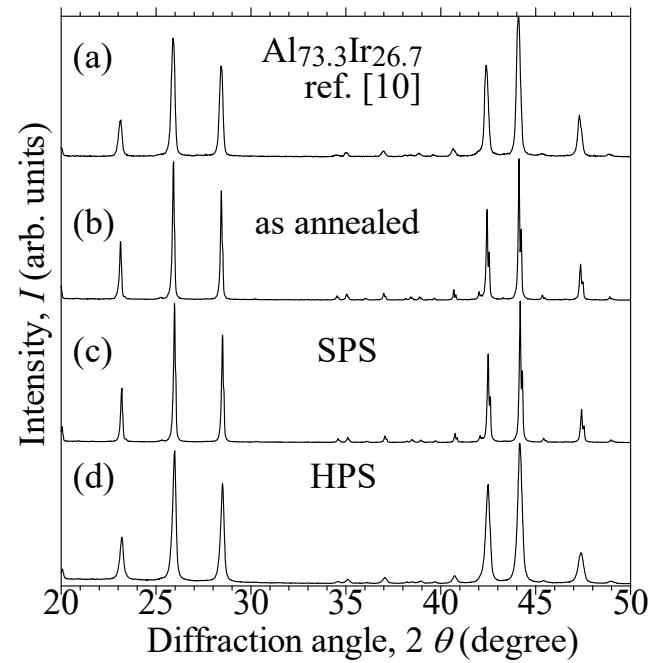


Fig. 3. Powder XRD patterns of (a) $\text{Al}_{73.3}\text{Ir}_{26.7}$ ref. [10] (b) as annealed ingot, (c) SPS and (d) HPS sample.

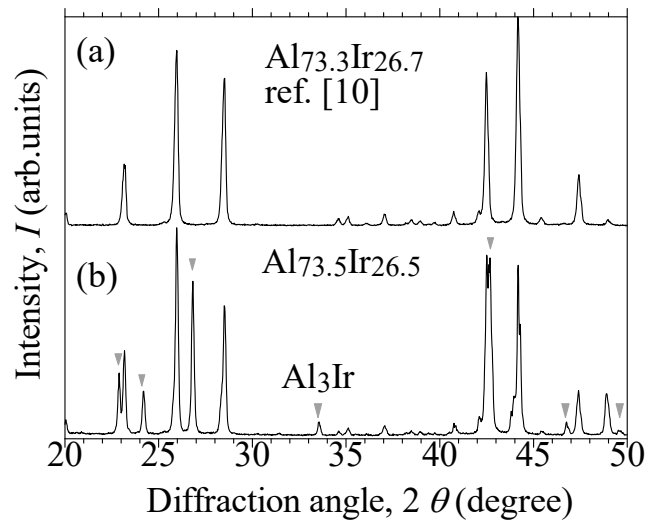


Fig. 2. Powder XRD patterns of (a) $\text{Al}_{73.3}\text{Ir}_{26.7}$ and (b) $\text{Al}_{73.5}\text{Ir}_{26.5}$. Gray arrows stand for the peak of Al_3Ir phase.

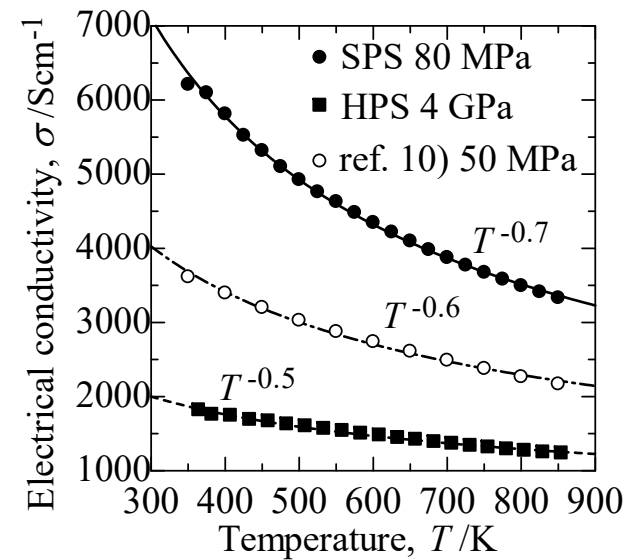


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity σ for SPS (filled circle), HPS (square) sample and the sample of ref. 10) (open circle), respectively.

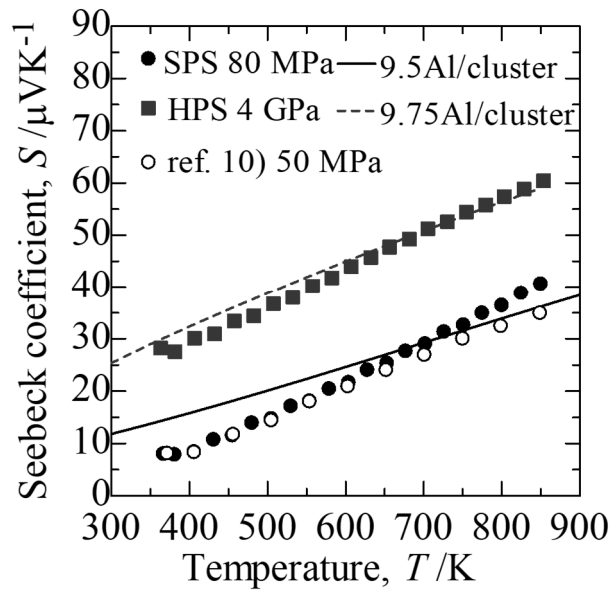


Fig. 5. Temperature dependence of Seebeck coefficient S for SPS (filled circle), HPS (square) sample and the sample of ref. 10), respectively. Calculated S with 9.5 Al per cluster (solid line) and 9.75 Al per cluster (dashed line) are also shown.

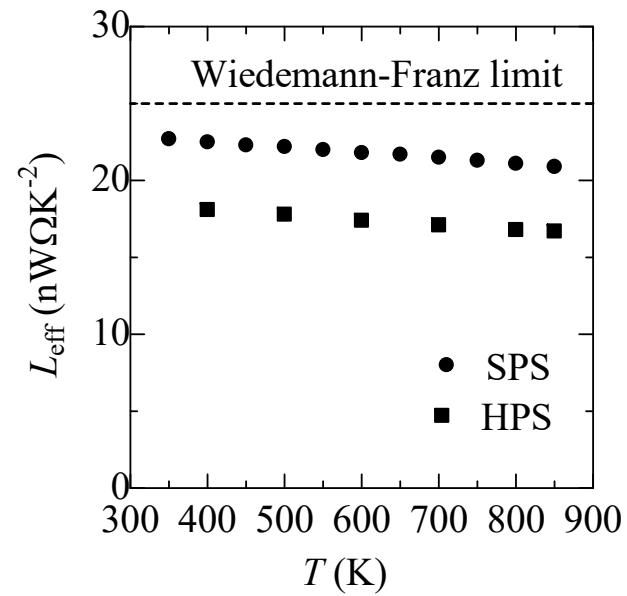


Fig.7. Temperature dependence of effective Lorenz number L_{eff} for SPS (filled circle) and HPS sample (square), respectively.

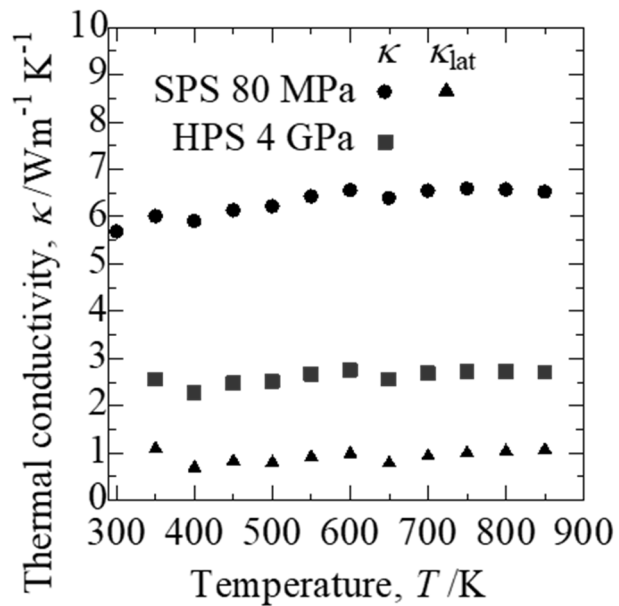


Fig. 6. Temperature dependence of total and lattice thermal conductivity κ and κ_{lat} for SPS (circle) and HPS (square), respectively.

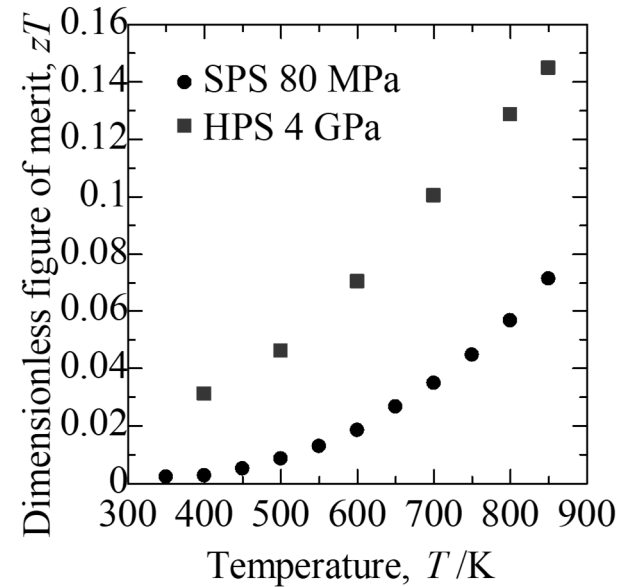


Fig. 8. Temperature dependence of zT for SPS (circle) and HPS (square), respectively.