

AIPdRe 準結晶の熱電特性における Re の Fe 置換効果

木村研究室 46132 濱松健仁

【背景と目的】

正 20 面体 AIPdRe 準結晶は、直径 1nm 以上の大きさを持つ正 20 面体クラスターが骨格構造を形成する（正二十面体クラスター固体）。これらは基本的に金属元素で構成される金属間化合物であるが、同種の結晶相と比べ桁違いに高い電気抵抗率 ρ や、それが負の温度依存性を持つといった半導体的な電気物性を示し、金属と半導体の中間的な物質群として位置付けられている。非金属的な電気物性の起源は、原子構造の高対称性に起因する Fermi レベル近傍の深い擬ギャップ、局所的な化学結合、非周期性に由来する電子局在効果であると考えられている。当研究室のこれまでの研究から、準結晶・近似結晶などの正 20 面体クラスター固体では、クラスターの中心原子の有無による金属結合-共有結合転換、クラスターを形成する Al-遷移金属間の共有結合的な強固な結合の存在が判明している。さらに、準結晶合金における遷移金属濃度の増加に伴い共有結合性が上昇することが判明している。

このような準結晶の持つ特異な構造・電気物性を有効に利用できる材料の一つとして、熱電変換材料が考えられる。熱電変換材料を評価する指標として、無次元熱電性能指数 ZT 、が用いられる（式(1)）。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad \text{———— (1)}$$

式(1)において、 S は Seebeck 係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は温度である。この式からわかるように熱電変換材料の性能は、 S 、 σ が大きく、 κ が小さい物質が有効である。金属は σ が大きい S が小さく、半導体はその逆である。金属と半導体の中間的な電気物性を示す準結晶は、金属より大きな S と半導体よりも大きな σ を持つ可能性があり、また κ が非常に小さいので、高性能の熱電変換材料が期待される。

また、近似結晶は構造が準結晶に近く準結晶の電子構造の推測に用いることができる。AIPdRe 準結晶の近似結晶である α -AlReSi1/1 近似結晶において結合の強さ分布を見積もることで α -AlReSi 近似結晶や AIPdRe 準結晶ではクラスター内結合強度 (V_i) がクラスター間結合強度 (V_o) よりも強いことが示唆された。このことから、図 1 に示すように、AIPdRe 準結晶は共有結合ネットワーク固体、分子固体、金属（自由電子的）の中間に位置すると考えられ、分子固体からの類推により、2 種類の結合強度と有効質量に図のような相関があると考えられる。一方、2 バンドモデルを用いた電気物性解析の結果から、有効質量と無次元性能指数 ZT の組成依存性に相関があることが分かった。先ほど述べた結合強度と有効質量の相関もあわせて考えると、結合強度をコントロールすることで ZT の値を向上させることが出来る可能性が示唆されたことになる。図 1 においては太い矢印向き、つまり分子固体に AIPdRe 準結晶が近づくことで性能が向上すると考えられる。

さらに、構造が同じ α -AlReSi1/1 近似結晶と α -AlMnSi1/1 近似結晶の結合強さ分布を比較することで、遷移金属を周期律表で上に位置する元素で置き換えることで結合が弱くなることが示唆された。これまで AIPdRe 準結晶においては Re を Ru で置換することで最大の性能指数 ZT を得ることに成功したことをうけ、周期律表で Ru の上に位置する Fe で置換することで Ru 置換よりもさらに分子固体に近づくと考えられる。以上から本研究では、Re の Fe 置換を行いさらなる性能向上を目指すと共に、性能向上のメカニズムの解明を目的とする。

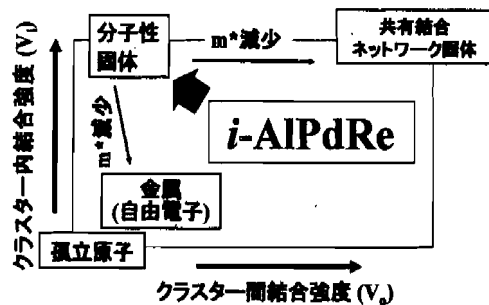


図 1：熱電性能向上の方針。

クラスターに存在する結合を二つに分類している。

【実験方法】

(1) AlPdReFe 準結晶作製と評価

所定の量に秤量した Al(99.99%), Pd(99.9%以上), Re(99.99%), Fe(99.998%) 粉末を Ar 雰囲気中でアーク溶解し母合金を作製した。Ar の圧力は 35mmHg であり最大電流値は 500A、反転回数は 10 回程度とした。その後 Ar 雰囲気の石英管に封入後 24 時間熱処理を Fe 元素の添加の割合に応じて 1223~1193K の温度条件で行った。結晶相の同定は、Cu ターゲットを用い、電圧 40kV、電流 200mA、20 - 80deg の範囲で XRD 測定することで行った。

(2) 電気伝導率、Seebeck 係数、熱伝導率の測定

角柱状に切断した試料で、360K~973K の温度範囲において、 σ は直流四端子法により、S は定常温度差法により測定を行った。 κ は熱拡散率 α 、熱容量 C_p 、密度 ρ の掛け算により算出した。 α と C_p は厚みが 1.5~1mm 程度の板状の試料で、室温~900K の温度範囲において、レーザーフラッシュ法によって測定し ρ は XRD で用いた粉末試料の精密な体積と質量を測定し求めた。

【結果と考察】

クラスター間 Re サイトを Fe が置換することにより V_0 が減少すると、図 1 から分かるように有効質量が増加する。その結果、置換前の AlPdRe 準結晶と比べ σ は減少し、S は増加し、 κ は減少すると予測した。置換前で最も高い熱電性能を出した組成である $Al_{71}Pd_{20}Re_9$ の Re 原子を Fe 原子で置換した試料と Ru 置換をした試料において、仕込み組成から平均原子半径 $\langle r \rangle$ と、XRD の回折パターンから準格子定数 a_R を算出した。図 2 に置換前の $X=0$ を基準として $(\langle r \rangle / a_R)^3$ の増加率を比較した。この値はいかに金属結合に近づいているかを評価する指標であり、値が大きいほどより金属結合的になっていると考えられる。図 2 から Fe 置換の方が Ru 置換するよりより金属結合的 (V_0 が減少) になっていることが分かる。

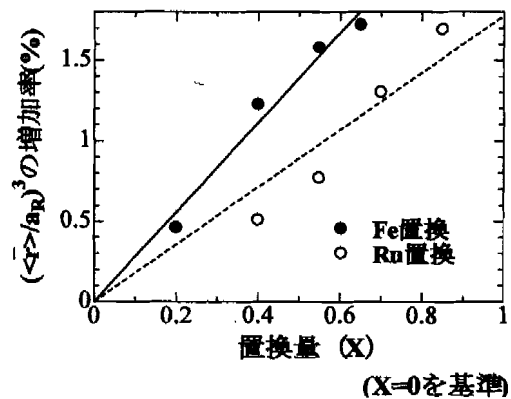


図 2 : $(\langle r \rangle / a_R)^3$ の増加率を Fe 置換と Ru 置換した試料において比較した図。Ru 置換は点線で外挿し Fe 置換は実線で外挿した。

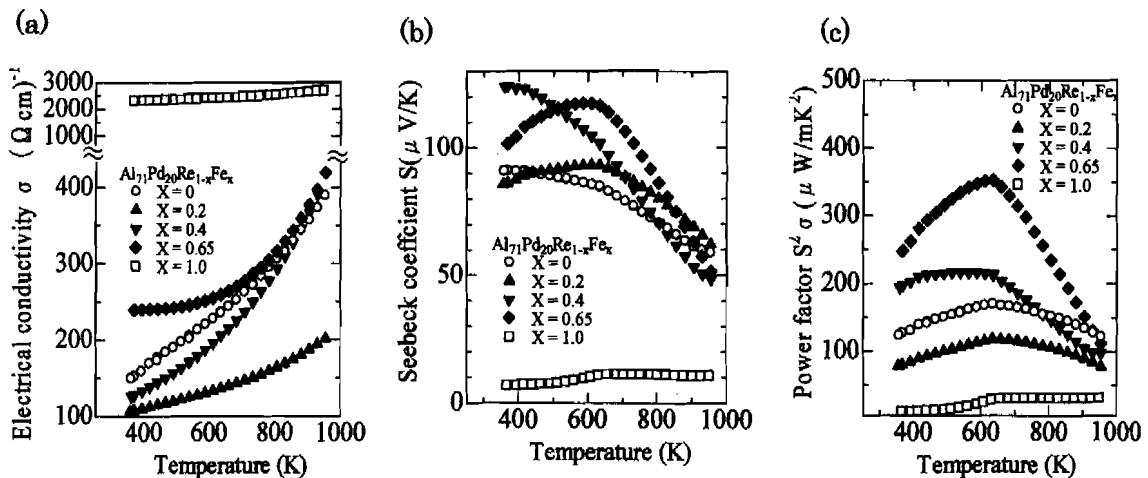


図 3 : $Al_{71}Pd_{20}(Re_{1-x}Fe_x)_9$ の、(a) 電気伝導率、(b) Seebeck 係数、(c) Power factor ($S^2\sigma$)、の温度依存性

$Al_{71}Pd_{20}Re_9$ の Re 原子を Fe 原子で置換した試料の σ 、S、Power factor ($S^2\sigma$) をそれぞれ図 3 の (a), (b), (c) に示す。図 3(c) から $X=0.65$ の Re を Fe で 65% 置換したものの $S^2\sigma$ が最大であり、最大の熱電特性を発揮すると考えられる。この物質の σ は予想に反し Fe 置換前のものよ

り増加した。また、Sについては予測通り増加した。これまでの研究ではSは、 $110 \mu\text{V/K}$ を超えるものはAlPdRe準結晶においては確認されていなかったが今回 $117 \mu\text{V/K}$ を超えるという結果を得た。また、 $X=0.4$ のReをFeで40%置換したものにおいては、 $124 \mu\text{V/K}$ を超える高い値が得られた。この結果は準結晶で報告されているSeebeck係数の中で最も高い値である。また κ の値が過去の研究結果と同様 1 W/mK^2 程度であれば、ZTは0.2を超える可能性があり、実用化の目標であるZT=1.0に近づきAlPdRe準結晶の熱電材料への応用への可能性が増したと言える。また、 $X=1.0$ では準結晶相が得られず、 $S^2\sigma$ が大きく減少した。 $X=0.65$ と1.0の間の組成が興味深い、この間の組成では、アーク溶解する際に試料が割れ、物性測定が可能な大きさを得ることが出来なかった。

一方、同一AlPdRe準結晶において同一の試料においてカットの方法の違いで α と σ の値に差が出るということが分かった。アーク溶解した試料の組織はハース面に垂直方向に伸びており、この方向をAとし、ハース面に平行な方向をBとする。左の図4(a)(b)にはそれぞれ同一のバルク試料においてカット方法の異なる試料の α と σ の温度依存性の図である。図4(a)においてBの α の値はAの1.58~1.68倍あり、図4(b)においてAの σ の値はBの2.23~2.33倍ある。Sの値は組織の方向には依存しない。ZTの関係式において α は分母、 σ は分子に来るのでA方向の試料の方が高いZTの値が得られると考えられる。図3はB方向の試料に対するものなのでA方向では $S^2\sigma$ の値が約2倍になると予想される。

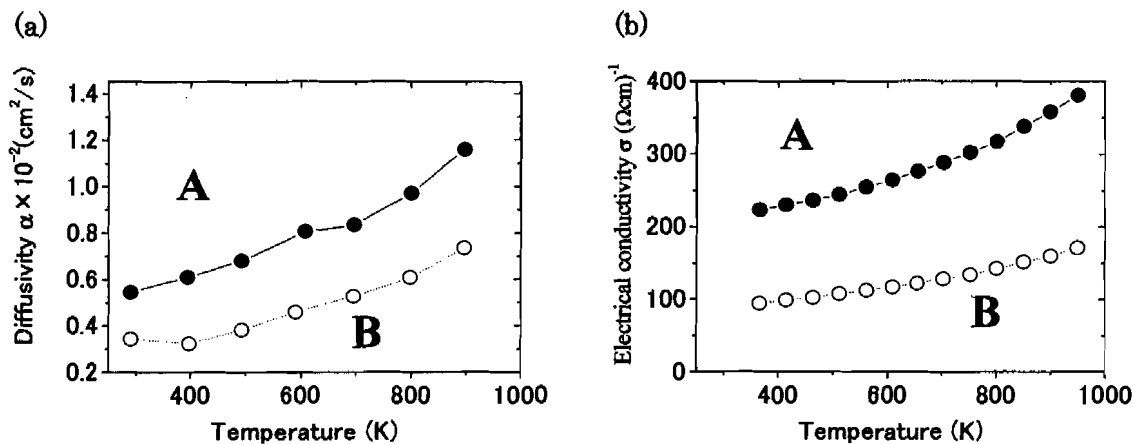


図4: (a)熱拡散率、(b)電気伝導率、の温度依存性

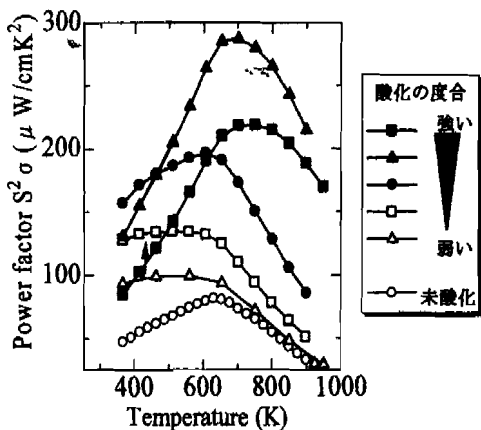


図5: Fe置換したX=0.55試料における $S^2\sigma$ の酸化による影響

また、試料が酸化されると大幅に $S^2\sigma$ が向上する試料があることが分かった。図5に示したようにこの試料において、 $S^2\sigma$ 値が最大で未酸化の試料の持つ値の3.5倍以上になるという結果を得た。このような結果はAlPdRe準結晶においてはこれまで観測されていない。酸化による $S^2\sigma$ の値の向上は置換していない試料にも起こる。また、 $X=0.55$ 以外でFe置換を行った試料は図5の脚注の未酸化に当たる。

【まとめ】

Fe置換をすることでZTの分子にある $S^2\sigma$ の値は置換前に比べて約2倍になった。試料に異方性があることが分かったため、組織が伸びている方向の方が高いZTの値を得ることができると予想される。