

AlPdRe 準結晶の熱電物性の組織及び Al サイト Ga 置換効果

物質系専攻 66114 上村 享彦
指導教員：木村 薫（教授）

キーワード：正 20 面体準結晶、熱電材料、焼結、結合強度

【Introduction】

準結晶とは、並進対称性は持たないが、結晶には許されない 5 回対称等の回転対称性や無理数比の自己相似性といった長距離秩序を有する、結晶ともアモルファス固体とも区別される物質である。準結晶は主に金属元素から構成されるが、Al 系では同じ組成の結晶相、もしくはアモルファス相と比較してもより高い電気抵抗率を持ち、かつ温度と共にキャリア密度が増大し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す。また、準結晶の電気物性は構成元素の種類や組成に非常に敏感であることが知られている。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 準位近傍の擬ギャップ形成や非周期性に由来する電子局在効果により説明されているが、局所的な化学結合も深く関与していると考えられている。準結晶、近似結晶といった正 20 面体クラスターを基本構造に持つ物質の結合性評価により、クラスターの中心原子の有無による金属結合-共有結合転換や Al-遷移金属間の明確な共有結合が明らかにされ、準結晶において、遷移金属の増加に伴う共有結合性の上昇が示唆されている。

一方、このような特異な構造・電気物性を持つ準結晶を有効に利用する方法の一つとして熱電変換材料への応用が考えられている。熱電変換材料を評価する指標として以下の式で表される無次元性能指数 ZT が一般的に用いられている。

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

S : ゼーベック係数 σ : 電気伝導率
 K : 熱伝導率 T : 温度
 S^2 : パワーファクター

(1) 式より熱電変換性能は、ゼーベック係数及び電気伝導率が大きく、熱伝導率が小さい物質が大きい。金属は電気伝導率は大きいぜーベック係数が小さく、半導体はその逆である。そのため金属と半導体との中間的な電気物性を示す準結晶は、金属より大きなゼーベック係数と半導体より大きな電気伝導率を持ち S^2 が大きくなる可能性がある。また準結晶の熱伝導率はその複雑構造によって非常に小さいため、高い性能指数が期待される。

過去に、AlPdRe 準結晶の遷移金属の濃度変化、AlReSi と AlMnSi との結合強度の評価、Re の Ru または Fe 置換及び 2 バンドモデルを用いた電気物性解析が行われている。これらの結果より図 1 のような熱電性能向上の指針を得た。有効質量との相関を考えると、ゼーベック係数は有効質量に比例し、電気伝導率は反比例する。そのためパワーファクターは有効質量に比例し、さらに有効質量と分子性固体との関係を考えると、これを大きくするためにはクラスター間結合を弱めて、その一方でクラスター内結合を強くすることが有効であると考えられる。

準結晶の非金属的な電気物性の起源の一つは、その共有結合性にあると考えられるが、特に遷移金属元素に着目した場合、周期表中で下にある元素の方が共有結合性が強いということが示唆されている。AlReSi と AlMnSi の近似結晶において MEM/Reitvelt 法から得られた電子密度分布を比較すると前者の結合が強いことが分かっている。これらのことから Re の Ru や Fe 置換が有望であるとの指針が得られ、実際、 ZT が向上した。

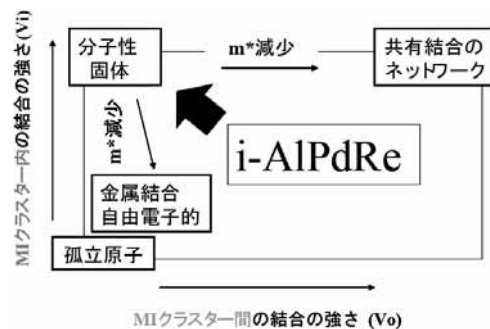


図 1：クラスターの結合強度と有効質量

本研究においては遷移金属ではなく、AlPdRe 準結晶の Al サイトを、周期表において Al の真下にある Ga で置換することを試みた。典型元素では遷移金属元素と逆に周期表で下ほど共有結合性が低下すると考えられる。クラスター間の結合に関与する Al サイトが Ga でもって置換されればクラスター間の結合が弱まり、熱電変換性能が向上する可能性があると考えた。

加えて、本研究では焼結体の作製を試みた。AlPdRe準結晶は非常にポーラスであり脆い組織を持つ。これはAlPdRe準結晶の生成機構が、 $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ が Al_3Pd を吸収して成長する反応によるためである。このため従来の方で作製された試料では、空洞率が大きいものでは40%あり、また異方性を持っており電気伝導率等に大きく影響を及ぼしている。

【Experiment】

(1) 試料作成

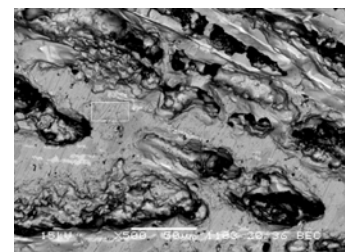
作製した試料組成は仕込み組成 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 及び $\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 周辺でAl,Pd,Reが各々1%まで異なる組成である。これらはAr雰囲気中で最大電流300A程度でアーク溶解を行ってできた合金を、Ar雰囲気中でAlPdReは1223Kで24h、AlGaPdReは1198Kで48hのアニール処理を行って作製した。結晶相の同定には管電圧40kVA、管電流200mA、 2θ が20-80degの範囲を走査することで行った。XRDより準結晶相が確認された後、45 μm まで粉碎して放電プラズマ焼結(SPS)にてペレット状の焼結体を作製した。焼結はアニール処理と同程度の温度で10~15分間4.5kNの圧力をかけながら真空中で行った。また、これらの試料作製の各過程において試料をSEM-EDSで観察及び組成分析を行った。

(2) 電気伝導率・ゼーベック係数測定、熱伝導率測定

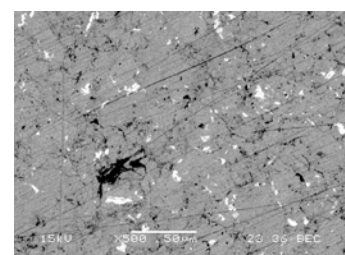
試料はアーク溶解で作製されたボタン状のものの場合、長手方向が底面に対して平行な直方体に切り出した。これを360K-973Kの範囲でHe雰囲気中で、電気伝導率は直流四端子法を、ゼーベック係数は定常温度差法により測定した。焼結体の場合はvan der pauw法でも電気伝導率を測定した。熱伝導率は厚さ1mm程度に試料を切り出す等して、レーザーフラッシュ法にて測定した。

【Results & Discussions】

図2は焼結の前後における組織のSEMの写真であり、焼結により組織が大きく変わっていることがわかる。AlPdRe準結晶はよく焼結され、作製された試料は非常に頑健なものである。かさ密度は粉末より得た真密度と比較し、従来は60%程度であったものが90%~100%まで上昇した。SEMやXRDの結果より、焼結によりごくわずかながら第二相である $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ が増えてしまうが、準結晶相の組成に大きな変化はなく、また第二相は点在しているため、物性に与える影響も少ないものと考えられる。図3(密度はかさ密度にする)に焼結の前後における熱電特性の変化を示す。焼結前の試料には異方性があり、電気伝導率が高い方を(a)、低い方を(b)、そして密度の異なる2種類の焼結体を比較している。焼結前後でゼーベック係数に大きな変化は見られずに、電気伝導率が大幅に向上していることより、焼結は組織のみを改善していることは明らかであり、パワーファクターの大幅の向上に成功した。焼結によるかさ密度の差によってもある程度の電気伝導率の違いが確認できる。従来、AlPdRe準結晶の電気抵抗率の室温での値は約5000~10000 μcm であったが、この焼結体では約2000 μcm と小さい。また、この電気抵抗率の値は過去に報告されているAlPdRe単準結晶の値とほぼ同定度の値であり、報告されていた多結晶AlPdRe準結晶の高い電気抵抗率は組織の影響によるものであると判明した。また熱伝導率については、焼結前試料にお



(a)焼結前(×500)



(b)焼結後(×500)

図2：焼結前後のSEM

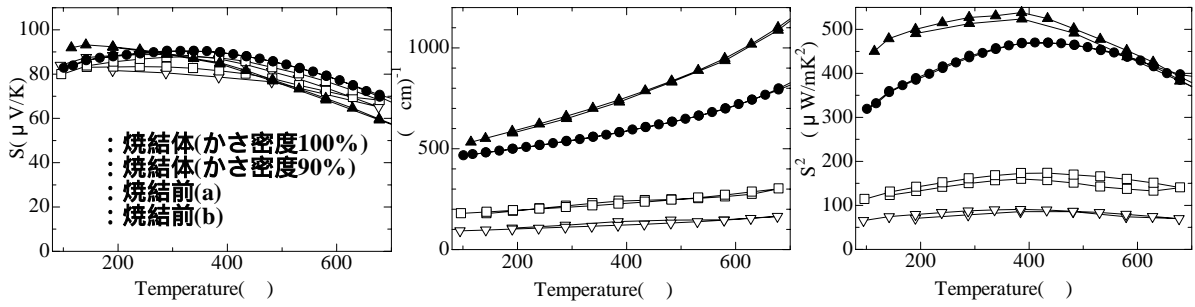


図 3：焼結前後のゼーベック係数 S 、電気伝導率、パワーファクター S^2 の測定結果

いては電気伝導率同様に方向によって 2 倍程度の差がある。焼結体では電気伝導率同様に、焼結前より熱伝導率は高く、そして密度によって値が異なる。ただし電気伝導率に比べて、焼結前後で数倍と言えるほどの差は見られないため、結果として性能指数 ZT は焼結体の方が大きくなる。測定結果では真密度の 80% ~ 90% の密度の焼結体において熱伝導率が適度に低く、最も高い ZT を示した。

AlPdRe 準結晶はある程度の組成幅を持ち、わずかな組成の差で大きく熱電物性は変わる。そのうち最も高い熱電性能が確認された組成は $Al_{71}Pd_{20}Re_9$ であるが、Ga 置換を行った試料の場合では最も高いゼーベック係数が得られた組成は $Al_{66}Ga_4Pd_{21}Re_9$ であり、その値は置換前の最も高い値である $Al_{71}Pd_{20}Re_9$ の値とほぼ変わらなかった。この組成は置換前と遷移金属濃度が異なっている。EDS 分析の結果より Ga は最大で 4% 程度までしか Al サイトを置換しない。また、AlPdRe 準結晶のゼーベック係数と平均価電子数 e/a との間には相関があることがわかっているが、Ga 置換を行った場合においてもほぼ同様の傾向を示した。図 4 では、熱電性能の最も高い上述の組成において、共に真密度と同程度の密度を持つ AlPdRe、AlGaPdRe 焼結体のパワーファクター S^2 、熱伝導率、性能指数 ZT の比較をしている。当初予想したようなゼーベック係数の向上は起きなかったが、電気伝導率が向上したためパワーファクターは増大している。一方で熱伝導率は減少している。 $\kappa_{total} = \kappa_{electron} + \kappa_{phonon}$ を用いて、ウィーデマン・フランツ則より得られる電子熱伝導率を差し引いて格子熱伝導率を求めることができるが、電気伝導率が上がったのに対して熱伝導率が下がっているという結果は、格子熱伝導率が減少していることを意味している。結果として性能指数 ZT の向上に成功した。

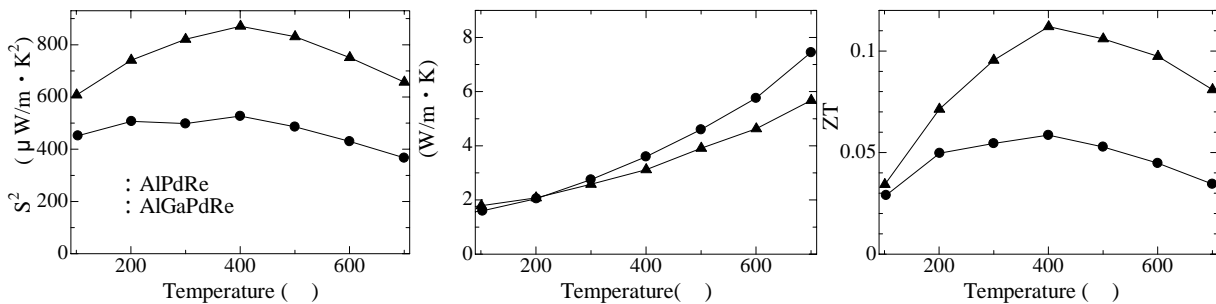


図 4：AlPdRe 準結晶と AlGaPdRe 準結晶のパワーファクター S^2 、熱伝導率、性能指数 ZT の比較

【学会発表】

日本物理学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会「AlPdRe 準結晶焼結体の熱電物性の焼結体化による組織変化及び Al サイトの Ga 置換効果」