

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

AlPdRe 準結晶の熱電物性の組織及び Al サイト Ga 置換効果

2008 年 1 月 29 日提出
指導教員：木村 薫



66114：上村 享彦

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 本研究の目的及び論文の構成	2
第2章 準結晶・近似結晶の原子構造	4
2.1 正 20 面体準結晶・近似結晶の原子構造	4
2.1.1 高次元射影法による 3 次元準周期構造の記述	4
2.1.2 近似結晶	7
2.1.3 現実の準結晶・近似結晶の構造	7
2.2 正 20 面体準結晶の安定性	10
2.3 正 20 面体準結晶の電子構造	11
第3章 熱電変換	13
3.1 ゼーベック効果	13
3.2 ペルチェ効果、トムソン効果	15
3.3 熱電材料の評価方法	16
3.4 熱電材料の応用と開発	17
第4章 本研究の方針	20
4.1 クラスタにある二つの結合	20
4.2 結合強度と有効質量の相関	22
4.3 結合強度のコントロールによる性能指数 ZT の向上(WBRHC)	24
4.4 準結晶の結合性評価	25
4.5 結合強度のコントロールについて	26
4.6 本研究の目的	28
第5章 試料作製と測定方法について	30
5.1 試料作製	30
5.1.1 準結晶相の作製	30
5.1.2 焼結体の作製	31
5.2 相同定、組成分析	32
5.2.1 粉末 X 線回折(XRD)	32
5.2.2 SEM・EDS	33
5.3 物性測定	34
5.3.1 ゼーベック係数	34
5.3.2 電気伝導率	36

5.3.3 熱伝導率	38
第6章 焼結体の評価	43
6.1 AlPdRe 準結晶の組織	43
6.2 放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering : SPS)体の作製	46
6.2.1 SEM,XRD	46
6.2.2 電気物性	48
6.2.3 熱伝導率	49
6.2.4 性能指数 ZT	51
6.2.5 焼結体の問題点	52
第7章 Al サイトの Ga 置換効果	54
7.1 $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 準結晶の作製結果	54
7.2 AlGaPdRe 準結晶の e/a とゼーベック係数の関係	56
7.3 Ga 置換による ZT の変化	62
第8章 総括と展望	66
8.1 焼結体の評価	66
8.2 AlPdRe 準結晶の Al サイト Ga 置換効果	66
謝辞	67
参考文献	68

第1章 序論

1.1 緒言

1984年にShechtmanらにより、並進対称性とは矛盾する5回回転軸を持つ構造の合金が急冷Al-Mn合金において発見された[1]。図1.1にその電子回折図を示す。この相は、6本の5回軸、10本の3回軸、15本の2回軸を有しており、これが正20面体と同じ対称性を持つことから、正20面体相(icosahedral phase, I相)と名付けられた。さらにLevineとSteinhardtは、このI相に対して、結晶ともアモルファス固体とも区別される新しい構造秩序として、「準結晶(quasicrystal)」という概念を生み出した[2]。その後、正20面体相のみならず、正8角形相[3]、正10角形相[4]、正12角形相[5]といった準結晶が次々に発見されてきた。これらの準結晶相はこれ以前にも見つけられることはあったが、結晶構造が不明として、未知相として判断されていた。多くの準結晶相が発見されるようになったのは、準結晶相という構造が定義され、また電子顕微鏡の進歩により、その原子配列が直接視認できるようになったことによるところが大きい。

ここで、この準結晶という物質の定義は、

「 δ 関数で表される逆格子点を有し、その逆格子点の分布を記述する基本ベクトルが次元数よりも多く、結晶には許されない回転対称性を持つ物質」

として与えられており、逆格子点を持つことからアモルファス固体とは異なり、結晶学的に許されない回転対称性を有することから一般的な結晶や非整合結晶とも異なる。このような準結晶は、発見当初、熱力学的に準安定なため液体急冷法などによって作製されてきたが、SainfortらによりAlLiCu系準結晶において熱力学的安定相が発見された[6]のを初めとして、Al-遷移金属系の3元系合金で熱力学的に安定な良質準結晶相が多く発見され[7,8,9]、それと同時に物性測定も盛んにおこなわれるようになった。その結果、AlLiCu合金やAlCuFe合金といった安定相において、高い電気抵抗率やそれが負の温度依存性を持つといった伝導現象が明らかにされた[10,11]。また、この電気物性は構造元素の種類や組成に非常に敏感であることや、遷移金属が入った準結晶の方が電気抵抗率は高く、より重い遷移金属を含むとより高抵抗率を示す傾向があることが明らかとなった。準結晶の非金属的な電気物性の起源は、分光測定や近似結晶に対するバンド計算、そして詳細な電気物性測定などにより次第に解明されてきており、現在も研究が行われている。今までのところ以下の二つ主な起源であると解釈されている。まず、正20面体相の回折ピークから求めた擬ブリルアンゾーンは対称性が高く、Fermi球との相互作用によって系の安定化に大きく寄与し、Fermiレベル付近に状態密度の擬ギャップを形成する。即ち、有効キャリア数が少ないことにある。もう一つは、準結晶中の電子は原子構造の準周期性に由来してブロッホ状態ではなく局在状態にあり、移動度が小さいことである。このように、準結晶はその構造に起因した興味深い現象を示すことから、様々な分野を研究の舞台としているとともに新しい準結晶相の探索、原子構造の解明、単準結晶の作製などの研究も多く行われている。

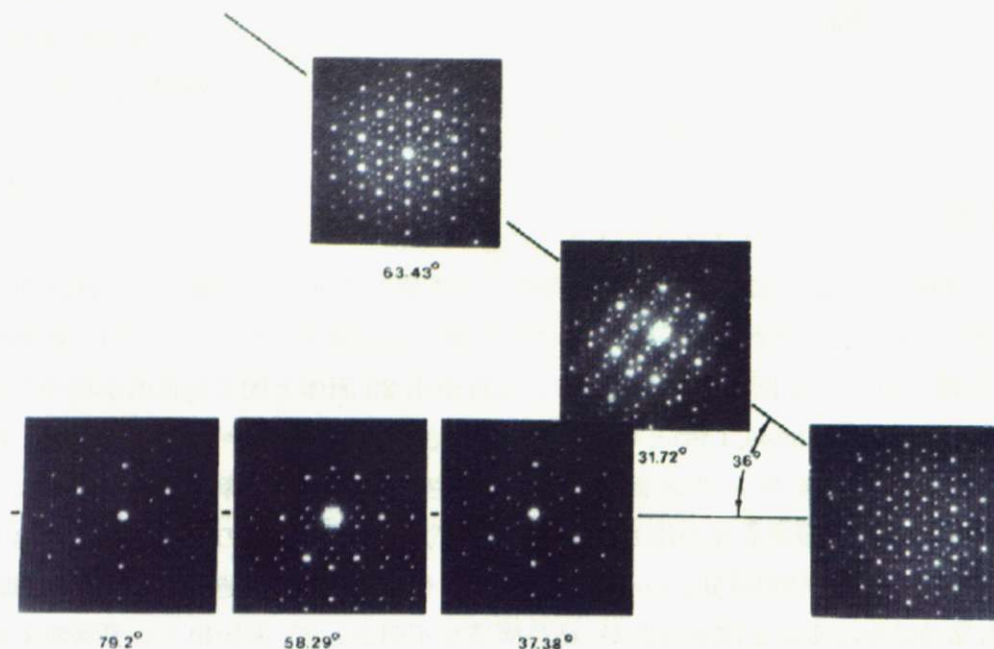


図 1.1 : Al-Mn 合金の電子線回折図[1]

1.2 本研究の目的及び論文の構成

準結晶は、準周期構造に起因して、類似組成の結晶合金やアモルファス合金と比べ桁違いに高い電気抵抗率や、それが負の温度依存性を持つといった非金属的(半導体的)な電気物性を示すことから、金属と半導体の中間的な物質として位置付けられている。このような得意な電気物性を用いて、従来材料には無い機能を示す新規材料が創製できる可能性があると考えられる。本研究では、準結晶の特異な電気物性を利用した応用として、熱電材料に着目した。熱電発電は、エネルギー問題や環境問題を解決する発電方法として近年注目されてきた。熱電材料は、熱伝導率が小さく、ゼーベック係数、電気伝導率が大きい物質が望ましいため、金属及び一般的な半導体では発電性能は低い。だが上述したような金属と半導体の中間的な電気物性を示す準結晶では、ゼーベック係数と電気伝導率が共に大きくなる可能性を持ち、熱伝導率は準結晶が複雑構造個体であるがゆえに非常に小さいため、高い熱電性能を示すと考えられる。熱電材料としての応用を考える上で、電気物性の制御法を確立することは重要であるが、準結晶の電気物性は構造元素や組成に非常に敏感であるという特徴を持ち、その伝道機構は未だ完全には理解されていないというのが現状である。

本研究に先立ち、熱電材料への応用へ向けて、これまで準結晶の中で最も半導体的な物性を示す AlPdRe 系準結晶の研究がなされてきた。AlPdRe 準結晶は、図 1.2 に示すように Al 系準結晶のうちで特に高抵抗であり、負の温度依存性が高い。1/1 近似結晶の構造解析から AlPdRe 準結晶において結合を 2 つに分類し、遷移金属の量の変化や Re の Ru で置換することで得られる電気物性の挙動を 2 バンドモデルを用いて解析が行われた。その結果、結合強度をコントロールする

ことで熱電性能が向上する可能性が示唆された。そして Fe で Re を置換することによって結合強度を変化させ、熱電性能が向上することが確認されている。本研究では遷移元素ではなく、典型元素である Al を周期律表でその下にある Ga で置換を行い、熱電性能の変化について確認した。

本論文は以下のように構成されている。本章は以上であり、準結晶と近似結晶についての説明を第 2 章、熱電変換材料についての概説を第 3 章、第 4 章で本研究の方針について説明を行う。第 5 章では試料作製及び測定方法について、第 6 章では AlPdRe 準結晶焼結体の評価、第 7 章では Ga 置換をした準結晶の評価を述べる。

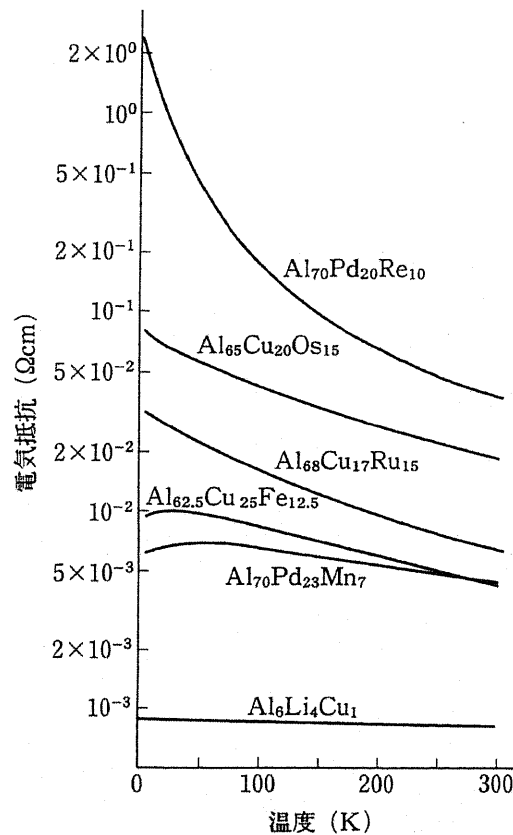


図 1.2 : Al 系準結晶の電気抵抗率

第2章 準結晶・近似結晶の原子構造

2.1 正 20 面体準結晶・近似結晶の原子構造

2.1.1 高次元射影法による 3 次元準周期構造の記述

正 20 面体対称性を持つ準周期構造は、高次元射影法[13]を用いて記述することができる。まず、この高次元射影法について簡単に捉えるために、2 次元結晶格子から 1 次元準周期構造を得る手法について述べる。図 2.1 に示すように、2 次元正方格子の中に、原点を中心に $\theta = \tan^{-1}(1/\tau)$ 回転させた異なる座標系を考える。ここで τ は $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ で黄金比である。次に、物理空間の軸と平行にある幅を持った帯を設け、この領域内の格子点を物理空間上に射影する。直行補空間の中の射影領域は Aromatic Surface と呼ばれ、ここでの場合は、帯の幅がそれに相当する。射影の結果、物理空間の勾配は無理数 τ であるため、物理空間上に射影された原子列は周期性を持たず、長い線分 L と短い線分 S の 2 種類の単位胞が現れる。この L と S の配列はフィボナッチ数列となっており、ランダムな構造でもない。このように周期性は無いが、ある種の秩序に従った準周期構造を高次元射影法により記述できる。ここで、もう少し数学的に解いていくと、2 次元結晶格子の基本周期ベクトルを h_1, h_2 とし、1 次元空間の正規直行ベクトルを e_1, e_2 とすると、

$$h_i = \sum_j M_{ij} e_j \quad (i, j = 1, 2)$$

$$M = a_{2D} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

の関係にある。ここで、 a_{2D} は 2 次元格子の格子定数で、 $\theta = \tan^{-1}(1/\tau)$ のときフィボナッチ数列が得られる。1 次元物理空間を張った軸方向の成分 $\tau_{||}$ は、2 次元格子における格子点の位置を $h = n_1 h_1 + n_2 h_2$ とすると、 $r_{||} = (n_1 \cos \theta + n_2 \sin \theta) e_1$ で表され、これが物理空間での原子位置となる。また、帯内に入った 2 次元格子の格子点を全て直行補空間に射影すると、この空間の帯が全て埋まる。帯の幅は $a_{2D}(\cos \theta + \sin \theta)$ である。

では、この手法を用いた 3 次元正 20 面体準結晶の記述について述べていく。図 2.2 に示すように正 20 面体は中心から頂点に向かう 6 つの基本ベクトルを持つことから、正 20 面体準結晶の格子点も 6 本の独立した格子ベクトルによって記述され、6 次元中の周期構造であると考えられる。この 6 次元空間の正規直行基底ベクトルを $e_i (i=1, 2, \dots, 6)$ (このとき e_1, e_2, e_3 が物理空間を張り、 e_4, e_5, e_6 が直行補空間を張る) とした立方格子において、3 次元空間にある閉曲面を考え、この領域内に入る格子点を 3 次元物理空間に射影するとする。6 次元格子 e_i と 3 次元空間の基本周期ベクトル $h_i (i=1, 2, \dots, 6)$ の関係は、

$$h_i = \sum_j M_{ij} e_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6)$$

$$M = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(\tau^2 + 1)}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 \\ \tau & 0 & 1 & 1 & 0 & -\tau \\ 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 & 0 \\ -1 & \tau & 0 & \tau & 1 & 0 \\ -\tau & 0 & 1 & -1 & 0 & -\tau \\ 0 & -1 & \tau & 0 & \tau & 1 \end{bmatrix}$$

と表される。ここで、 a_{6D} は 6 次元格子の格子定数である。6 次元格子における格子点の位置を $\mathbf{h} = \sum_i n_i \mathbf{h}_i$ とし、3 次元において物理空間を張った軸方向の成分と直行補空間に張った軸方向の成分とをそれぞれ、 $p_{//i}$, $p_{\perp i}$ とすると、3 次元物理空間 ($r_{//}$) と直行補空間の原子位置 (r_{\perp}) はそれぞれ $r_{//} = \sum_i n_i p_{//i}$, $r_{\perp} = \sum_i n_i p_{\perp i}$ ($i=1, 2, \dots, 6$) と記述される。ここで $p_{//i}$ と $p_{\perp i}$ はそれぞれ 3 次元の物理空間と直行補空間において図 2.3 に示すように、正 20 面体の頂点を向いている。Atomic Surface を図 2.4 に示すような菱形 30 面体とすることで、正 20 面体の準結晶の骨格構造であると考えられている 3 次元ペンローズ格子が求められ、そこから電子線回折パターンを計算すると、現実の正 20 面体準結晶のものとよく類似していることが確認されている[13]。また、この 3 次元ペンローズ格子は図 2.5 に示すような 2 種類の菱面体が構成単位となっている。この菱面体の一辺の長さ a_R は準格子定数と呼ばれ、基本格子の大きさの指標として用いられる。 a_R は 6 次元の格子定数 a_{6D} と、

$$a_R = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}}$$

という関係にある。

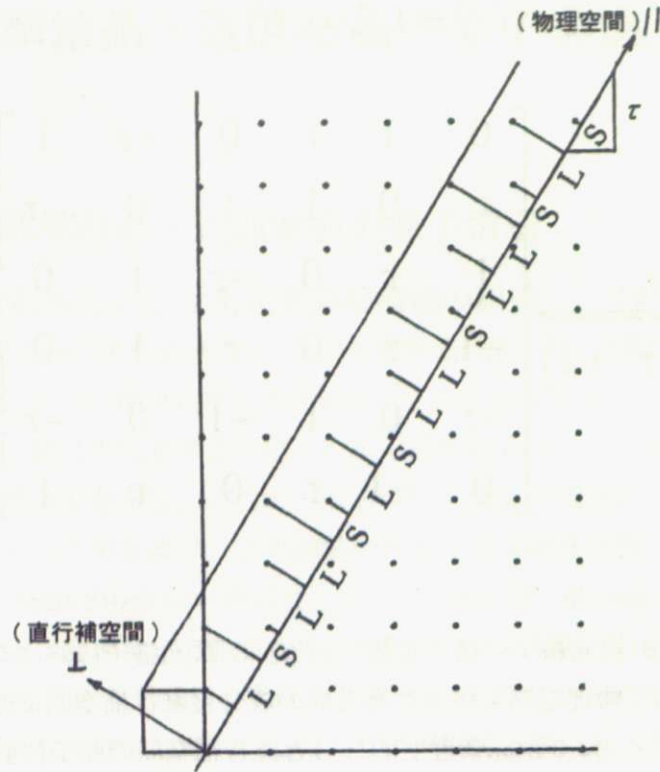


図 2.1 : 2次元正方格子からの射影による1次元準周期の形成。このとき物理空間上の配列LSLLSL...はフィボナッチ数列となる。

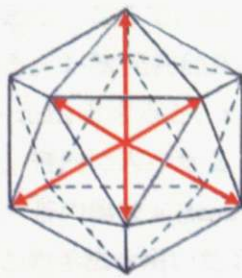


図 2.2 : 正20面体の中心から頂点への6本の基本ベクトル

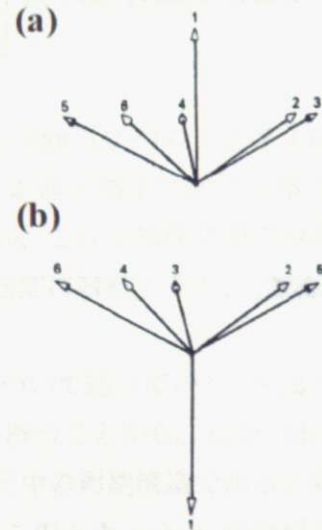


図 2.3 : 6次元立方格子の基本ベクトルの(a)3次元物理空間への射影と(b)3次元直行補空間への射影

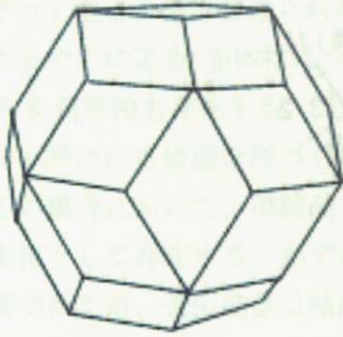


図 2.4: 6次元立方格子から3次元ペンローズ格子を射影するときの Atomic Surface(菱形 30 面体)

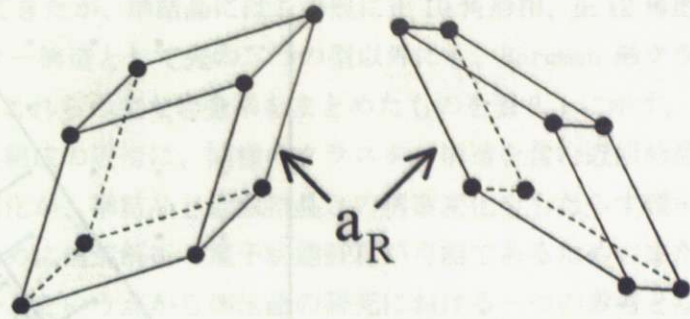


図 2.5: 3次元ペンローズ格子の構成単位である Prolate と Oblate

2.1.2 近似結晶

高次元射影法において、図 2.1 に示したように、帯の傾きを無理数 τ として射影することで準周期構造が得られることを述べたが、この傾き τ を有理数で近似したときには、射影された配列は周期性を持つ(図 2.6)。6次元から3次元へ的高次元射影法においても同様に周期構造が得られ、このようにして得られた周期構造をもつ結晶は近似結晶と称されている。無理数 τ の近似値 q/p として $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$ が得られ、これらはそれぞれ q/p 近似結晶 ($q/p=1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$) と呼ばれる。

2.1.3 現実の準結晶・近似結晶の構造

正 20 面体準結晶は回折パターンの違いから 2 種類の型が存在すると考えられている。その一つが Mackay 正 20 面体クラスター(MI クラスター: 図 2.7(a))を構造単位としたものである。MI クラスターは AlMnSi 正 20 面体相の組成域近傍で生成される $\alpha\text{-AlMnSi}$ 結晶中に存在すると知られており、これが正 20 面体準結晶の基本構造であると考えられている[14]。もう一つの基本構造として考えられているのが菱形 30 面体クラスター(RT クラスター: 図 2.7(b))で、 AlMgZn 正 20 面体相の組成域近傍で生成される Flank-Kasper 相(FK 相)と呼ばれる結晶相中に存在し、これが正 20 面体準結晶を構成すると考えられている[15]。図 2.8 に示すように、MI クラスターの構造は第 1 殻に 12 原子正 20 面体クラスターを形成しており、中心とその 12 原子の延長線上に 12 個の原子が配置し、この第 2 殻の 12 原子の間に 30 個の原子が配位した計 54 個の原子から構成されている[16]。一方、RT クラスターは中心原子が存在する 13 原子正 20 面体クラスターの外側に、第一殻の各面(正 3 角形)の中心に 20 個の原子が配位した正 12 面体クラスターと、この正 12 面体の各面(正 5 角形)の中心に 12 個の原子が配位した正 20 面体クラスターが第 2 殻となっており、計 45 個の原子で構成されている。準結晶構造はこのような原子クラスターが 3 次元ペンローズ格子中に配位し、その隙間を原子で修飾したような構造であると考えられた。また、これらの MI 型と

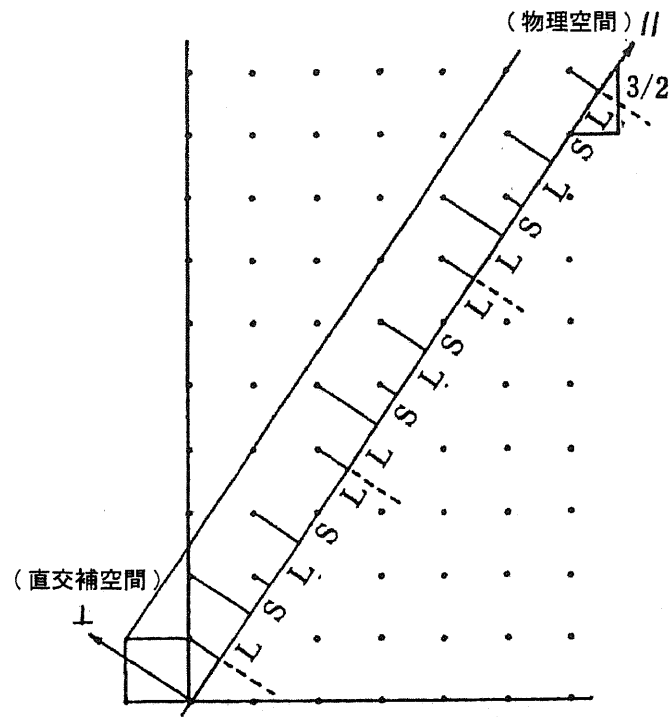


図 2.6 : 2次元正方格子からの射影による1次元近似結晶の形成(3/2近似結晶の例)。このとき物理空間上の配列はLSLSLという長さの単位胞を持った周期配列となる。

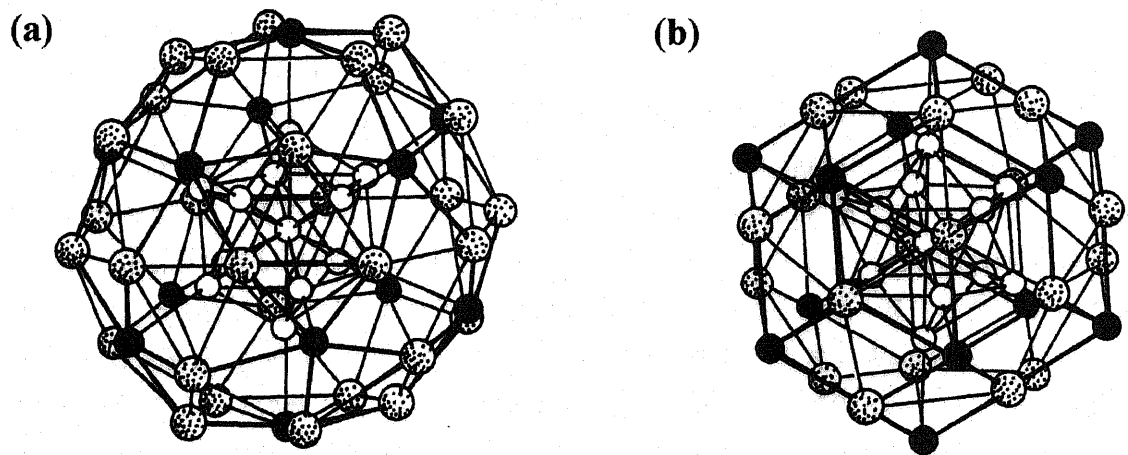


図 2.7 : 準結晶を構成すると考えられている(a)MI クラスタと(b)RT クラスタ

RT 型の準結晶は高次元射影法における 6 次元格子が単純立方格子と面心立方格子を用いた場合でそれぞれ P 型と F 型に分けられる。

ここまで主に正 20 面体相について述べてきたが、準結晶にはこの他に正 10 角形相、正 12 角形相、正 8 角形相も存在する。またクラスター構造として先の二つの型以外にも、Bergman 形クラスターと呼ばれる構造を持つものもある。これらの主な合金系をまとめたものを表 2.1 に示す。

多くの場合において、準結晶が生成する組成の近傍に、同様のクラスター構造を含む近似結晶が安定相として存在する。わずかな組成変化が、準結晶と近似結晶との構造変化をもたらす理由是不明であるが、近似結晶は結晶であるために構造解析・電子状態計算が可能であるため、また準結晶と同様のクラスター構造を持っているという点から準結晶の研究における一つの参考となっている。

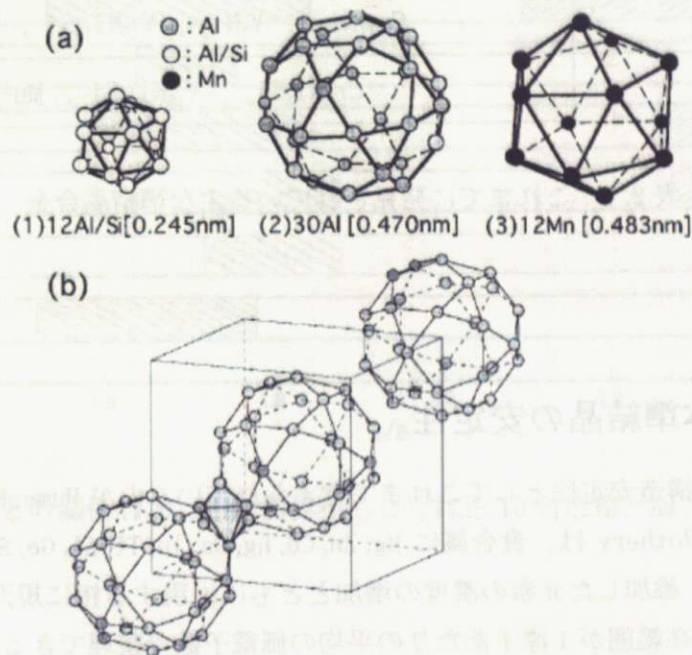


図 2.8 : Mackay 型クラスターを持つ α -AlMnSi 近似結晶の原子構造。格子定数 12.6 \AA の体心立方構造となっている[16]。

準結晶の種類		合金系
正 20 面 体相	RT 型(P 型)	$\text{Al}_5\text{Li}_3\text{Cu}$, $\text{Ga}_{10}\text{Mg}_{18}\text{Zn}_{21}$, $\text{Mg}_{45}\text{Pd}_{14}\text{Al}_{41}$, $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Au}$, $\text{Al}_{50}\text{Mg}_{35}$ Ag_{15} , $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$, $\text{Al}_6\text{Mg}_4\text{Cu}$
	RT 型(F 型)	Mg-Zn-Re ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$)
	MI 型(P 型)	$\text{Al}_{72}\text{Mn}_{20}\text{Si}_8$, $\text{Al}_{84}\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{72}\text{V}_{20}\text{Si}_8$, $\text{Al}_{8.8}\text{Fe}_{3.7}\text{Ce}$, $\text{Al}_{40}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{25}$, $\text{Pd}_{60}\text{U}_{20}\text{Si}_{20}$
	MI 型(F 型)	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Os}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$
	その他	$\text{Ti}_{56}\text{Ni}_{28}\text{Si}_{16}$, $\text{Ti}_{56}\text{Ni}_{13}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{16}$, $\text{V}_{41}\text{Ni}_{36}\text{Si}_{15}$, Cd-Yb , Cd-Ca ,
正 10 角形相		Al_4Mn , Al-Tm ($\text{TM}:\text{Fe}, \text{Pd}, \text{Os}$) , Al-Cr-Si , $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$, $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}\text{TM}_{10}$ ($\text{TM}:\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$)
正 12 角形相		$\text{Cr}_{71}\text{Ni}_{29}$, V_3Ni_2 , $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$, Ta-Te
正 8 角形相		$\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$, $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$, Mn-Si

表 2.1 : これまでに発見されている主な準結晶合金

2.2 正 20 面体準結晶の安定性

正 20 面体準結晶の構造安定性としてこれまで考えられているのが Hume-Rothery 機構と呼ばれるものである。Hume-Rothery は、貴金属に Mg, Zn, Cd, hg, Ga, In, Tl, Al, Ge, Sn, Pb 多価金属を添加した合金系において、添加した元素の濃度の増加とともに出現する相に規則性があることを発見し、これら安定相の存在範囲が 1 原子あたりの平均の価電子数で整理できることを見出した[17]。この規則に従う金属間化合物は Hume-Rothery 電子化合物と呼ばれ、主に貴金属と sp 価電子元素との合金系で多くみられる。これらの電子化合物は Mott と Jones により、Fermi 波数を k_F 、ブリルアンゾーンの大きさを K_p とすると $2k_F=K_p$ を満たすように、すなわち Fermi 球とブリルアンゾーンが接触するような e/a のときに安定化することが指摘され[18]、このことは、実空間において、イオン間の静電相互作用を表す 2 体ポテンシャルが、格子と同位相の漸近的 Friedel 振動によって余分な安定化エネルギーを生じることに対応する。このようにして系が安定化する機構を Hume-Rothery 機構と呼んでいる。

Al 系正 20 面体準結晶においては、MI 型と RT 型とでそれぞれ e/a が約 1.75 と約 2.1 で $2k_F=K_p$ を満たし、安定化することが Tsai らによって見出され[19]、Hume-Rothery 機構によって安定化していると考えられている(図 2.9)。正 20 面体準結晶では(211111), (221001)と指数付けされる強いブラッグ反射があり、さらにそれより少し大きな波数のところに(222100), (31111)/(222110)という反射がある。これらの逆格子ベクトルから得られる擬ブリルアンゾーンは正 20 面体対称性

という高対称性(より球に近い)のため、この擬ブリルアンゾーンが Fermi 球と接触するときにより大きな安定化エネルギーを生じることが期待される。実際に、準結晶では e/a から算出された Fermi 波数 k_F は、MI 型では (211111), (221001) の領域に、RT 型では (222100), (311111)/(222110) の領域にあり、Fermi 球がブリルアンゾーンに接触していると考えられる。このことから、準結晶は、Hume-Rothery 機構によって安定化されていると考えられている。

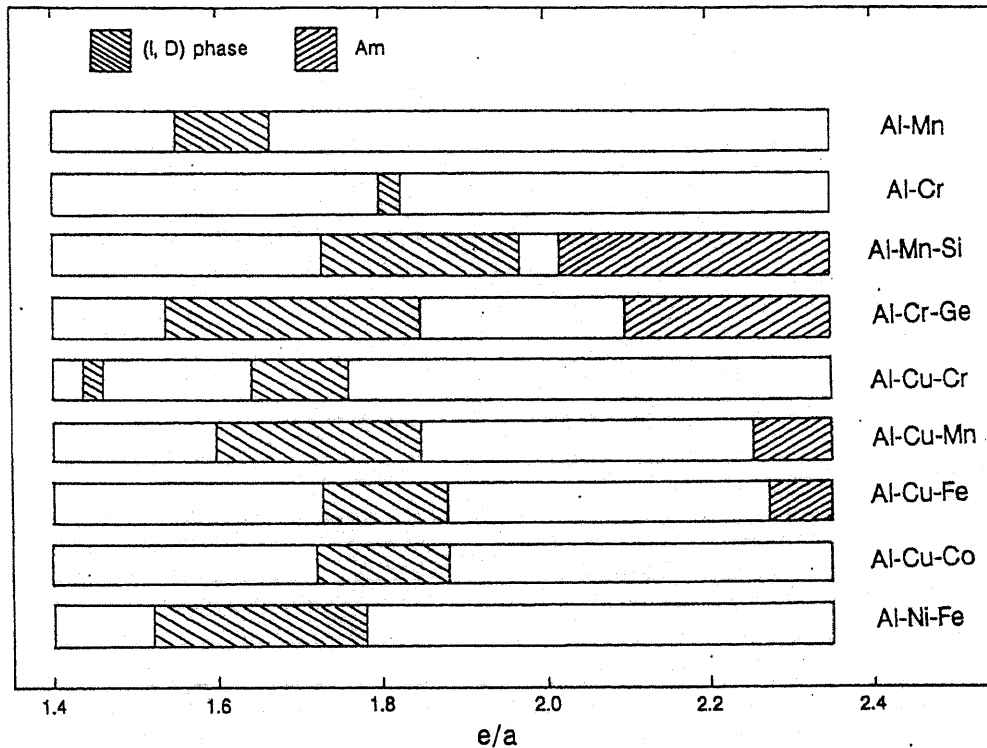


図 2.9 : 準結晶と e/a との関係 (I, D: 正 20 面体相もしくは正 10 角形相、Am: アモルファス相)

2.3 正 20 面体準結晶の電子構造

準結晶の 3 次元ペンローズ格子モデルを用いた電子状態計算は、その系が大きすぎるために未だに非常に難しい。そこで、正 20 面体対称性を持つクラスターが周期配列した近似結晶に対するバンド計算が、これまでに AlMnSi [20], AlCuLi [21], AlCuFe [22] などに対して行われており、そこから準結晶の電子構造を推測することが行われている。これらの結果に共通した特徴として、図 1.11 の Fujiwara によって計算された α -AlMnSi 1/1 近似結晶のバンド計算結果に示されるように、Fermi 準位近傍に幅が数百 meV の擬ギャップと呼ばれる状態密度の落ち込みが見られること、幅が数十 meV 以下のスパイク上のピークから状態密度が構成されていることである。この擬ギャップは前節で述べた Hume-Rothery 安定化機構によるエネルギーの低下をバンド計算によっても描写されていることを意味する。また、これらのバンド計算により Al の s, p 電子と遷移金属の d 電子との軌道混成が起きていることも明らかにされている。実験的には、正 20 面体準結晶の X 線

光電子分光により、価電子帯のスペクトルが Fermi 近傍で落ち込むことが見出されており [23, 24]、これは擬ギャップ構造を反映したものであると解釈されている。

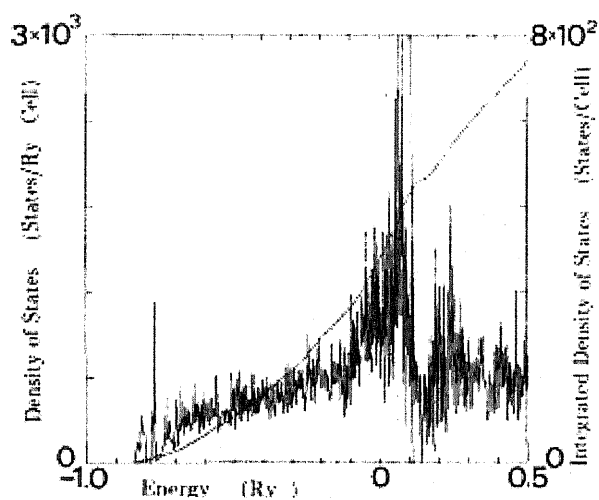


図 2.10: α -AlMnSi 近似結晶の電子状態密度の計算結果[20]。0.115Ry に Fermi エネルギーがある。

第3章 熱電変換

3.1 ゼーベック効果

金属や半導体は、熱を直接電気に変換する機構を持っている。物質の両端に温度差が生じると、その温度差に比例した電圧(熱起電力)が発生する。この熱起電力の起源の一つは、電子の平均速度の違いにおけるによる低温側への電子のわずかな偏り、すなわち温度差による Fermi 準位(化学ポテンシャル)のわずかな勾配である。もう一つはフォノン・ドラッグ、温度勾配に従って運動するフォノンと電子・他のキャリアとの相互作用によるものである。ただしこれはフォノン・電子散乱が顕著となる温度領域でのみ重要なものである。2種類の導体の両端を接合した回路を考え、各々の接合部に温度差をつけた場合も同様に起電力が発生する。各接合部で異種金属間の Fermi 準位は同じになるが、二つの接合部間における Fermi 準位が異なるからである。これをゼーベック効果と言う。図 3.1(a)に示すように、接合部温度を高温側を T_1 、低温側を T_2 、温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$ としたとき、熱起電力は、

$$\Delta V = S \Delta T$$

で表される。ここで温度差 ΔT にかかる係数 S (V/K) はゼーベック係数と呼ばれ、単位温度差あたりに発生する起電力の大きさを表し、物質固有の値である。また、図 3.1(a)の回路における熱起電力は、導体 A のゼーベック係数を S_A 、導体 B のゼーベック係数を S_B として、

$$V = \int_{T_2}^{T_1} (S_A(T) - S_B(T)) dT$$

であり、ゼーベック係数が測定する温度範囲で十分一定値であるならば、次式のように近似ができる。

$$V = (S_A - S_B)(T_1 - T_2)$$

ゼーベック係数は物質固有の値であるため、この現象を利用して温度を測定することが可能である。

金属では自由電子の数は温度によってほとんど変化しないため、熱起電力は Fermi 準位のわずかな差のみによって発生する。そのため金属のゼーベック係数は一般に数〜数十 $\mu\text{V/K}$ と小さい。一方、半導体では熱励起によりドナーまたはアクセプターがイオン化してキャリアを供給するため、キャリア濃度は温度に対して指数関数的に増大する。温度差によりキャリアの濃度勾配が生じ、高温側のキャリアは濃度差による拡散力で低温側へ拡散していく。高温側でのキャリア過剰によるこの効果はキャリアの拡散速度の差よりずっと大きいので、半導体では約百 $\mu\text{V/K}$ のオーダーに及ぶ大きなゼーベック係数が得られる。

また実際の熱電発電システムでは、効率よく大きな起電力を得るために、図 3.2 に示すように n 型と p 型を組み合わせることで、両キャリアを低温側へ拡散させる熱電発電素子対が一般的に用いられている。

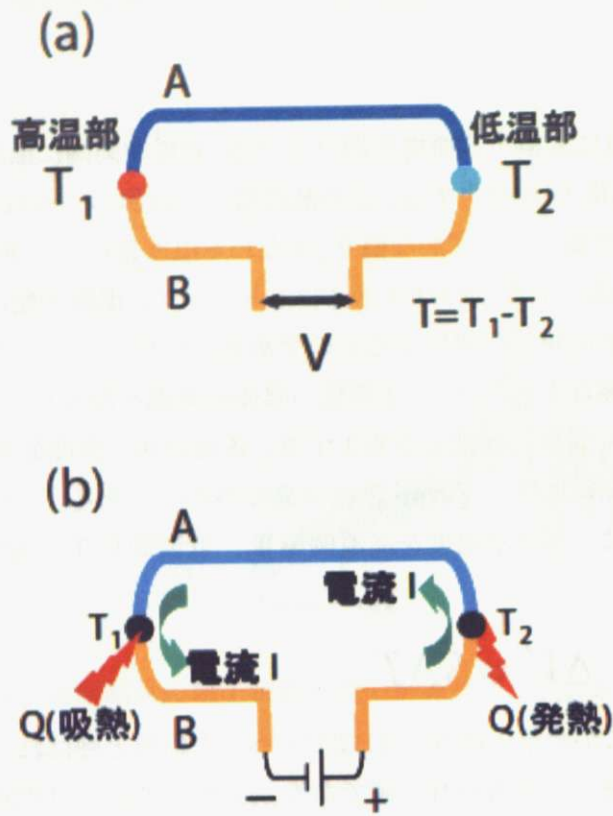


図 3.1 : 熱電現象の原理 (a)ゼーベック効果 (b)ペルチェ効果

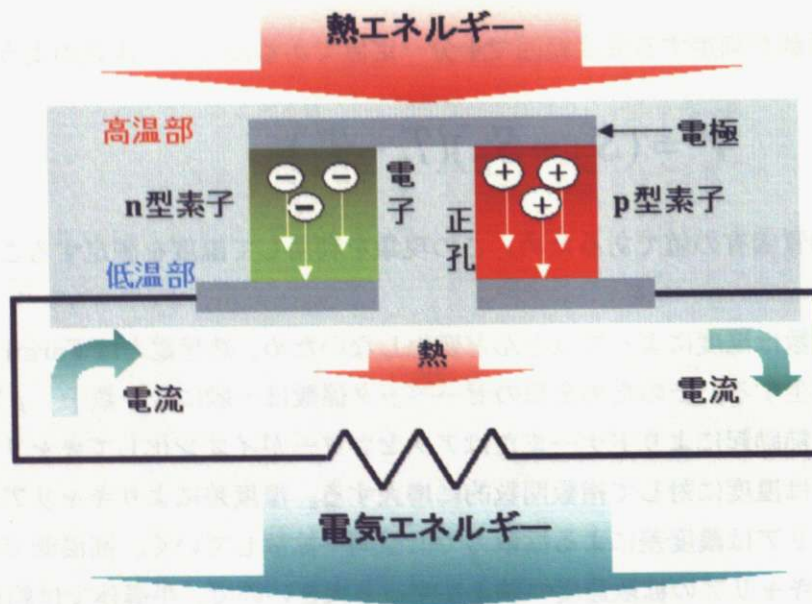


図 3.2 : 熱電発電素子の概略図

3.2 ペルチェ効果、トムソン効果

熱電冷却はペルチェ効果を利用したゼーベック効果とは逆の冷却現象である。図 3.1(b)のように 2 種類の異種物質 A, B の接合点に電流 I を流すとき、その境界では電流の方向により熱を発生または吸収する。この現象をペルチェ効果と呼ぶ。放熱(吸熱)量 Q の変化は電流 I の強さと時間 t に依存し、

$$dQ = \pi I dt$$

の関係にある。この比例係数 π はペルチェ係数と呼ばれる。図 3.1(b)の回路において吸収される熱量は、

$$Q = \pi_{AB} I = (\pi_B - \pi_A) I$$

この機構は金属・半導体接合のエネルギー帯での振舞いを考えると簡単に説明できる。図 3.3 のように金属と半導体(この場合は n 型)を接合させ、電流を図に示す方向に流すとする。このとき、半導体中の伝導電子は接合境界でポテンシャル障壁 $E'_c - E_F$ から低いエネルギー状態に落ちるため、このエネルギーを格子に与え、その結果として接合境界で発熱が生じる。電流を逆転させると、金属中の電子が半導体の伝導体に移るために必要なエネルギーを格子から受け取り、接合境界では熱の吸収が生じる。 p 型ではこれと逆の電流方向により吸発熱が起きる。

熱電効果とは上述のゼーベック効果、ペルチェ効果、そしてトムソン効果の 3 つの総称である。トムソン効果は一つの金属上で温度差のある 2 点間に電流を流すと、吸発熱が起きる現象である。トムソン効果は熱流速を J として、

$$J = \tau I \Delta T$$

で与えられる。 τ はトムソン係数と呼ばれる。

絶対ゼーベック係数、絶対ペルチェ係数、トムソン係数は、ケルビンの関係式によって結ばれている。

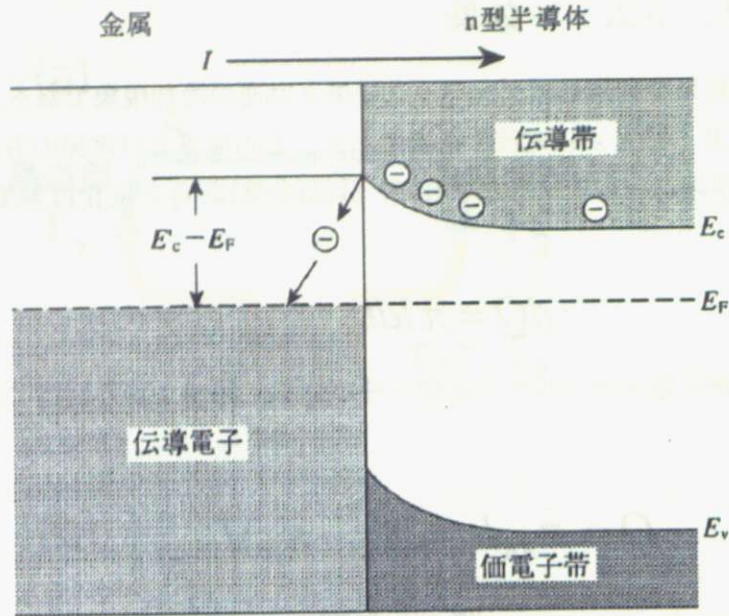


図 3.3 : 金属と n 型半導体の接合境界におけるエネルギー帯の模式図(E'_c は接合境界における伝導帯の底のエネルギー)

3.3 熱電材料の評価方法

熱電材料の変換効率は温度差のついている試料において、高温側から低温側に伝わる熱エネルギーの減少量が電気エネルギーに変換されるという過程に基づいている。以下の式に熱電材料における変換効率の最大値がどのような関係式であらわすことができるかを示す。

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + \frac{T_L}{T_H}}$$

この式に出てくる $\Delta T, T_H, T_L, T, Z$ はそれぞれ高温端と低温端の温度差、高温端の温度、低温端の温度、試料の平均温度、性能指数である。また、最初の項の $\Delta T/T_H$ という係数はいわゆるカルノー効率であり、この式は η_{\max} がカルノー効率を超えられないことを示している。ここで挙げた $\Delta T, T_H, T_L, T$ は全て材料特有な値ではなく、材料が持つ特性が現れてくるのは性能指数 Z のみである。熱電材料は、一般的に Z に平均温度 T を掛けた無次元性能指数 ZT によって評価される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率 ($= \kappa_{el} + \kappa_{ph}$, κ_{el} : 電子熱伝導率, κ_{ph} : 格子熱伝導率)、 T が温度である。この式は理想的な熱電材料というものが、単位温度差あたりで

より大きな起電力を生じ(大きな S)、電気がよく流れ(大きな σ)、熱が流れにくく大きな温度差がつきやすい(小さな κ)、という点を満たす材料であることを定式化したものである。また、この式の分子の部分($S_2\sigma$)は(電氣的)出力因子と呼ばれている。現状では ZT が 0.5 を超える材料が実用化の目安とされ、 ZT が 1 を超える材料が目標とされている。本研究でも熱電特性の評価にはこの ZT を導出することにより行う。

3.4 熱電材料の応用と開発

現在、熱電発電は、車のバッテリーを電源とする携帯用の冷蔵庫やホテルの冷蔵庫、あるいは計算機の CPU や赤外線検出器の冷却器として利用されている。また、NASA の宇宙探査機においても多くの場合、電力源の一つとして熱電発電機を利用している。

熱電発電の利点は幾つかあるが、整理してまとめると、

1. クリーンなエネルギー源を利用することで化石燃料や放射性同位元素に頼る必要が無い。すなわち老廃物が出ない。
2. あらゆる熱源からエネルギーを取り出すことが可能で非常に幅広い用途がある。
3. 数十度の比較的小さな温度差から利用可能である。これもまた幅広い用途へと繋がる。
4. 機械的稼働部分が無く、振動・騒音も無いために信頼性が高い。そして試料の寿命まで発電し続けることが可能である。

従来の発電方法である、火力発電、ディーゼル発電、原子力発電のように幾つかの過程を経て熱エネルギーを電気エネルギーに変換する場合、熱力学的な制約が掛かり、利用できるエネルギーが半分以上となっている。熱電発電は熱エネルギーを直接に電気エネルギーに変換するため、エネルギーロスが少ないことが魅力である。将来的な熱電変換材料の応用は、自動車のエンジンや排気ガスからの廃熱を筆頭として、発電所等の多くの工場からの廃熱を再利用が考えられている。エネルギー問題、環境問題が叫ばれる昨今では、熱電発電は省エネルギー、地球温暖化対策にも非常に有効であると考えられるが、現時点では残念ながらほとんど実用化までは辿り着いていない。

第 4 章でもう少し詳しく述べるが、無次元の性能指数 ZT のパラメータである電気伝導率 σ とゼーベック係数 S は相反する関係にある。そして電気伝導率 σ と電子熱伝導率 κ_{el} も比例関係がある。このため熱電材料の開発において、単純にどれか一つのパラメータのみを独立して大きくするということは不可能であり、各々のパラメータ間の相関の中で最も高い ZT を探すこととなる。キャリア濃度に着目した場合の最も ZT が高い場合の簡単な図を図 3.4 に示す。

現在実用化されている熱電材料の代表的なものは、室温で B_2Te_3 、650K で $PbTe$ 、1100K で $Si_{1-x}Ge_x$ であり、全て縮退半導体である。だが近年、一部の酸化物半導体や、充填スクッテルダイト化合物、ホイスラー合金等で高い熱起電力や非常に低い熱伝導率が見出され、 ZT が特定の温

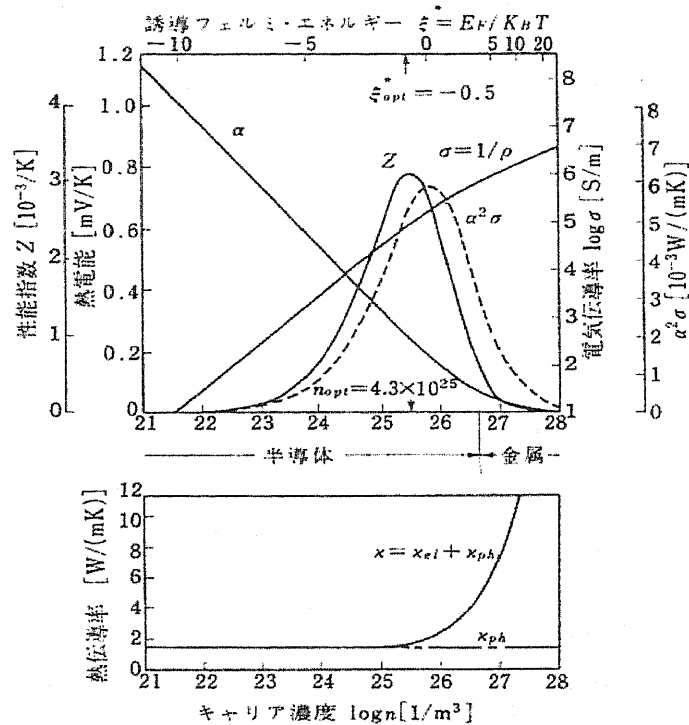


図 3.4 : キャリア濃度と電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数(α)、性能指数の関係

度域で 1 を超えるような報告も為されている。このような熱電材料の設計指針として、Slack の提唱した Phonon Glass Electron Crystal(PGEC)が有名である。これはフォノンをガラスのように伝えにくく、結晶のように電子を伝えやすいことを指している。

このような熱伝導率と電気伝導率の関係は矛盾するように思えるが、Slack はラットリングという概念でもってこれを解決できると考えている。ラットリングとはカゴ状格子の内部に原子をトラップしているような構造において、長波長のフォノンはトラップされた原子がカゴ内部を動くことによって効率的に散乱される、すなわち熱伝導率が小さくなるというものである。実際のところ PGEC とラットリングは、現在に至るまで熱電材料設計の重要な指針であり続けている。

例えばスクッテルダイト化合物の CoSb_3 は Be_2Te_3 と同じような絶対ゼーベック係数を持つに関わらず、熱伝導率が高かったために性能指数は低かった。この CoSb_3 の格子中にランタノイド元素やアルカリ土類元素を充填させたとき、ラットリングが起きて最も大きいもので熱伝導率は一桁小さくなる。この充填スクッテルダイトでは 1000K で $ZT=1.4$ が報告されており、次期宇宙探査船の熱電発電機のモジュールに組み込む予定となり、素子の開発が行われている。同様にフォノン・ガラスとラットリングに着目して、クラスレート化合物でも高い熱電性能が期待されている。その他、層状コバルト酸化物では、設計指針は上述の PGEC 等とは全く異なるが非常に高い ZT が報告されている。

準結晶では、ラットリングこそ起きていないと考えられるもののその熱伝導率は通常の金属間化合物より遥かに小さい。性能指数 ZT も図 3.5 に示すように他の熱電物質に比べてまだまだ低い。が、わずかな組成の変化に対して電気物性が大きく変化するという特徴を持つために、第 4 元素

の添加や詳細な組成変化によって熱電特性が飛躍的に向上する可能性がある。

このように熱電材料設計はPGECで成功を収め、そしてさらに高い熱電変換効率を出すために、材料開発のための新しい設計指針が提案されている。本研究においても後述する Weekly Bonded Rigid Heavy Clusters という新しい設計指針に従って熱電変換効率の向上を目指している。

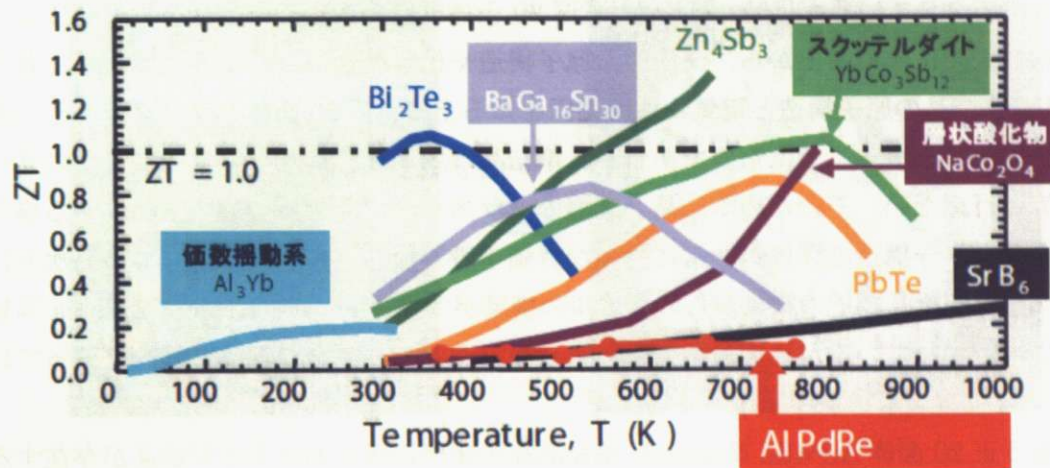


図 3.5 : 近年の熱電材料の ZT

第4章 本研究の方針

4.1 クラスタにある二つの結合

本研究は、最初に述べたように Al 系正 20 面体準結晶の中でも最も半導体的な電気物性を示す AlPdRe 準結晶についてのものである。Al 系正 20 面体準結晶の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って解釈されているが[26]、同じ Al 系正 20 面体準結晶の中でも合金系の違いによって大きく電気物性が変化することから、局所的な原子構造や化学結合が深く関与していると考えられている[27]。準結晶の原子構造と電気物性の関係を知る上で、正 20 面体クラスターやその周囲の構造・結合性を評価することは重要であるが、準結晶は周期性を持たないために通常のリートベルト解析等を行えない。そのため準結晶と同様のクラスター構造を持つ近似結晶がある場合、近似結晶のクラスター構造の評価が非常に強力な評価手段となる。準結晶に対しての高次元におけるリートベルト解析及びその結果からのモデルの構築が Yamamoto や Krajci、Zijlstra 等幾つかのグループで行われているが、実験結果と一致しない点もあり完全な解明には未だ至っていない[28]。

本研究で扱う正 20 面体 AlPdRe 準結晶は、準結晶相の組成近傍における近似結晶が存在すると予想されているが[28]、現在発見されていない。AlPdRe 準結晶と同様の構造の MI 型(F 型)クラスターを持つとされる AlPdMn 準結晶は近似結晶が多く発見され、構造解析が為されている。高次元における構造解析では AlPdMn 準結晶は AlPdRe 準結晶と同じ構造になっていると報告はされているが[29,30]、単純に AlPdMn 準結晶と同様に考えて比較することも難しい。このため AlPdRe 準結晶には、直接にその構造や電気物性の起源を調べる手段は無いが、局所構造や電気物性が類似した近似結晶の原子構造・結合性を評価することが有用なアプローチであると考えられる。

近年、Kirihara や Nagata が高輝度放射光を用いた粉末 X 線回折で得られたデータをリートベルト法と最大エントロピー法により解析を行い、等電子密度面の評価を α -AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶と α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶について行った。その結果の一例として Nagata らが行った実験により得られた α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶の原点位置の MI クラスターの構造から得られるモデル図と等電子密度面を対応させたものを図 4.1 に示す。また、この図において第二殻の等電子面密度は半径約 3~6 Å の同心球内の電子密度を抜き出している。この図において左側に示した実験結果において得られた等電子密度面の Al と Al の原子間にも Al と遷移金属の原子間にもいくらか電子が存在していることがわかる。そこでこの図から結合強度の強さ分布を見積もることが行われた。

図 4.2 は先程の図 4.1 において原子間距離と中点電子密度により結合の強さ分布を図に表したものである。この図の説明に入る前に図 4.3 に注目してもらいたい。AlPdRe 準結晶やその Al 系近似結晶の幾つかはその基本構造として MI クラスター(以下 MI クラスターは単にクラスターとする)を持つことが知られており、図 4.3 には構造のモデル図を描いて結合の分類を示している。クラスター内結合とはクラスター(第一殻と第二殻)を構成する原子同士の結合を指す。クラスター間結合とはクラスターとクラスターを結ぶ結合や、クラスター同士を結び付ける Glue 原子とク

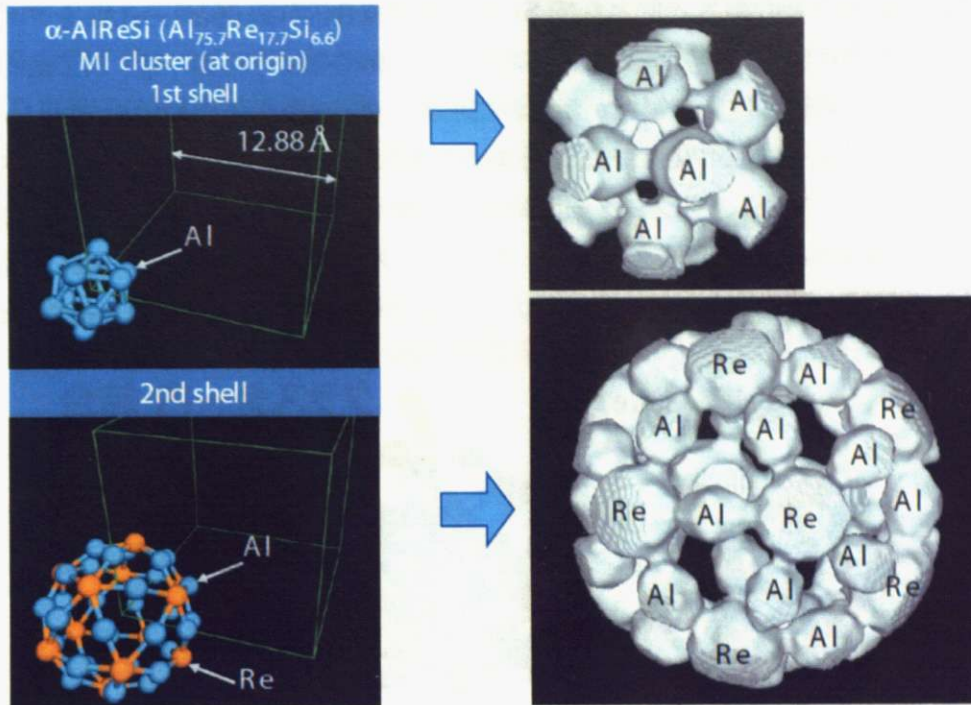


図 4.1 : MI クラスターの構造モデルと等電子密度面

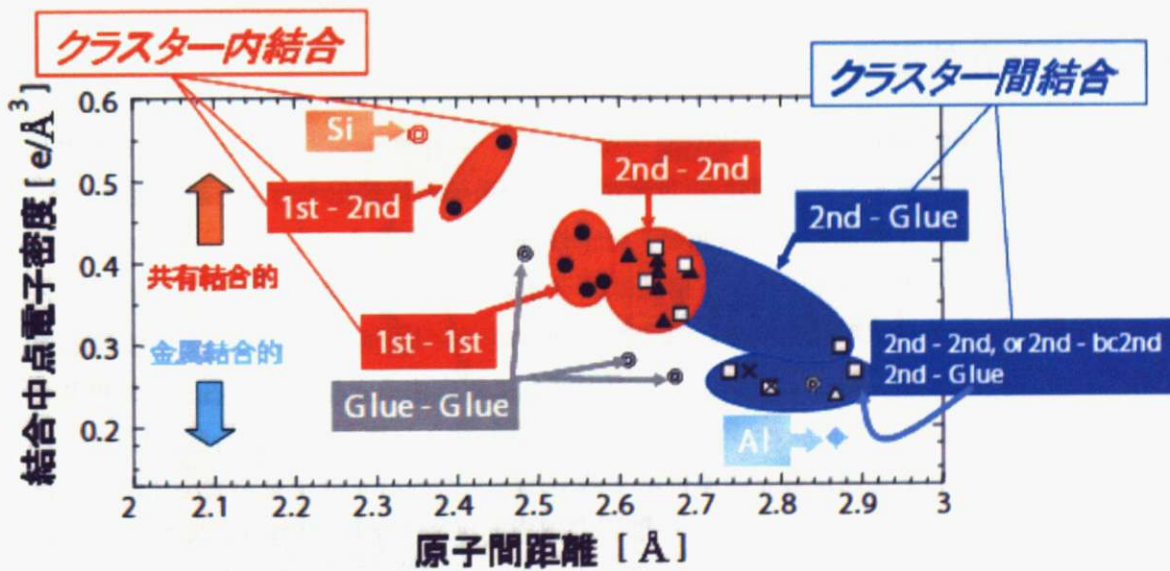


図 4.2 : α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶の結合の強さ分布

クラスターもしくは他の Glue 原子を結ぶ結合を指す。以上のことを踏まえて図 4.2 に注目してもらいたい。この図には共有結合の代表例として Si を、金属結合の代表例として Al をプロットしている。クラスター内結合は赤で領域が示されており、1st, 2nd それぞれ第一殻、第二殻を表している。また、クラスター間結合は青で領域が示されており、Glue や 2nd の頭にある or, be はそれぞれ Glue 原子や原点中心、体心中心であることを表している。この図においてクラスター内結合に分類された結合は Si に近く、クラスター間結合に分類された結合は Al に近い。このことから α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶では“クラスター内結合>クラスター間結合”の関係が成り立っているとわかる。AlPdRe 準結晶のクラスターにおいても同様の関係があるものと推測された。

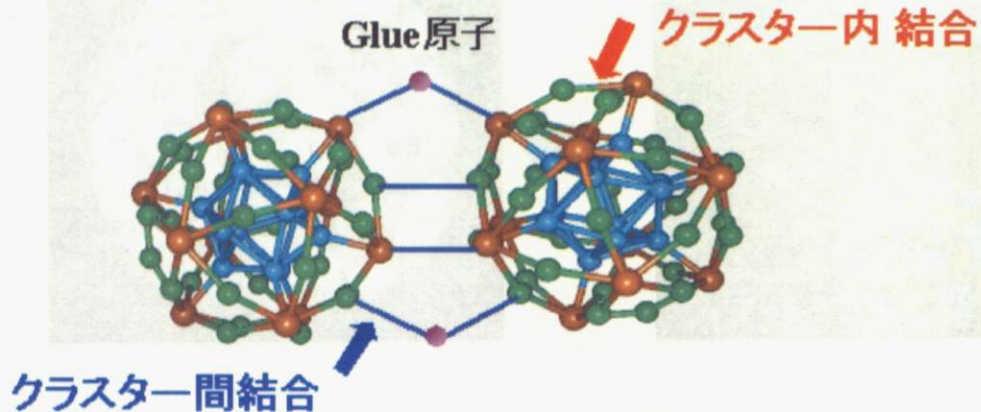


図 4.3 : 構造のモデル図を用いた結合の分類

4.2 結合強度と有効質量の相関

Kirihara[31]や Nagata[32]によって AlPdRe 準結晶において遷移金属濃度や Re の Ru 置換によって、その組成の変化に対して共有結合性(金属結合性)が系統的に変化することが示唆された。そこで Nagata は AlPdRe 準結晶の結合状態を、分子性固体と共有結合ネットワークの中間的な状況であると仮定した。分子性固体のバンド構造は図 4.4 に示すようにスプリットした結合・反結合軌道の分子間の結合がバンド幅を決め、分子内の結合がバンド間隔を決める。これが準結晶では、それぞれクラスター間の結合とクラスター内の結合に対応すると推測される。この推測から、分子性固体のような状況を出発点として、クラスター間の結合が強く(共有結合的に)なるとバンド幅が広がる。このことを有効質量と関連付けて考えると、これは有効質量が減少することに等しい。また、クラスター内の結合がクラスター間と同程度弱まると金属結合的(自由電子的)な状態として考えられ、この時スプリットしていたバンドは幅の広い一つのバンドを形成し、有効質量は小さくなる。これら結合強度の変化と有効質量との相関を図 4.5 に示す。図 4.5 は横軸にクラスター間結合強度(V_o)をとり、縦軸にクラスター内結合強度(V_i)をとっている。そして、孤立原子を原点にとり、Si を代表例とする共有結合ネットワークをとる固体 C_{60} を代表例とする分子性固体、Al を代表例とする金属(自由電子的)をそれぞれプロットしており、AlPdRe 準結晶は図に

示した位置にあるものとした。そして、先程述べた結合強度と有効質量の関係から、有効質量の減少する向きも示してある。ただし、クラスター内結合に関しては、分子性固体の状況から結合が弱まり自由電子的に変化するとき単調に有効質量が減少していく保障はないが、分子性固体・金属(自由電子的)の両端でそれぞれ有効質量が大・小であることは明らかであり、Nagataらの解釈においてはクラスター内結合が強まると単調に有効質量が増加するという仮定に基づいている。

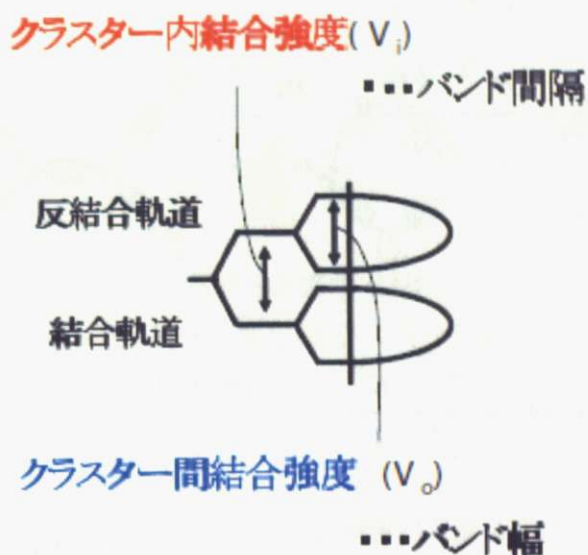


図 4.4 : 分子性固体のバンドの概念図(準結晶では MI クラスター間の結合がバンド幅、MI クラスター内の結合がバンド間隔に対応すると考える。)

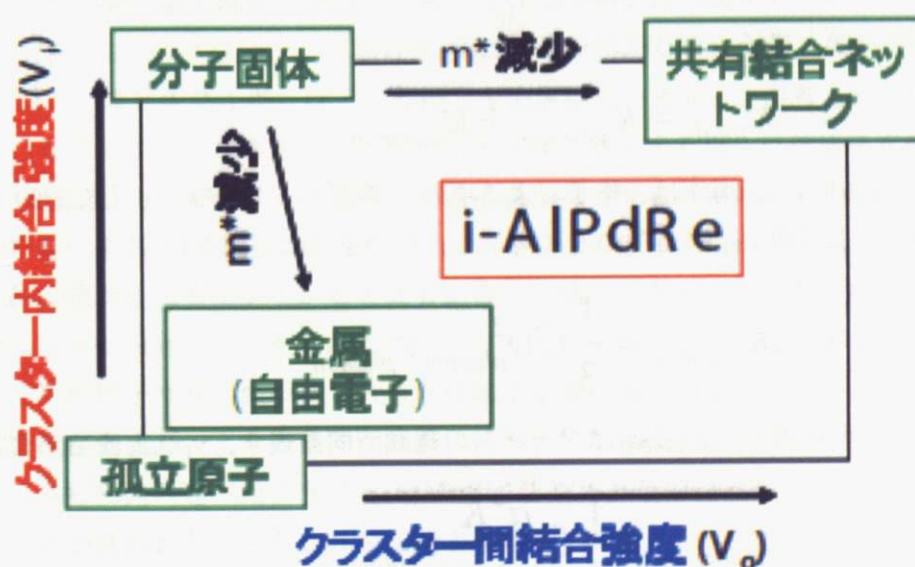


図 4.5 : クラスター結合強度と有効質量の関係

4.3 結合強度のコントロールによる性能指数 ZT の向上(WBRHC)

ではこれら有効質量の変化と性能指数 ZT との関連を述べる。まず性能指数 ZT の分子のパラメータである電気伝導率 σ とゼーベック係数 S は、自由電子モデルにおける電気伝導率とモットの式より、

$$\sigma = \left(\frac{ne^2\tau}{m^*} \right)$$

$$S = \frac{\pi^{2/3}}{3^{2/3}} \frac{k_B^2}{eh^2} T \left(\frac{m^*}{n^{2/3}} \right)$$

で表される。これよりパワーファクター $S^2\sigma$ は次式となる。

$$S^2\sigma = \frac{\pi^{4/3}}{3^{4/3}} \frac{k_B^4}{h^4} T^2 \left(\frac{m^*\tau}{n^{1/3}} \right)$$

この式から、有効質量が増大すると電気伝導率 σ は小さくなるが、ゼーベック係数 S は大きくなり、そしてパワーファクター $S^2\sigma$ はゼーベック係数 S が二乗で効いてくるために増大すると予想される。このことと先に述べたクラスター結合強度と有効質量の相関から、図 4.5 において AlPdRe 準結晶は分子性固体に近づくようなクラスター結合の変化、有効質量が大きくなるとパワーファクターが大きくなると予想される。すなわち、クラスター内結合は強くなり、クラスター間結合は弱くなるということである。

続いてこれらクラスター結合の変化が熱伝導率に及ぼす影響を考察する。熱伝導率 κ は次に示すように電子による項と格子による項から表される。

$$\kappa_{total} = \kappa_{phonon} + \kappa_{electron}$$

AlPdRe 準結晶における熱伝導率は、格子による項の方が電子による項よりも支配的であることがわかっている。そこで格子による項のみに着目し、次のように展開を行う。

$$\kappa_{phonon} = \frac{1}{3} C v_{phonon}^2 \tau_{phonon}$$

v_{phonon} はフォノン速度を表し、 τ_{phonon} はフォノンの緩和時間を表す。 v_{phonon} をさらに展開して、

$$\kappa_{phonon} = \frac{1}{3} C \frac{a^2 K}{M} \tau_{phonon}$$

と表される。 v_{phonon} の展開は古典的な描像に基づき、 a はクラスター間の結合距離、 M はクラスターの質量、 K はクラスター間のばね定数である。分子性固体に近づくような準結晶中のクラス

ター結合の変化は、図 4.6 に示すような重いクラスターが弱いばねで繋がるという描像への変化だと考えられる。すなわちばね定数 K は小さくなり、クラスター質量 M は大きくなって熱伝導率 κ が小さくなるということである。

また、寄与が小さいとされた電子による熱伝導率についても、有効質量の増大が電気伝導率の減少となり、電子熱伝導率の減少へと結びつく。これらより、クラスター内結合を強めて、クラスター間結合を弱めることは性能指数 ZT の向上に非常に有効であると考えられる。この熱電性能の向上の方針を、PGEC に続く新しい指針として、Weekly Bonded Rigid Heavy Cluster(WBRHC) と名付けた。

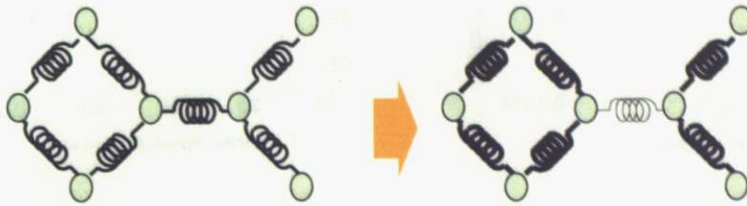


図 4.6 : 有効質量の増加による原子構造の変化(クラスター内結合が強くなり、クラスター間結合が弱くなる。)

4.4 準結晶の結合性評価

過去に行われた三元系 AlPdRe 準結晶において、遷移金属 (Pd, Re) を変化させた試料の準格子定数は、ほとんど横ばいか増加する傾向にあった[34]。また、nagata、Hamamatsu[35]らは Re を Ru, Fe で置換したときに準格子定数はのように急激に減少することを見出した。

AlPdRe 準結晶の各元素の原子半径 (Goldschmidt 半径)は Al : 1.43 Å、Pd : 1.38 Å、Re : 1.37 Åであり、遷移金属濃度が上がれば組成で平均化した原子半径は減少する。ここで、AlPdRe 準結晶の結合が方向性を持たないという場合を考える。結合に方向性が無く、より密に充填する(配位数が大きくなる)ほどエネルギーは下がる結合を金属結合と考え、この考えの基では剛体球パッキングが良いモデルになると考えられ、平均原子半径が減少するならば準格子定数も減少するはずである。しかし図 4.7(a)のように遷移金属濃度を増加させるに従い、平均原子半径の減少率と準格子定数の変化率が外れていく結果は AlPdRe 準結晶の原子充填が剛体球パッキングで説明できない。これは遷移金属濃度が上がると共有結合性が強まるため、原子間の結合距離が平均原子半径の変化に比べて相対的に大きくなっているものと考えられる。一方で図 4.8 の Re の Ru, Fe 置換において平均原子半径の減少より大きな準格子定数の減少が見られたことは、元素置換によって共有結合性が弱まり、より金属的な結合に近づいて原子間の結合距離が小さくなったものと考えられる。さらに先の述べたように α -AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶や α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶に共有結合が見られたこともこれを支持する結果である。

さらに Kirihara らは原子数密度を真密度測定から見積もったところ、遷移金属濃度の増加に伴い、準格子の膨張による変化に対して大きく原子数密度が減少していることを発見している(図 4.7(b))。このことは遷移金属濃度の増加に従い、原子構造はほとんど変わらないにも関わらず、

原子充填が粗になり欠陥が増えることによって相対的に指向性(共有結合性)が増加しているものと考えられる。

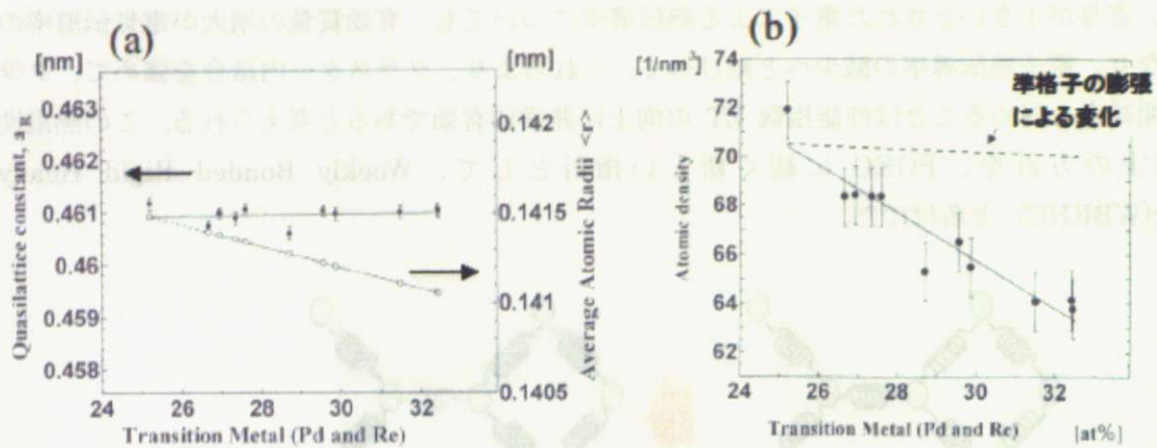


図 4.7: AlPdRe 準結晶における(a)準格子定数(●)と平均原子半径(○)の関係、(b)原子数密度(点線は準格子定数の変化から見積もった密度の減少)

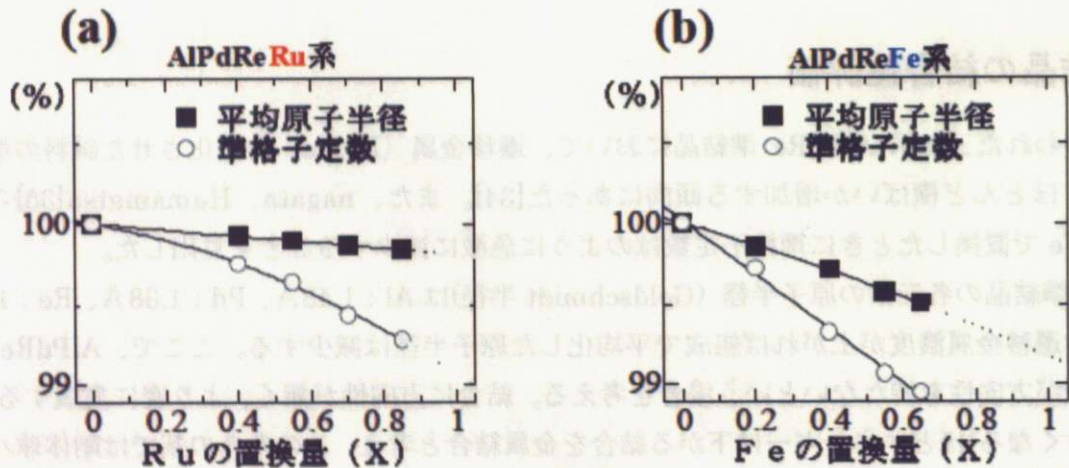


図 4.8 : AlPdRe 準結晶の準格子定数と平均原子半径の関係 (a)Ru 置換、(b)Fe 置換

4.5 結合強度のコントロールについて

このようにクラスター結合のコントロールは元素置換や遷移金属濃度の変化によって為される。図 4.7 は Nagata に行った、電気伝導率 σ とゼーベック係数 S の実験データより、電子とホール の 2 種類のキャリアを考慮した 2 バンドモデルを用いた最小二乗フィッティング解析の結果である。この図より有効質量と性能指数 ZT とに関係があることがわかる。

なお、AlPdRe 系では遷移金属濃度が大きくなると平均価電子数 e/a は小さくなる。そして

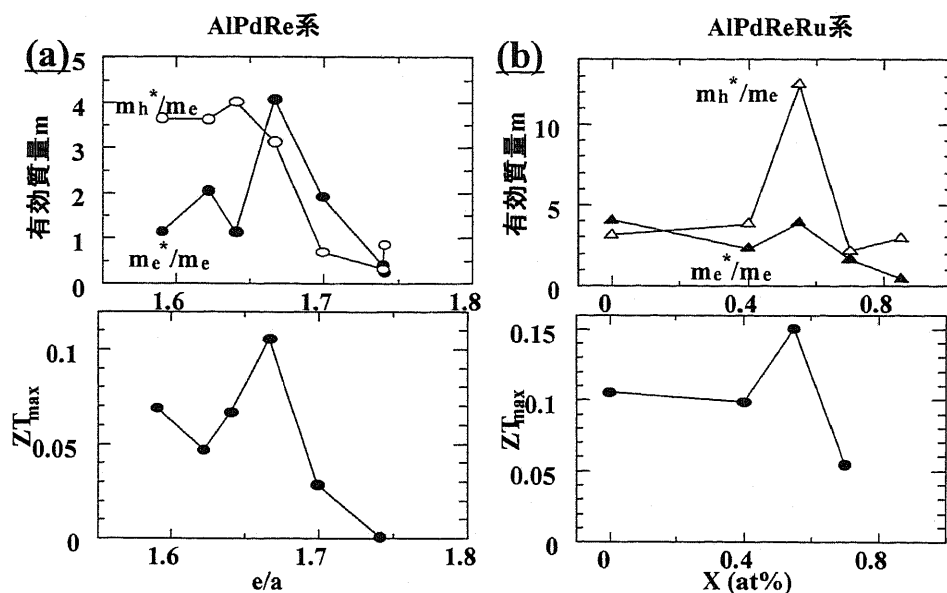


図 4.9 : 性能指数と有効質量の関係。(AlPdRe 系において、遷移金属濃度が上がると平均価電子数 e/a は小さくなる。AlPdReRu 系の X は Re を 1 としたときの Ru 濃度。)

AlPdReRu 系の X は Re を 1 としたときの Ru 濃度を意味しており、この $X=0$ における点は AlPdRe 系で最も高い ZT が観察された e/a である。この図において注目してほしい点は、どちらの有効質量、 ZT においても一度増加し、そして減少している点である。まず AlPdRe 系において、 $e/a=1.75$ あたりから $e/a=1.67$ あたりまでへの有効質量の増加は、クラスター内結合が強まったものと考えた。そしてそこから $e/a \sim 1.6$ までへの有効質量の減少は、クラスター間結合が強まったものである。つまり遷移金属濃度が大きくなると AlPdRe 準結晶中の共有結合性が強くなるが、最初にクラスター内が、そして一定以上の遷移金属濃度になるとクラスター間が強くなると考えられた。次に Re の Ru 置換において、 $X=0$ から $X=0.5$ の Ru 濃度の増加が有効質量の増加となっていることは、クラスター間結合が弱くなったためと考えられる。そして $X=0.5$ から $X=0.8$ への有効質量の減少は、今度はクラスター内結合が弱くなっていったためである。すなわち、Ru は Re に比べて AlPdRe 準結晶中の共有結合性を弱めるが、最初にクラスター間を、次にクラスター内の結合を弱めると考えられる。

では次に元素置換を考えた場合の、周期律表からの結合のコントロールに際する過去の結果を述べる。図 4.10 は α -AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶と α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶における結合の強さ分布の比較を行ったものである。この図より α -AlMnSi の結合強度は α -AlReSi のそれより弱いということもわかる。 α -AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶と α -AlReSi 1/1 立方晶近似結晶の違いは構成元素の遷移金属が Re であるか Mn であるかの違いのみである。同様のことを AlPdRe 準結晶、AlPdMn 準結晶でも考える。準結晶の非金属的電気物性の起源は共有結合であることが Kiriara や Nagatara によって指摘されたことも踏まえ、準結晶の中でもっとも電気抵抗率が高い、つまり最も共有結合性が強い AlPdRe に比べて、AlPdMn や AlPdRu では電気抵抗率が低くなることから Re に比べて Mn、Ru は結合が弱いということが考えられる。加えて AlCuOs、

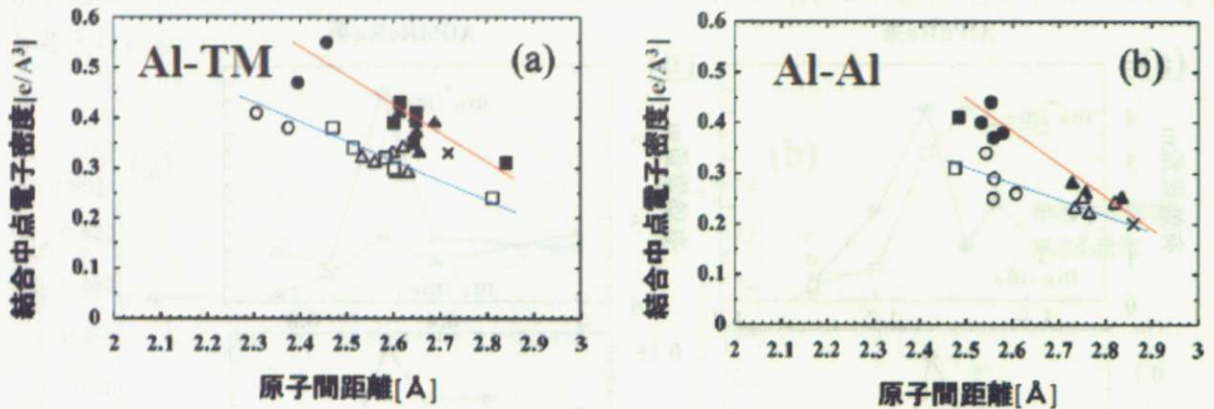


図 4.10 : 結合の強さ分布における α -AlReSi(黒塗り)と α -AlMnSi(白抜き)の結合強度の比較((a) : Al-Al 間において、(b) : Al-TM 間において)

AlCuRu、AlCuFe 準結晶においてもこの順に電気抵抗率は低くなることが知られている。

これらの元素を周期律表上で比較してみると、図 4.11 にあるように上に位置する元素で置換を行うことで結合が弱まると予想される。また結合を弱める元素は、結合が元々弱い部分から順に置換されていくと考えるのが自然である、すなわちクラスター間の原子から置換が起きていくと考えられる。これが図 4.9(b)で Ru 濃度が上がる際の有効質量の変化を考察した理由でもある。この方針に従い、Hamamatsu が Re の Fe 置換を行った。Ru の上に位置する Fe では、Ru よりも更にクラスター間の共有結合性を弱まると考えられ、実際に ZT の値は最大値で $\text{AlPdRe} < \text{AlPdReRu} < \text{AlPdReFe}$ を示した(図 4.12, 4.13)。

本研究では、これらクラスター結合の変化の様相を踏まえて、遷移金属ではなく Al の Ga 置換を試みた。Ga は周期律表では Al の直下にある。遷移金属の場合では周期律表で上に位置する方が結合性は弱いという結果が示されたが、一般の金属元素においては周期律表で下に位置している元素の方が結合性は弱い。このため Al を Ga で置換することによってクラスター間の結合が弱めることができ、上述の Ru 置換等と同様の ZT の振舞いが得られるのではないかと予想した。その結果については第 7 章で述べる。

4.6 本研究の目的

本研究では、これらクラスター結合の変化の様相を踏まえて、遷移金属ではなく Al の Ga 置換を試みた。Ga は周期律表では Al の直下にある。遷移金属の場合では周期律表で上に位置する方が結合性は弱いという結果が示されたが、一般の金属元素においては周期律表で下に位置している元素の方が結合性は弱い。このため Al を Ga で置換することによってクラスター間の結合が弱めることができ、上述の Ru 置換等と同様の ZT の振舞いが得られるのではないかと予想した。その結果については第 7 章で述べる。加えて、AlPdRe 準結晶ではその生成機構ゆえに、非常にポアラスな組織となり、それが電気物性に与える影響が非常に大きい。この点を改善するために焼

結体の作製を試みた。その結果について第6章で述べる。



図 4.11 周期律表からの遷移元素と結合の強さ

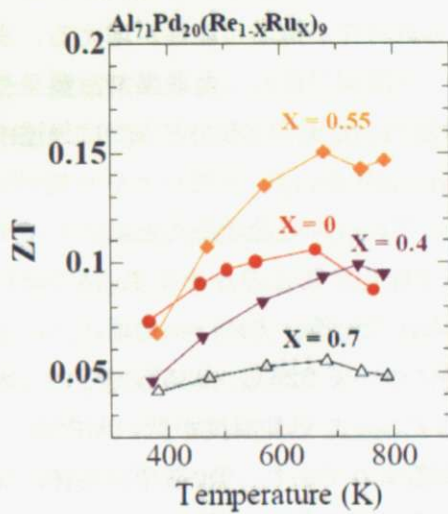


図 4.12 Re の Ru に置換による ZT 変化

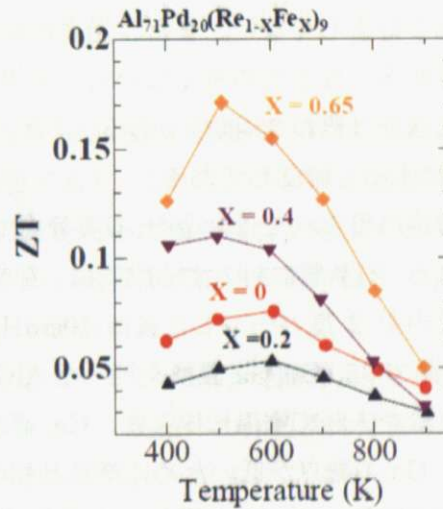


図 4.13 : Re の Fe 置換による ZT 変化

第5章 試料作製と測定方法について

この章では本研究における試料作成方法、及び測定方法について述べる。それらの結果については第6章及び7章にまとめてある。

5.1 試料作製

5.1.1 準結晶相の作製

試料作製は、まず構成元素の単体原料を所定の組成に秤量した後、アーク溶解炉（日進技研製 NEV-ACD-05）における溶解が行われる。秤量した粉末及びブロックはアーク炉内にて Ar・40cmHg の雰囲気中で溶解する。粉末の飛散を防ぐため、最初に 50A 以下の低電流で全体が繋がるように溶解し、その後 250A 程度で完全な一つのボタン状の塊にした。なお、この段階では Re は融点が高い（3180℃）ために母合金内での偏析が考えられる。そこで偏析防止、組成の均一化のために試料を数回反転・溶解した。なお、溶解した試料が冷めるときに試料片が砕け散る場合があるが、偏析防止のために電流を高くしすぎるとそれが多く起きるため組成がずれてしまう場合があり好ましくない。また、過度の反転についても試料片が飛ぶ可能性が増える、また炉内での蒸発が多くなるため良くないものと思われる。アーク溶解が終わった段階で、蒸発や飛散による重量減少は概ね 2%前後である。また、母合金内が均一になっているかどうかは後述する SEM の観察によって確認してある。

アーク溶解後に得られた母合金を、石英管内で Ar 雰囲気のアニール処理することによって準結晶相が得られる。石英管に封入する際には、石英管との反応や酸化の防止のために Ta 箔で試料を包み、石英管内を 2 度パージした後に 40cmHg の Ar を入れている。アニール処理については AlPdRe 準結晶で 950℃、Ga 置換を行った AlGaPdRe 試料について 925℃～935℃で行い、処理後水中に石英管を入れて室温に戻した。Ga 置換した試料のアニール処理温度が低い理由は、Ga 置換を行うと Ga の融点が低いために準結晶相の融点が下がるようであり、Ta 箔や石英管と反応しており表面が溶解していると思われる場合があったからである。また、Ga 置換を行った試料を EDS で組成分析を行った際に、AlPdRe 準結晶と同じ 24 時間では拡散が不十分であると感じたため、アニール処理時間は AlPdRe 準結晶より長くとしている。これらの作製条件については表 5.1 にまとめてある。

作製試料	Al(Ga)PdRe 準結晶
単体原料の純度・形状	Al ブロック: 99.99% Al 粉末: 99.99% Pd 粉末: 99.9%以上 Re 粉末: 99.9% Ga 粒: 99.99%
溶解中の Ar 雰囲気気圧	-40cmHg
溶解電流	粉末凝固時: ~50A
	反転溶解時: 250A
熱処理時間	i-AlPdRe: 950°C24h i-AlGaPdRe: 925~935°C48h

表 5.1 : 試料作製条件

5.1.2 焼結体の作製

焼結体の作製は住友石炭鉱業株式会社 DR.SINTER.LAB SPS-515S を用いて行った。焼結法は SPS(放電プラズマ焼結: Spark Plasma Sintering)法であり、これは加工試料を高密度に圧縮後、DC パルス特殊焼結電源より ON-OFF パルス制御通電を行って粒間結合を形成する部分に高密度エネルギーを集中させるもので、寸法精度が高く、かつ均質な焼結体を得られる。加えて従来の焼結法に比べてより低温、短時間で焼結できるという特徴がある。

焼結の図を図 5.1 に示す。カーボン製のダイの中をカーボンシートで囲み、パンチと BN ディスクで試料粉末を挟みこみ、真空中・高圧化で焼結を行う。焼結体の作製条件は表 5.2、図 5.2 であり、焼結の最高温度はアニール処理時の温度と同じとした。

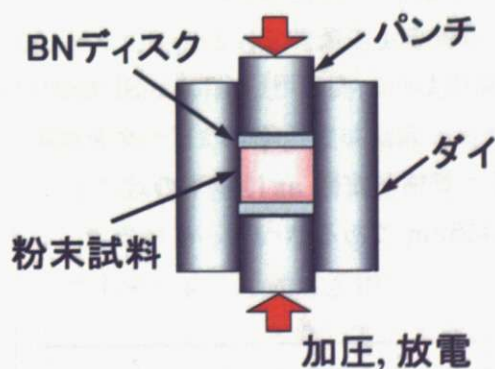


図 5.1 : 焼結の様子

粉末粒径	45 μ m
焼結温度	AlPdRe: 950°C
	AlGaPdRe: 925°C
焼結時間(X min)	10~15 分
圧力	4.5kN

表 5.2 : 焼結体作製条件

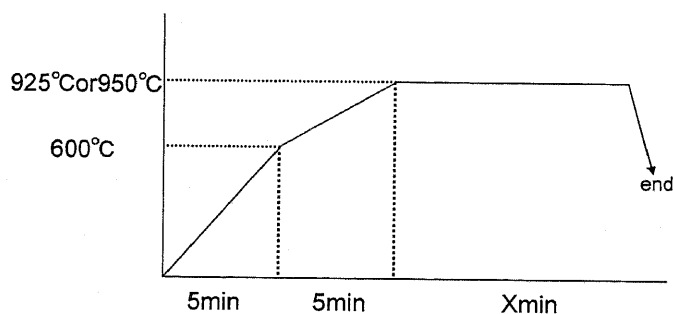


図 5.2 : 焼結の温度設定

5.2 相同定、組成分析

5.2.1 粉末 X 線回折(XRD)

アニール処理により得られた試料の一部をメノウ乳鉢にて粉碎し、CuK α 線による粉末 X 線回折法により相同定を行った。

X 線回折装置は強力 X 線発生装置(マックスサイエンス製 MXP18)を用いた。測定条件は 表 5.3 である。目的とする準結晶相の回折ピークと一致しない不純物相の同定は Powder Diffraction File(PDF)等の X 線回折データベースを用いて検討した。

なお準格子定数 a_R を求める際には表 5.4 の条件で、 $2\theta = 114^\circ \sim 119^\circ$ に含まれる (4441T1) 面と(533212)面のピークを用いて算出した。測定用粉末には Si 粉末を混ぜ、Si(531)面のピーク位置からそれぞれ 2θ のシフト補正をした。より高角側のピークを選択したのは Cu の K α_1 と K α_2 のピーク分離が容易なためである。準格子定数 a_R は以下の式によって見積もられる。なお λ は CuK α_1 線の波長であり、 $\lambda = 0.15418\text{nm}$ である。

$$a_R = \left[\frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 + n_6^2} \right] / \sqrt{2}$$

管電圧、管電流	40kV-200mA or 42kV-240mA
測定範囲	20-80deg
サンプリング間隔	0.02deg
測定方法	連続 CPS(Count Per Second)
スキャンスピード	1count/second
発散スリット	0.5deg
散乱スリット	0.5deg
受光スリット	0.15mm

表 5.3: 粉末 X 線回折測定条件(相同定用)

管電圧、管電流	40kV-200mA or 42kV-240mA
測定範囲	113.8-118deg
サンプリング間隔	0.02deg
測定方法	FT(Fixed Time)
計測時間	12s
計測単位	count
発散スリット	0.5deg
散乱スリット	0.5deg
受光スリット	0.15mm

表 5.4: 粉末 X 線回折測定条件(準格子定数用)

5.2.2 SEM-EDS

組織の観察・組成分析は物性研究所の SEM-EDS(日本電子 JSM-5600, Oxford Link ISIS)を用いて行われた。試料を適当な厚みで地面に対して垂直に切り出し、#1500 の耐水ペーパーで研磨したものを観察した。また、焼結体の場合には得られた SEM の写真より、NIH : ImageJ を用いて準結晶相と第二相との比率を求めた。この手法は焼結前では空洞が多すぎて適用できなかった。

組成分析の際には標準試料として Co を用い、研磨後が見える面のみを測定した(研磨後が無い部分は凹んでいる部分であり、焦点があっていない)。なお分析の際に指定する領域は $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 以上の領域とし、どうしてもそれ以上の領域が指定できない場合、及びごくわずかな第二相の分析の場合のみスポット指定して測定を行った。このようにして試料中から準結晶相を何点かを測定し、平均化してその母合金の分析組成とした。このときに試料の測定する部位によって値が大きく異なる場合は、アニール処理による拡散が不十分、もしくは試料が傾いている(試料台に対して平行でない、焦点がわずかにずれる)、と考えられる。

5.3 物性測定

5.3.1 ゼーベック係数

ゼーベック係数の測定はULVAC理工社製の高温ゼーベック係数測定装置ZEM-1を用いて行った。この装置の概略図を図 5.3 に示す。測定方法は定常温度差法と呼ばれる手法である。角柱状(1~3mm 角、長さ 6~10mm)に加工した試料を 2 つのブロックで挟み、片側のブロックに付属したヒーターによって加熱し、試料両端に温度差をつける。温度差のついた試料に接触しているプローブ(クロメル・アルメル熱電対)のリード線(クロメル線)により A・B 間の起電力差(ΔV)を読み取る。この起電力差をプローブで測定された A・B 間の温度差(Temp.b - Temp.a)で割ることでゼーベック係数を求めるが、このときクロメル線の両端にも温度差がつき起電力が生じるため、上で求めたゼーベック係数からクロメルの素線ゼーベック係数を差し引くことで試料のゼーベック係数が求められる。本実験では温度差を 20℃, 35℃, 50℃と 3 点設定し、これらの値を最小二乗一次回帰したものを最終的なゼーベック係数として得ている。測定は、約 100℃~700℃の温度範囲で、酸化防止のため He 雰囲気中で測定を行った。測定室内の加熱は赤外線イメージ炉を用いており、10 秒毎に温度をモニターし、前の温度との差が 0.1℃となったところで温度安定とみなし測定を行う。さらに、測定温度・ゼーベック係数を連続測定し、5 点続けて 2%以内のばらつきとなった時点のものを採用している。

なお、この ZEM-1 では電気伝導率も同時に測定が行われる。電気伝導率は試料の形状やセッティングを正しく行わないと正確な値が得られないが、ゼーベック係数の値は形状に全く影響を受けない。このため、ゼーベック係数のみを知りたい場合には上述のような形状に切り出す必要はなく、適当な形状のまま挟み込んでプローブをきちんと接触できれば問題はないため、焼結体などはペレット状のまま測定を行った。

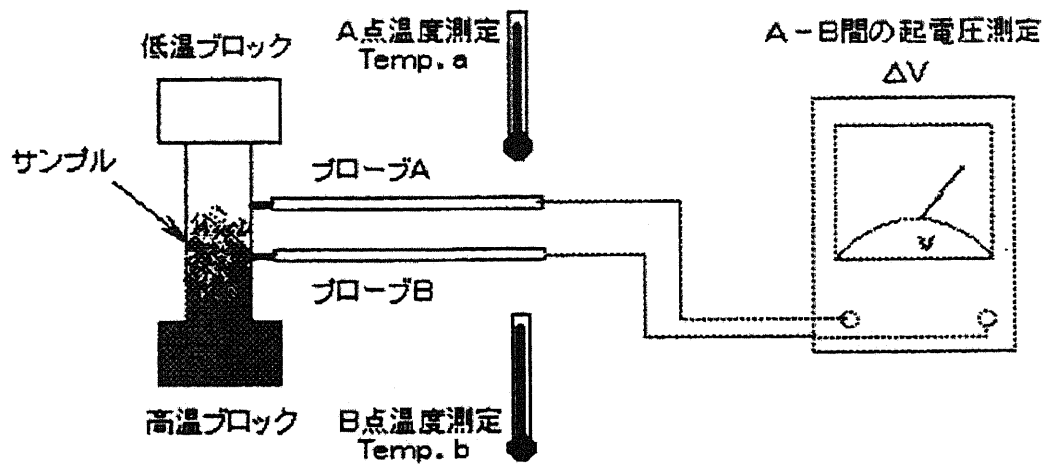


図 5.3 : ゼーベック係数測定装置の概略図

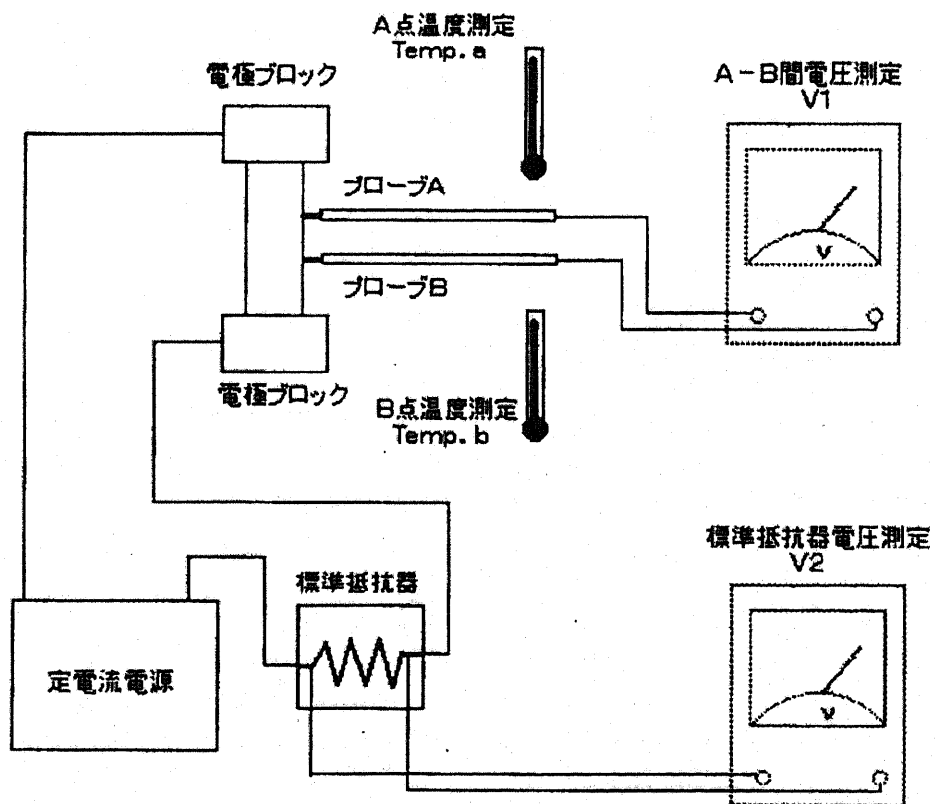


図 5.4 : 直流 4 端子法による電気伝導率測定装置の概略図

5.3.2 電気伝導率

電気伝導率は上述のゼーベック係数と同じ装置(ULVAC 理工社製 ZEM-1)もしくは東陽テクニカ社ホール効果・比抵抗測定装置 ResiTest8300 を用いて行われた。ResiTest8300 はペレット状に作製される焼結体の電気伝導率を測定するために用いた。

ZEM-1 の測定原理は直流 4 端子法(図 5.4)であり、直方体試料に対する電気抵抗率 ρ を求める基本原理式は、

$$\rho = R \frac{V_1 b t}{V_2 L}$$

を用いる。ここで R は標準抵抗、 V_1, V_2 はそれぞれプローブ間、標準抵抗の電圧、 b, t 及び L はそれぞれ試料の幅、厚さ及びプローブ端子間距離である。この装置のプローブ端子間距離は 4.1mm となっている。あらかじめ幅と厚さを測っておいた試料の両端に電流を流し、プローブ間の起電力差を測定することで電気抵抗率が得られ、その逆数が電気伝導率となる。また、接触熱起電力の影響を除くために試料に流す電流の向きを逆転した測定も行っている。測定はゼーベック係数との同時測定であり、測定温度・電気抵抗率の連続測定で 5 点続けて 2%以内のばらつきとなった時点のものを採用し、温度差 3 点で測定した値の平均値を測定結果として得ている。これも測定室内は He 雰囲気とし、温度範囲は約 100℃～700℃である。

ResiTest8300 では van der Pauw 法で電気伝導率を測定している。van der Pauw 法は電気抵抗やホール係数を測定する方法の一つであり、最大の特徴は任意形状の試料に対して用いることができるという点である。ただし、この方法を適用できる試料としては、以下に示すような条件を満足している必要がある。

- ・試料の厚さ d は均一である
- ・試料表面には細孔が存在しない(単一連結領域)
- ・電極は試料周縁に付けられている
- ・電極は抵抗の影響が無視できるほど小さい

これらの条件を考慮した上で、図 5.5(a)に示すように試料に四つの端子を取り付け、AB 端子間に電流を流したときに生じる CD 端子間の電位差および BC 端子間に電流を流したときに生じる DA 端子間の電位差を測定する。このとき得られる抵抗値をそれぞれ $R_{AB,CD}$, $R_{BC,DA}$ とすると、

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{AB,CD} d}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{BC,DA} d}{\rho}\right) = 1$$

という関係が成り立つ。この式から等方的な試料の電気抵抗率 ρ は次式のように求まる。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2}$$

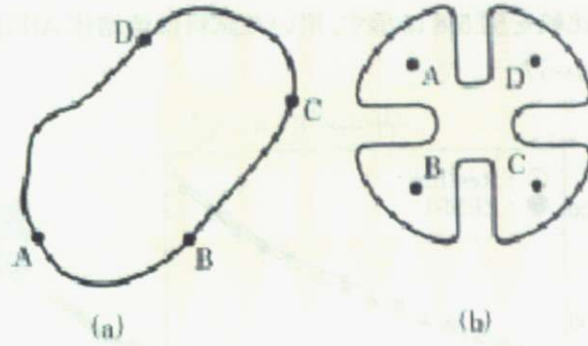


図 5.5 : van der Pauw 法における電極配置 (a)任意形状, (b)四葉のクローバー型

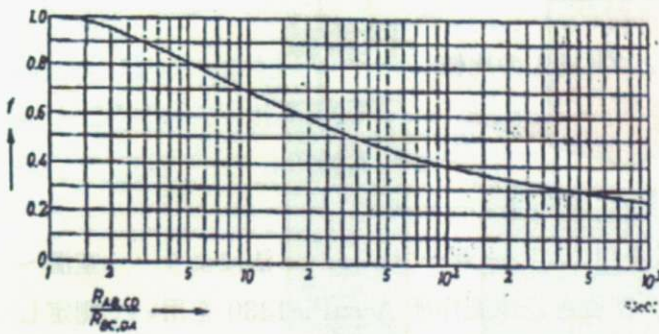


図 5.6 : van der Pauw 法における補正因子 f

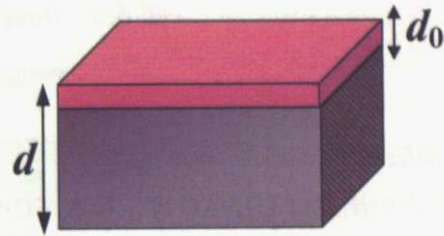


図 5.7: 不均一な試料

ここで、補正因子 f は抵抗値の比 $R = R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ のみによって決まる関数であり、以下に示すような関係を満たしている。また、この f は図 5.6 のように数値表として与えられている。

$$\frac{R-1}{R+1} = f \cosh^{-1} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\}$$

以上のことから試料の厚み d が既知であるならば、抵抗値 $R_{AB,CD}$, $R_{BC,DA}$ を測定することによって抵抗率 ρ を求めることができる。また、図 5.5(b)に示すような四葉のクローバー型の形状は、取り付けた電極の状況による影響を少なくすることができる。

ところで、van der Pauw 法は試料の形状を問わない非常に便利な方法であるが、試料が均一であることが求められる。仮に厚さ d の試料が不均一で、表面からの厚さ d_0 の部分における電気伝導率が小さいならば、厚さ $d-d_0$ の部分における電気伝導率が支配的になると考えられる。これは図 5.7 に示すような状態で、金属ドーピングの不均一さも同じ状態であると考えられる。このとき、試料の厚さ d はマイクロメータで測定できるが、電流が流れやすい厚さ $d-d_0$ は分からないものとする。実際に求めたいのは厚さ $d-d_0$ の部分における電気伝導率 σ_{real} であるが、測定から得られるのは全体の電気伝導率 σ であり、この二つの量の間には次のような関係が成り立つ。

$$\sigma_{\text{real}} > \sigma$$

つまり、不均一な試料の場合、見かけ上電気伝導率が小さく観測されることになってしまう。

この二つの測定方法による比較を図 5.8 に示す。用いた試料は焼結体 AlPdRe 準結晶であるが、測定方法による差は見られなかった。

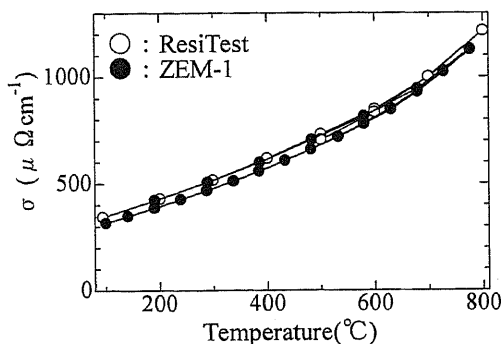


図 5.8 : ResiTest と ZEM-1 の比較

5.3.3 熱伝導率

熱伝導率の測定は ULVAC 理工社製 TC-7000 を用いてレーザーフラッシュ法により 室温～700℃の温度範囲で熱拡散率、比熱測定を行い、密度を島津製作所 AccuPic1330 を用いて測定した。レーザーフラッシュ法とは厚さ一定で密度 ρ の平板上試料にレーザー光を照射し、裏面の温度履歴曲線を解析することにより、熱拡散率 α 、比熱 C_p を求め、

$$\kappa = \rho \cdot \alpha \cdot C_p$$

を用いて熱伝導率 κ を求める手法である。試料がポーラスであるために形状より計算される密度は用いず、密度計でもって測定を行っている。

まず TC-7000 及びレーザーフラッシュ法について説明する。図 5.9 に示すように厚さ L の試料にレーザー光を照射したとき、試料裏面の温度変化 $T(L, t)$ は 1 次元の熱拡散方程式を解くことで、

$$T(L, t) = T_M \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \right) \alpha t \right]$$

と与えられる。ここで T_M は温度上昇の最大値、 t はレーザー光照射後の経過時間である。温度履歴は図 5.10 に示すような曲線となるが、レーザー照射の時間が試料裏面上昇に要する時間に比べて十分に小さい場合、熱拡散率 α は次の式で表すことができる。

$$\alpha = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

ここで $t_{1/2}$ は試料表面にレーザー光が照射されてから、裏面の温度が最大値 T_M の 1/2 に達するまでの時間である。このようにして、熱拡散率は厚さを測った試料にレーザー光を照射したときの裏面の温度を赤外線検出器で測定し(図 5.10)、 $t_{1/2}$ を求めることで得られる。

一方で比熱の測定は、室温において試料と標準試料との比較から室温における試料の比熱を求

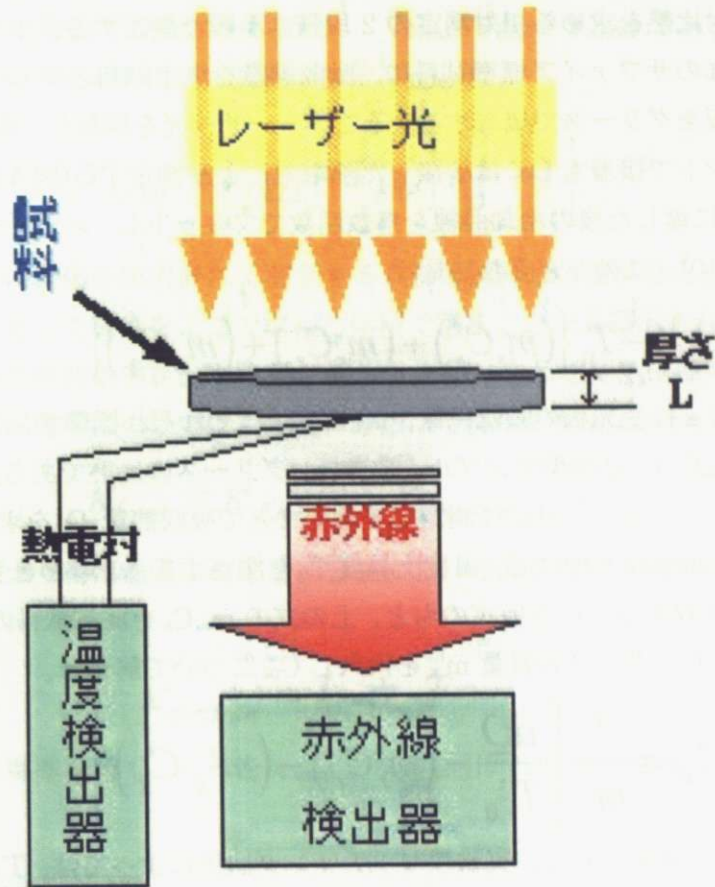


図 5.9 : レーザーフラッシュ法の概略図

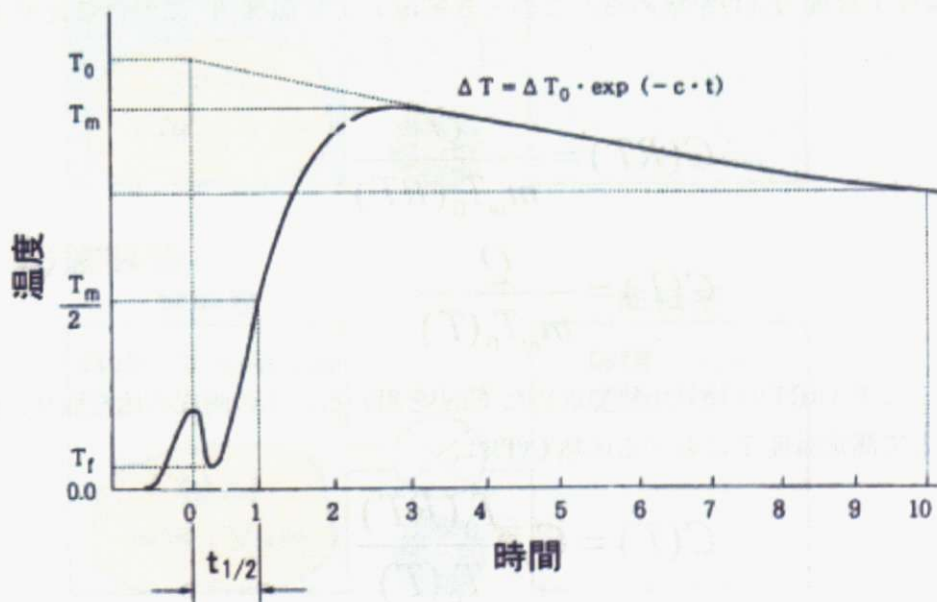


図 5.10 : レーザー照射時の試料裏面の温度履歴

める絶対測定と、室温におけるレーザー光照射時の最高上昇温度と高温における最高上昇温度の比較から高温時の相対比熱を求める相対測定の2段階の手順で測定する。まず絶対測定については、始めに比熱が既知のサファイア標準試料に、吸収熱量を測定試料と同じにするためにグラッシカーボンの受光板をグリースで接着する。そこへレーザー光を照射し、温度上昇度 T_0 を試料裏面にアルミナセメントで接着もしくは溶接した熱電対により測定する(図 5.8)。ここでの温度上昇度 T_0 とは最大温度に達した後の冷却曲線を指数関数でフィットし、レーザー光照射時 $t=0$ のときの切片とする(図 5.10)。このとき吸収熱量は、

$$Q = \frac{1}{a} T_0 \left\{ (m_s C_s) + (m_r C_r) + (m_g C_g) \right\}$$

で与えられる。ここで a は受光板の吸収係数、 m_s, m_r, m_g はそれぞれ標準サンプル、受光板、グリースの質量であり、 C_s, C_r, C_g は標準サンプル、受光板、グリースの比熱である。 a 及び全ての比熱は既知であり、質量もレーザー照射前に測定しておくことで吸収熱量 Q を求めることができる。測定試料も同様に受光板を貼り付けて、温度上昇度 T_0 を測定する。このとき受光板が上で求めた熱量 Q と同じ熱量を吸収するという仮定のもと、上の式の m_s, C_s を測定試料の質量 m_m 、比熱 C_m 及び測定試料に塗布したグリースの質量 m'_g を代入し C_m について解くと、

$$C_m = \frac{1}{m_m} \left[\frac{aQ}{T'_0} - (m_r C_r) - (m'_g C_g) \right]$$

となり、室温での比熱が求められる。実験のセッティング次第によっては、 T'_0 が小さくなるために、絶対比熱の値が大きくなってしまふ。次に、高温時の比熱の導出法である相対測定について述べる。試料は受光板をはずし、表面をカーボンスプレーで黒化处理した後、室温においてレーザー光を照射し、温度上昇度 $T_0(RT)$ を求める。次に、測定を行う温度まで試料を加熱し、その温度 T における温度上昇度 $T_0(T)$ を求める。このとき室温および温度 T における比熱をそれぞれ $C(RT), C(T)$ として、

$$C(RT) = \frac{Q}{m_m T_0(RT)}$$

$$C(T) = \frac{Q}{m_m T_0(T)}$$

と表される。ここで $C(RT)$ は絶対比熱で求めた C_m を用いる。上の両式の比を取り、 $C(RT)=C_m$ を代入することで測定温度 T における比熱 $C(T)$ は、

$$C(T) = C_m \frac{T_0(RT)}{T_0(T)}$$

として求められる。

最後に密度の測定について述べる。密度測定は定容積膨張法により行われた。この測定の概略図は図 5.11 に示す。試料の体積を V_{SAMP} とし、既知の量として試料室の体積を V_{CELL} 、膨張室の体積を V_{EXP} とする。まず、試料室のみに充満させた気体(He ガス)の平衡圧を P_1 とし(図 5.10(a))、

また試料室と膨張室とのバルブを開けた時(図 5.10(b))の平衡圧を P_2 とすると、膨張前の試料室の体積は $V_{CELL}-V_{SAMP}$ 、膨張後の全体の体積は $V_{CELL}+V_{EXP}-V_{SAMP}$ であるから、膨張時の温度変化が無ければボイルの法則を用いて試料の体積 V_{SAMP} は、

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - V_{EXP} \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

で与えられ、平衡圧の変化を圧力計にて測定することで試料の体積が得られる。真密度はあらかじめ、電子天秤で測定した質量をここで求めた体積で割ることで見積もられる。

このようにして得た熱拡散率 α 、比熱 C_p 、密度 ρ を掛け合わせて熱伝導率 κ を得た。さらに電子熱伝導率と格子熱伝導率については、上述の方法にて得た κ を κ_{total} とし、

$$\kappa_{total} = \kappa_{electron} + \kappa_{phonon}$$

とする。さらに実験より得た電気伝導率を、金属における熱伝導率と電気伝導率の関係式であるウィーデマン・フランツ則、

$$\kappa_{electron} = L \cdot \sigma \cdot T$$

に代入して電子熱伝導率を得て、これを κ_{total} より差し引いて格子熱伝導率 κ_{phonon} を得た。

a) 膨張前



b) 膨張後

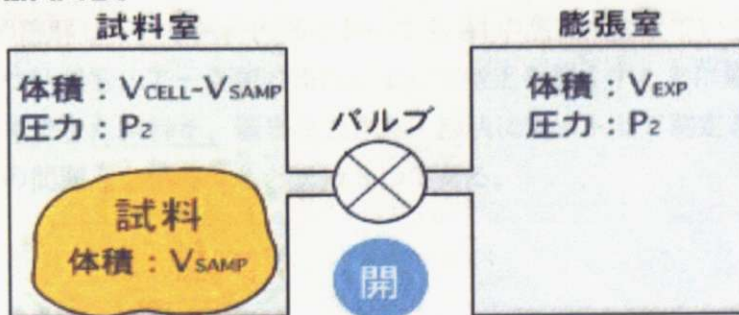


図 5.10 : 定容積膨張法による真密度測定装置の概略図

AlPdRe 準結晶は Kiriara の博士論文でも述べられているように、AlPdRe 準結晶はポーラス状であるため、Bulk 体での測定では真密度が出ないと考え、XRD に使用したような粉末にして、粉末試料密度を真密度とした。ただし AccuPic1330 は粉末の密度測定についての値を保障はしていないため注意が必要である。加えて、絶対比熱の値についても Hamamatsu らの結果より正確な値が出ないようである。これらに対する考察は第 6 章の焼結体の評価にて行う。

第6章 焼結体の評価

6.1 AlPdRe 準結晶の組織

AlPdRe 準結晶はアーク溶解とアニール処理によって作製されるが、そのようにして作製された試料の写真を図 6.1、図 6.2 に示す。両方とも試料の下部がアーク炉の銅ハースに接している（地面と接して平行）部分である。図 6.1 より、組織が下部中央から放射状に、縦に伸びるようになっていることがわかる。また図 6.2 の下部中央のやや左部分が歪んだように見えるのは、アーク溶解後の母合金において、この部分に空乏ができていたためである。

このような放射状の組織が出現する理由は、AlPdRe 準結晶相が Al_3Pd と $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ の二つの物質の反応によって生成するためである。図 6.3、図 6.4 はアーク溶解が終わった段階における母合金の SEM の写真である。図中では 3 つの相が確認できる、白色部： $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相、黒色部： Al_3Pd 相、灰色部：AlPdRe 準結晶相である。このときには準結晶相はごくわずかであり、ほとんどは $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相と Al_3Pd 相の層状組織となっている。図 6.5 はアニール処理が終わったときの SEM の写真である。Kirihara らが既に報告してあるように、アニール処理によって Al_3Pd 相は液体となり $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相に吸収されるような包晶反応によって準結晶相は生成する。このときに Al_3Pd 相の領域は空洞となり、結果として作製された試料は空洞率が 40% もの非常にポーラスな組織となる。この準結晶相の生成はアニール処理後約 30 分もすれば終了し、それ以上のアニール処理は試料の均質化のためのみである。

余談ではあるが AlPdRe 準結晶、AlGaPdRe 準結晶を作製する際に、しばしば出現した第 2 相は $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相であった。準結晶は上述のような機構によって生成するため、試料作製後に $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相を確認してしまうとこれを除去することはほぼ不可能である。例えばアニール処理の温度や時間を変化させてこれを取り除く試みは徒労に終わった。AlPdRe 準結晶相は $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相よりも塩酸に溶けにくいために、エッチング処理をして除去できる可能性もあるが、塩酸に触れている部分の AlPdRe 準結晶の組成も変化してしまう、また残留した $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ は試料内に点在するため、正確に $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ のみを取り除くのは困難が伴うものと思われる。

アーク溶解において、母合金内部に空乏が発生してしまう理由は Al と Re の融点の差が最たる原因ではないかと思われる。Al と Re では、Re の融点(3160℃)は Al の沸点(2060℃)よりもずっと高い。そのため溶解している試料内部においても Al の蒸発が起きているのではないかと考えられる。この点についても、アーク炉の操作によって空乏を無くすことは難しいものと思われる。

アーク溶解において、母合金内部に空乏が発生してしまう理由は Al と Re の融点の差が最たる原因ではないかと思われる。Al と Re では、Re の融点(3160℃)は Al の沸点(2060℃)よりもずっと高い。そのため溶解している試料内部においても Al の蒸発が起きているのではないかと考えられる。この点についても、アーク炉の操作によって空乏を無くすことは難しいものと思われる。

従来はこうしてできた試料を、適当な大きさ・形状にカットして測定を行っていた。この試料における測定上の問題点を整理すると次の 3 つである。



図 6.1 : アニール処理後の
AlPdRe 準結晶①



図 6.2 : アニール処理後の
AlPdRe 準結晶②

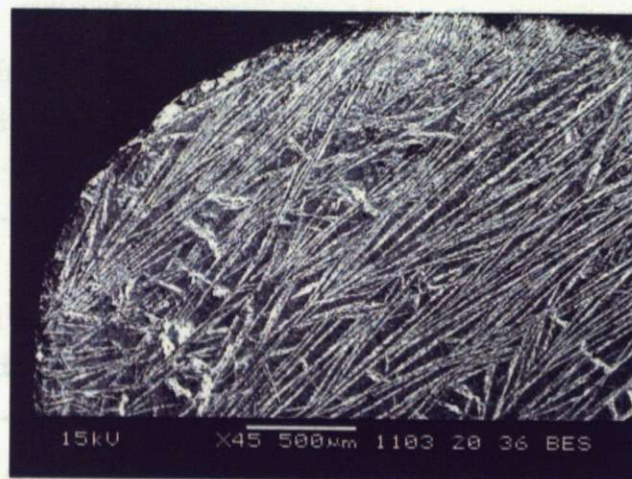


図 6.3 : アーク溶解後の SEM(×45、組成像、
白色部 : $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 、黒色部 : Al_3Pd)

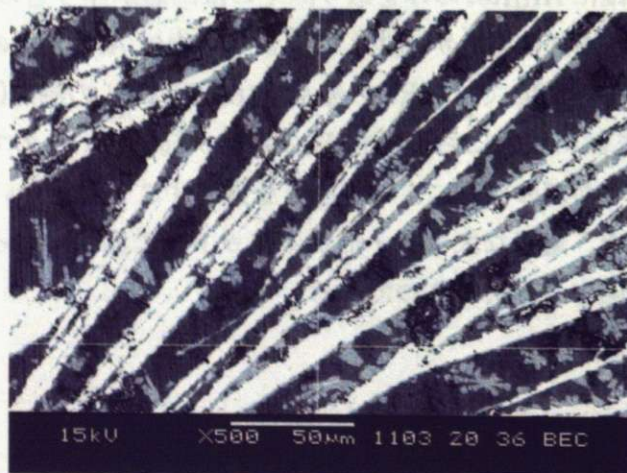


図 6.4 : アーク溶解後の SEM(×500、組成像、
白色部 : $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 、黒色部 : Al_3Pd
灰色部 : AlPdRe 準結晶相

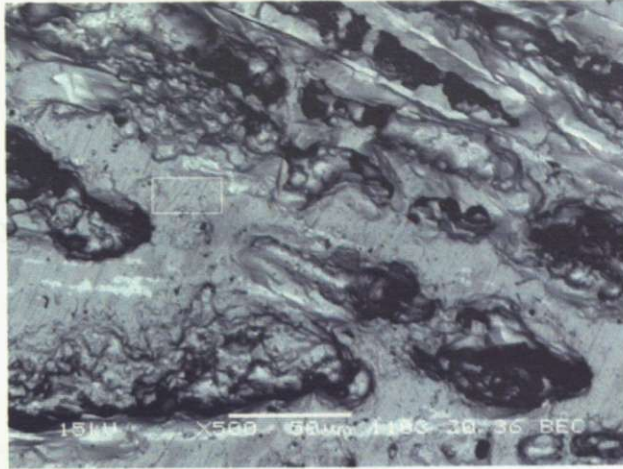


図 6.5 : AlPdRe 準結晶 : アニール処理後の
SEM($\times 500$ 、組成像)

1. 試料に異方性が生じる。図 6.1, 6.2 中で、地面と平行な方向と垂直な方向とで電気伝導率、熱伝導率に 2 倍程度の差がある。これについては Hamamatsu も報告している。
2. 試料にクラックが発生しやすい。これは $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相が Al_3Pd 相を吸収する過程で試料が膨張するからである。簡単に長さを計ったところ一辺の長さが 10%~20%ほど長くなっており、試料全体としては 50%前後体積が大きくなっていると思われる。アニール処理した母合金は全体として歪んでおり、それに耐え切れない部分には大きなクラックが発生している。切り出した試料でも表面には見えなくとも、内部に多数のクラックが入っているものと思われる。また、アーク溶解後に発生する空乏はこの膨張・歪みによって押し潰されたように埋まっており、この部分が他の部分と組織が変わっていることは明らかである。このクラックはゼーベック係数には影響を与えないが、電気伝導率に大きく影響する。同じゼーベック係数が観測された試料でも、電気伝導率は数倍もの差がある場合がある。
3. 測定方法の問題でもあるが、レーザーフラッシュ法ではこの試料の正確な絶対比熱の値が測定できない。比熱は本来試料の形状に影響を受けない物性値であるが、上記 1 のように試料を切り出す方向を変えて測定すると値が変わったと Hamamatsu が報告している。また DSC での測定結果とレーザーフラッシュ法での値を見比べると、室温で 2 倍近く値が違っている。

さらに可能性の一つとして、元素置換によって試料の機械強度が変わってしまう場合も問題である。Al-Pd-TM 系準結晶では Re が入っている試料の多くはポーラスとなる。今回行った AlGaPdRe 準結晶でもほぼ同じ程度にポーラスではあるが、実際には AlPdRe 準結晶よりもわずかに頑丈な試料ができており、クラックや歪みが少ないように感じた。このときの組織の変化は SEM では確認できない程度の差であったが、この試料作製方法では AlPdRe 準結晶と AlGaPdRe 準結晶の物性の差がクラック等の影響であるのか、組成の影響であるのか判断できない。

これらの問題点はどれも実験操作によって解決が不可能なものである。そのため同じ組成でも

多くの試料を作り、その中から最も良い電気伝導率を示した試料がおそらくはクラックが最も少なかったものであろうと判断するしかなかった。

6.2 放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering:SPS)体の作製

上述のような問題点を解決するために、焼結体の作製を試みた。その結果を以下にまとめる。

6.2.1 SEM,XRD

焼結体の作製は、試料作製の章で述べたようにアニール処理温度で長くて 15 分間の焼結で十分である。これより得られる試料の密度を、粉末を測定した真密度と比較して、必ずしも完璧に操作することが可能なわけではないが、概ね真密度の 90%以上の値を示す。AlPdRe 準結晶は粉末では概ね $6.2\sim 6.5\text{cm}^3/\text{g}$ の密度を示し、焼結しない試料の形状から密度を求めると $3.9\text{cm}^3/\text{g}$ 前後である。なお焼結の様子は SPS のパンチの Z 軸位置から観察されるが、焼結はアニール温度から約 50°C ほど低い温度から始まり、5 分ほどで真密度の 80%程度に焼結される。それ以上は密度を高くするためであり、10 分間の焼結で得られる試料は概ね 80%~90%である。10 分以上の焼結では Z 軸位置はほとんど変化することはない、ごくわずかに密度が上がる場合があるのみである。また、焼結に用いる粉末の粒径についても、 $20\mu\text{m}$ と $45\mu\text{m}$ とで比較したが有意な差は見られなかったため、 $45\mu\text{m}$ まで粉砕すれば十分である。焼結体で形状から測定した密度が最も高かった試料は、用いた粉末を測定したときに $6.3\text{cm}^3/\text{g}$ であり、それと全く同じ $6.3\text{cm}^3/\text{g}$ であった。このことから AlPdRe 準結晶の真密度はこの前後の値であり、そして粉末測定で得られる値についても問題はないと考えられる。

図 6.6 はかさ密度が真密度の 80%を示した焼結体、図 6.7,図 6.8 は真密度の 90%を示した焼結体の写真である。かさ密度が 80%か 90%かで組成像においてはかなり様子が変わっていることがわかる。図 6.7、図 6.8 において灰色部が AlPdRe 準結晶相、白色部が第二相である $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相である。図 6.9 は図 6.8 と全く同じ部位の二次電子像であり、焼結前にあった空洞は全くなっていることが確認できる。焼結前の非常に空洞が多くポーラスな組織ではかさ密度は真密度の 60%程度しかなかったが、焼結体で大きく改善することに成功している。

このかさ密度 90%の試料の XRD の結果を図 6.10 に示しており、焼結前粉末、焼結体表面、焼結体を再度粉砕しなおした粉末を比較している。焼結後もほぼ単相であると言えるが、若干ながら第二相が増えており、バックグラウンドが高くなっている。図 6.8 を見ると $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ が多く見受けられ、この SEM 写真について ImageJ で解析したところ $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ はおよそ 9%入っていた。ただしこれは第二相が比較的多かった試料であり、少ないものではおよそ 3%程度であった。また、組成分析の結果では焼結の前後で組成はほとんど変化していないことを確認している。焼結体で確認できる第二相は、焼結によって増えてしまうものと、焼結前から入っているものであると思われる。

なお、焼結体は非常に頑丈な試料となる。かさ密度 80%のものは表面がくすんでいるが、かさ密度 90%以上の試料においては金属光沢が出現する。

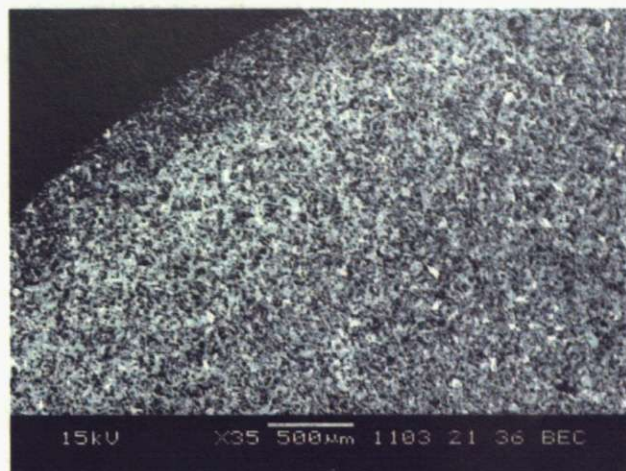


図 6.6 : かさ密度 80%の AlPdRe 焼結体
(×35、組成像)

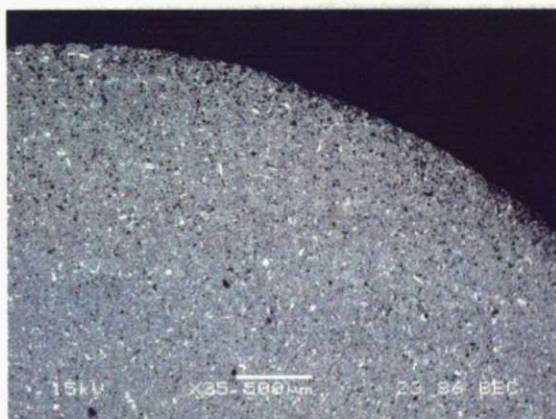


図 6.7 : かさ密度 90%の AlPdRe 焼結体
(×35、組成像)

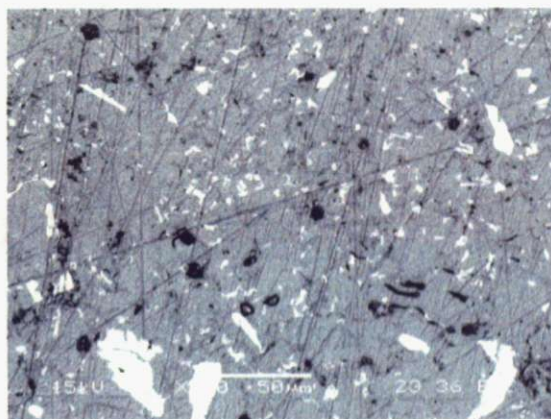


図 6.8 : かさ密度 90%の AlPdRe 焼結体
(×500、組成像)

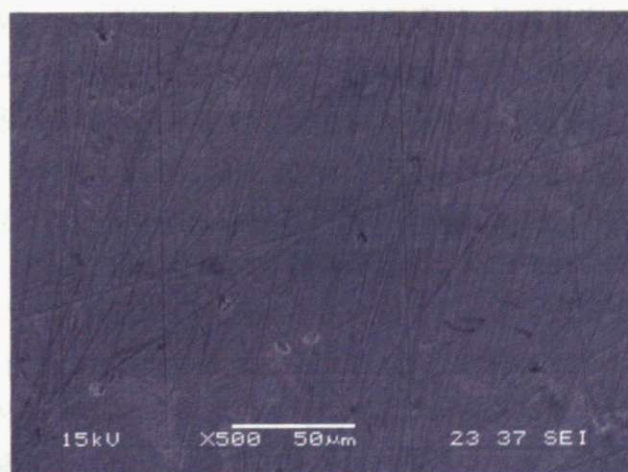


図 6.9 : かさ密度 90%の AlPdRe 焼結体
(×500、二次電子像)

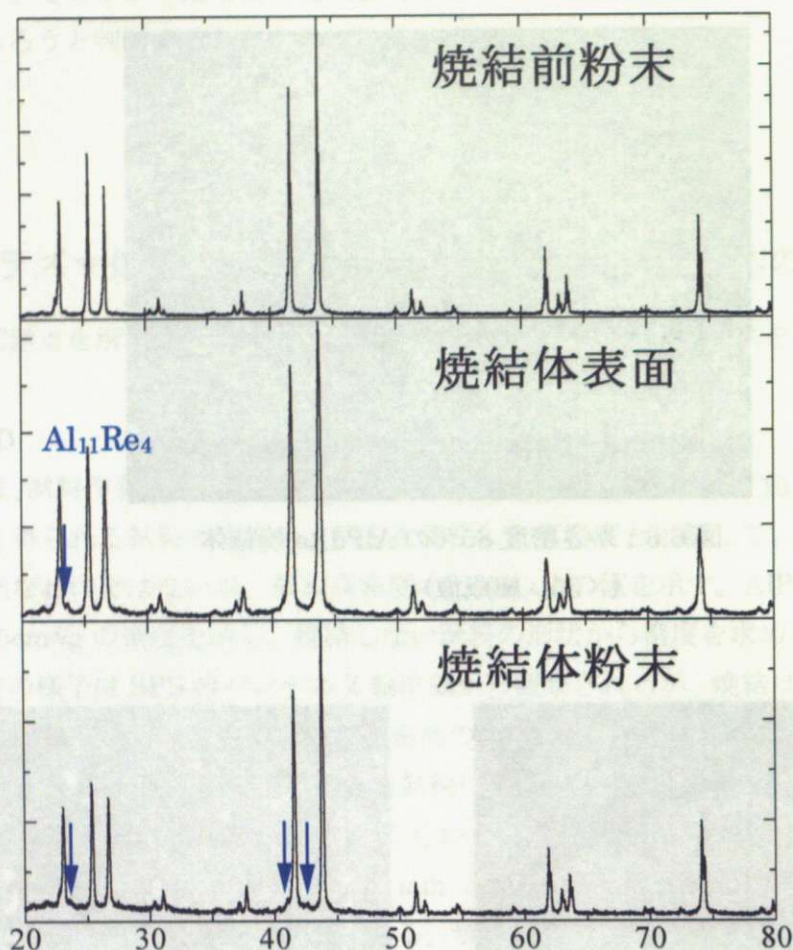


図 6.10 : 焼結前後の XRD 比較(かさ密度 90%の試料にて)

6.2.2 電気物性

では次にこれら焼結体の電気物性についての測定結果を示す。なお、今回比較している試料は仕込み組成 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ で作製された母合金から用意したものであり、この仕込み組成は AlPdRe 準結晶のうちで最もゼーベック係数 S 、性能指数 ZT が高いことがわかっている。図 6.11, 図 6.12, 図 6.13 は焼結前の母合金を地面にアーク溶解時のハースに対して垂直に切り出したものを焼結前(a)、同じ母合金から水平に切り出したものを焼結前(b)、焼結体のかさ密度が 90%、100%の試料の計 4 種類を比較している。

まずゼーベック係数について、4つの試料において差はほとんど見られない。電気伝導率には、まず焼結前の試料について異方性が確認でき、その差はおおよそ 2 倍である。そして焼結体は焼結前の電気伝導率が低いものと比較すると、4 倍から 5 倍程度伝導性が高くなっている。また、かさ密度が 90% と 100% とでも差が確認できる。ただし、図 6.6 と図 6.7 に用いたかさ密度 80% と 90% との試料との間には有意な差は見られなかった。このため 80% のデータについてはグラフには載せていない。かさ密度の差が必ずしも電気伝導率に明確に差となって現れるとは限らないようである。これらより、パワーファクターは大幅に向上している。上記のデータではゼーベック係数が $90 \mu\text{V/K}$ を下回る程度の値であるが、最大で $90 \mu\text{V/K}$ を超えるような AlPdRe 準結晶の

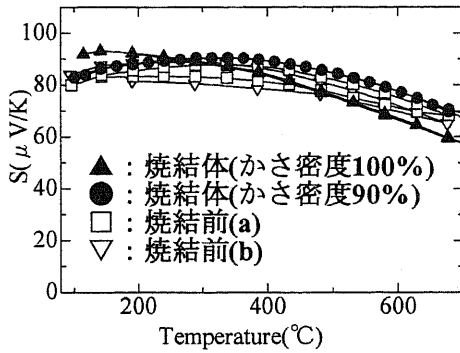


図 6.11 : AlPdRe 準結晶の焼結前後における
ゼーベック係数(S)

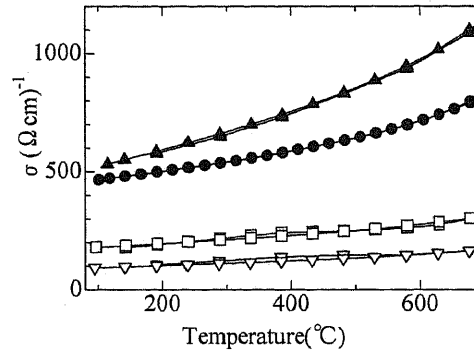


図 6.12 : AlPdRe 準結晶の焼結前後に
おける電気伝導率(σ)

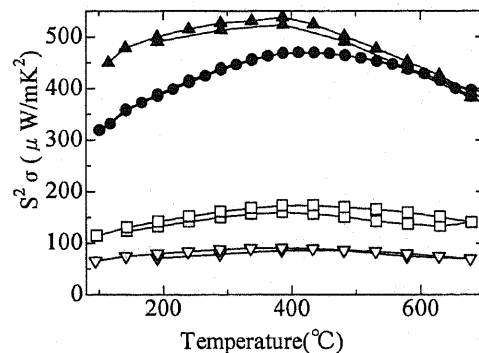


図 6.13 : AlPdRe 準結晶の焼結前後における
パワーファクター($S^2\sigma$)

場合にはパワーファクターは最大で $550 \sim 600 \mu\text{W/mK}^2$ まで達すると思われる。なお、他のゼーベック係数が全く異なる値を示す試料においても焼結の前後で比較を行ったが、上述のデータと同じようにゼーベック係数は変わらず、電気伝導率の大幅な向上が見られた。

ゼーベック係数にほとんど変化がないことから、焼結による AlPdRe 準結晶の電子構造への影響は無いものと考えられる。結果として焼結は AlPdRe 準結晶の組織のみの改善に成功していると言える。この焼結体の室温における電気抵抗率は $2000 \mu\Omega\text{cm}$ 程度であり、この値は単結晶 AlPdRe 準結晶とほぼ同程度であり、また AlPdMn 準結晶の値と比較しても大きな差は無いものである。従来報告されてきた AlPdRe 準結晶の高い電気抵抗率は、その組織による影響が大きいものと判明した。

6.2.3 熱伝導率

熱伝導率は測定方法の章でも述べたが、 $\kappa = \rho \cdot \alpha \cdot C_p$ で求められる。焼結の前後でこれを比較する際、密度 ρ は粉末から測定した値であるため同じ値である。今回の試料では $\rho = 6.3\text{g/cm}^3$ を採用した。

比熱 C_p について、過去に Hamamatsu がこの値についても異方性があるかのように値が変わっていると報告している(図 6.14[35])。図 6.14 中で A はハースに対して垂直な方向、B は水平な方向であり、各々は電気伝導率が高かった方向、低かった方向に熱を伝導させたことに対応している。比熱は本来ならば形状に全く影響を受けないはずのものである。このため、まず Hamamatsu の結果について考察を行う。図 6.14 の値をさらに絶対比熱と相対比熱とに分けて考える。室温を基準としたとき、700℃における値は共におよそ 30~40%ほど増大しており、A と B とで振舞いはほぼ同様である。測定方法のときにも述べたが、比熱は絶対比熱と相対比熱を別々に求めるため、基準となる室温での絶対比熱の値に大きな差が生じていることがわかる。今回作製した焼結体の相対比熱を図 6.15 に示すが、700℃で約 50%程度とわずかに増加幅が大きい、こちらも基本的な振舞いは同様であり、比熱の測定値は絶対比熱、相対比熱ともになんまり誤差が大きいため、この結果は Hamamatsu のそれとほぼ同じものと考えられる。次に絶対比熱であるが、図 6.14 の結果では A 方向試料においておよそ 0.50J/gK、B 方向試料において 0.62J/gK と大きく違っている。さらに今回作製した焼結体では 0.35J/gK とさらに小さい値であった。この結果は、試料の形状によって測定方法そのものに影響を及ぼしているものと考えられる。測定方法の章でも述べたように、絶対比熱の値は試料セッティングが悪いと高い値を示す。これは測定するパラメーターが、接続している熱電対からの試料表面の温度上昇だからである。このため熱電対の接着に用いるアロンセラミックの量が多い場合や、また試料表面から熱電対がわずかに浮いてしまうだけで感知する温度上昇は小さくなり、絶対比熱は大きくなってしまう。非常にポーラスであり、また円形かつ薄く加工することができない AlPdRe 準結晶では、正確に温度上昇を感知することができていないのではないかと考えられる。本研究においては、この絶対比熱 0.35J/gK と、上述の相対比熱の値を採用し、AlPdRe 準結晶焼結体の比熱とした。

熱拡散率は焼結前の試料において高温での測定ができなかった。焼結前試料では室温において、地面に対して水平方向に熱を伝導させた場合の熱拡散率のみを測定した。垂直方向に熱を伝導させた場合の結果については Hamamatsu が約 2 倍程度の熱拡散率を示すと報告している。焼結体の熱拡散率の値と、上述の焼結前試料の室温での値を基準値として、焼結体の熱拡散率の変化から見積もった高温での値を図 6.15 に示す。

焼結体では熱拡散率がかなり大きくなっている。焼結前の低い方向への熱伝導率の値と比較すると、かさ密度 90%試料で約 2 倍、かさ密度 100%試料で 3 倍近い値を示した。これらより求められる焼結の前後における熱伝導率を図 6.16 に示す。密度 ρ 、比熱 C_p を同じ値としているため、熱伝導率 κ は熱拡散率と全く同じ振舞いとなる。

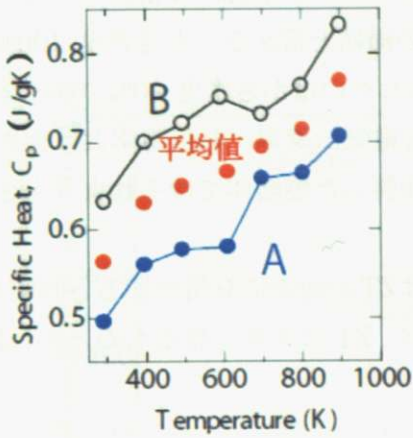


図 6.14 : 焼結前 AlPdRe 準結晶の方向による比熱の違い

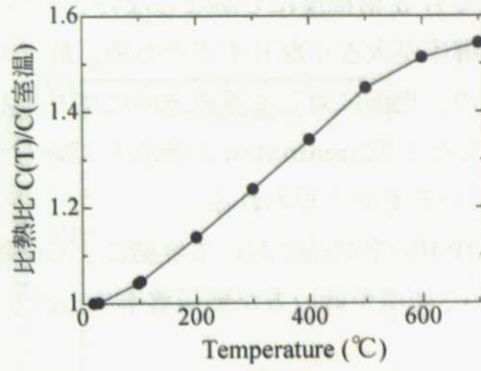


図 6.15 : 焼結体 AlPdRe の、室温を 1 としたときの相対比熱の変化

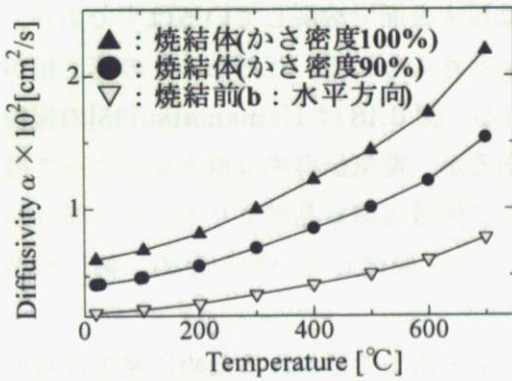


図 6.15 : AlPdRe 準結晶の熱拡散率

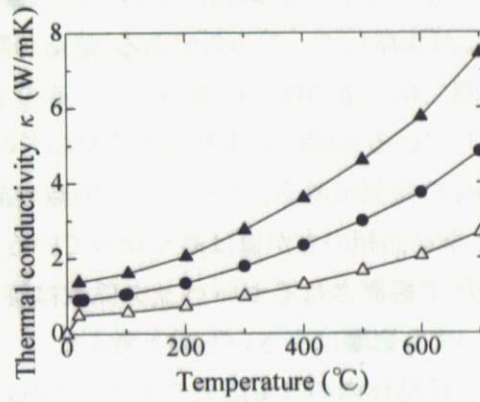


図 6.16 : AlPdRe 準結晶の熱伝導率

6.2.4 性能指数 ZT

これらより得た、焼結の前後における ZT を図 6.17 に示す。

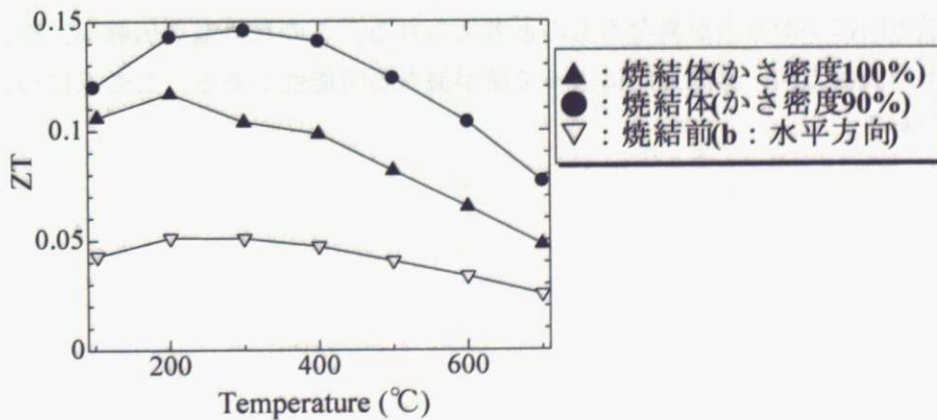


図 6.17 : AlPdRe 準結晶の焼結前後における ZT

焼結体は焼結前より大きな ZT を示した。これはパワーファクターが単純に 4 倍以上となり、熱伝導率は最大でも 3 倍程度にしかないことから当然の帰結と言える。かさ密度 100% の焼結体では熱伝導率が大きくなりすぎたため、最大の ZT を示したのはかさ密度 90% の焼結体であった。焼結前の、地面に対して垂直方向に切り出した試料も電気伝導率、熱伝導率共に大きくなり ZT が向上したと Hamamatsu が報告しているが、今回作製した焼結体ではそれよりもさらに ZT は向上しているものと思われる。

以上より、AlPdRe 準結晶において焼結による組織の改善は ZT の向上に有用であると判明した。また、適度にかさ密度が低い方が熱伝導率の上がり幅が小さく、ZT は大きくなるものと思われる。

6.2.5 焼結体の問題点

焼結体を作製する上での問題点は 3 つある。一つは第二相がわずかながら増えてしまうことである。アニール処理において準結晶相が溶けてしまうような温度域まで温度を上げてしまうと、第二相の量が多くなることがわかっている。この原因は準結晶相の生成する組成領域において、常に $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ が共存しているからである。焼結の際に試料は粉末表面で溶解しているはずであり、このことが第二相の量の増加に繋がっているのではないかと考えられる。ただし、この第二相が物性に及ぼしている影響はあまり大きくないものと思われる。図 6.18 は Hamamatsu[35] の報告した $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ の電気伝導率、ゼーベック係数の測定値であるが、電気伝導率は温度域によっては $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ より準結晶相の方が値は高くなっている。ゼーベック係数は準結晶相よりもずっと低い、実際に焼結体で観測されるゼーベック係数は焼結前とほとんど変化していないため、第二相が数%入っていても影響は小さいものと考えた。

二つ目は、焼結体内の残留応力である。これは焼結が高温・高圧で行われるために発生は避けられないものである。特に試料を加工する際に残留応力の影響が出る。試料を高速カッターで切り出すと、切り出した面の接する角の部分がかけ落ちたりし、完全な直方体状に仕上げることはかなり難しい。また熱電対のスポット溶接を行おうとすると、電流を流した瞬間に試料は弾け飛ぶ。ただし測定はこれら加工を行わなくても可能なため、実質的な問題は無い。強いて言うならば、熱電対を焼結体表面に溶接できればより正確な比熱測定が可能であるというだけである。焼きなましを行えば残留応力はなくなるかもしれないが、今回は試していないため不明である。

最後に焼結体の異方性である。焼結体の作製では上下方向からの圧力によって焼結するため、縦方向と横方向にかかる力が異なるものと考えられる。このため電気伝導率、熱伝導率についてもペレットの表面方向、垂直方向によって値が異なる可能性がある。この点についてもいずれ確認が必要である。

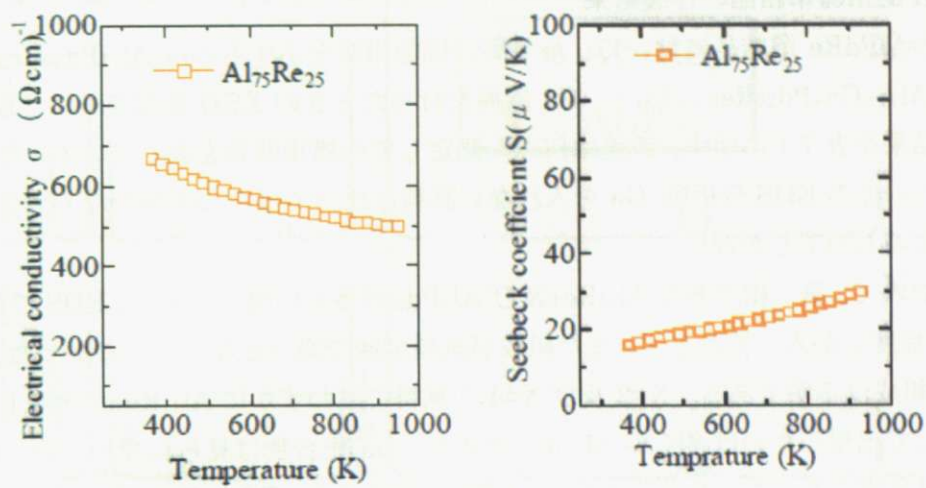


図 6.18 : $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ の電気伝導率、ゼーベック係数

第7章 Al サイトの Ga 置換効果

7.1 $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 準結晶の作製結果

Ga を入れない AlPdRe 準結晶において、最も高い性能指数を示すものは $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ である。この仕込み組成($\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$)において Ga 置換を行ったときの XRD を図 7.1 に、EDS で組成分析を行った結果を表 7.1 に示す。誤差は何点か測定しての標準偏差を表している。ただし Ga 置換した試料においての EDS 分析は、Ga を入れない試料に比べてばらつきがかなり大きいため、この値は目安程度のものでしかない。

$X=6$ の試料において、第二相である $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 及び Al_3Pd_2 が多く出現しており、EDS で分析したところ Ga は 4%程度しか入っておらず、また組成が試料全域で均一となっていなかった。このため $X=6$ の試料の組成は不明である。 $X=2$ 及び $X=4$ の試料ではわずかに $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ が出現している。なお、第二相として出現したのは多くが $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ であり、Ga 化合物は見られなかった。Ga は準結晶相、不純物相全域に入っているようである。EDS の結果より、Pd と Re の値が各試料において変わっていていることがわかる。このことより、Ga は 4%程度までしか Al サイトを置換しないことが判明した。 AlPdRe 準結晶において Al は 70%前後を占めるのに対し、Ga が 4%というのはかなり小さい。

図 7.2 では $X=0\sim4$ までの AlGaPdRe 準結晶のゼーベック係数を比較している。 AlPdRe 準結晶は組成が 1%変わるだけでゼーベック係数が負の値や、一桁になったりと大きく変化するが、Ga 置換においてゼーベック係数が大きくは変化していないことから、Ga が準結晶相の粒界に入り込んだりしていることは考えられず、Al サイトを置換しているものと思われる。図 7.2 からは、Ga2%では置換の影響が見られず、4%Ga 置換によってゼーベック係数は小さくなるように思えるが、EDS の分析結果を鑑みると遷移元素濃度が変化したことによってゼーベック係数が変わったとも考えられる。なお、ここで比較した試料は焼結前のものであり、クラック等が入っている可能性があるため電気伝導率は比較していない。

図 7.3 は $X=0\sim4$ の準格子定数の変化である。この平均原子半径は Al : 1.43 Å、Ga : 1.24 Å、Pd : 1.38 Å、Re : 1.37 Å として計算している。準格子定数は平均原子半径に比べて変化が少ない。この結果からだ Ga 置換によって共有結合性が強まったと考えられる。

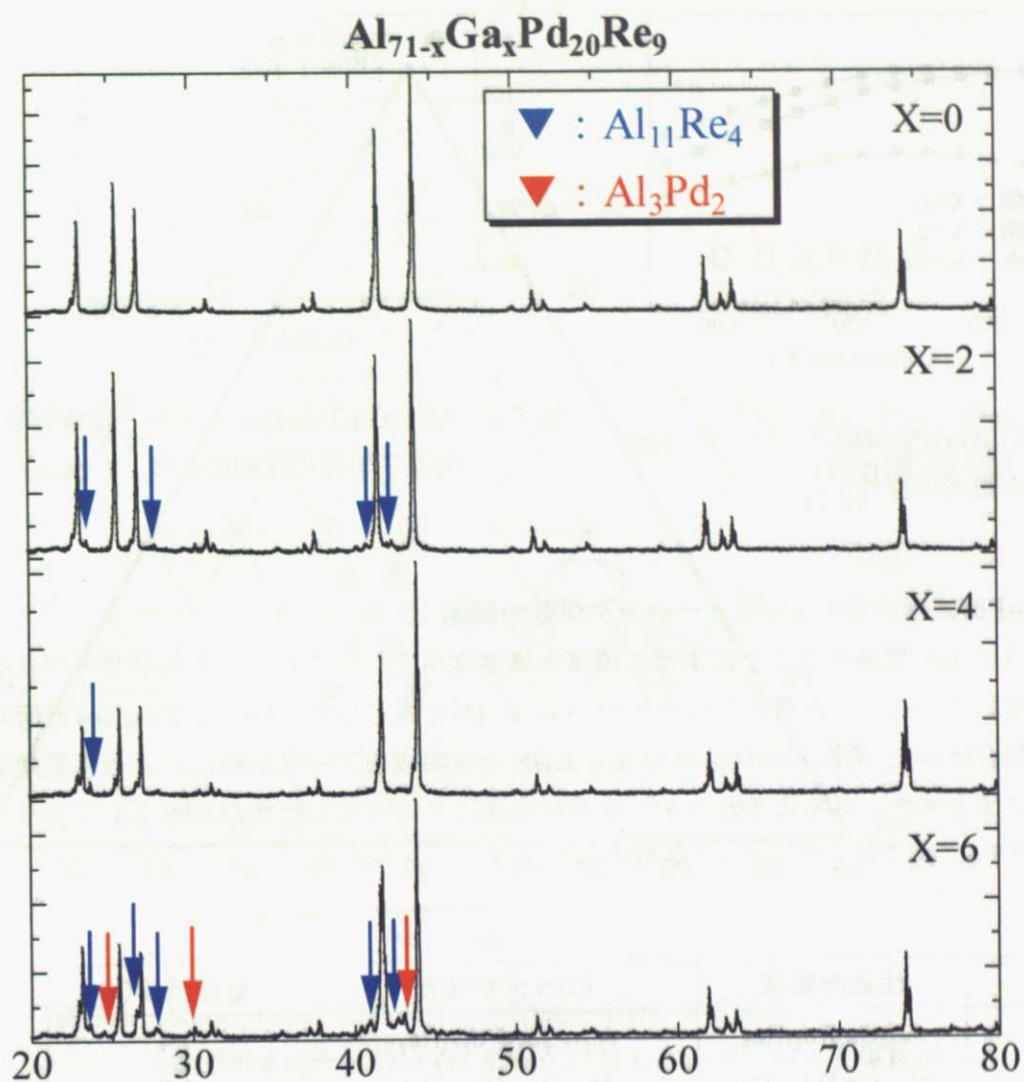


図 7.1 : $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 準結晶の XRD

仕込み組成	EDS 分析結果
$\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{88.5 \pm 0.2} \text{Pd}_{22.2 \pm 0.2} \text{Re}_{9.3 \pm 0.1}$
$\text{Al}_{69}\text{Ga}_2\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{86.0 \pm 0.3} \text{Ga}_{2.1 \pm 0.3} \text{Pd}_{22.8 \pm 0.2} \text{Re}_{9.2 \pm 0.1}$
$\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{84.0 \pm 0.3} \text{Ga}_{4.0 \pm 0.3} \text{Pd}_{23.1 \pm 0.2} \text{Re}_{8.9 \pm 0.1}$

表 7.1 : $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 準結晶の EDS 分析

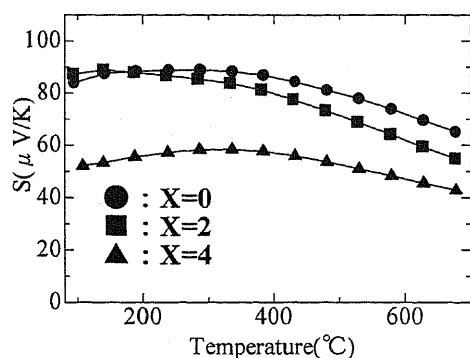


図 7.2 : $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ のゼーベック係数の組成依存性

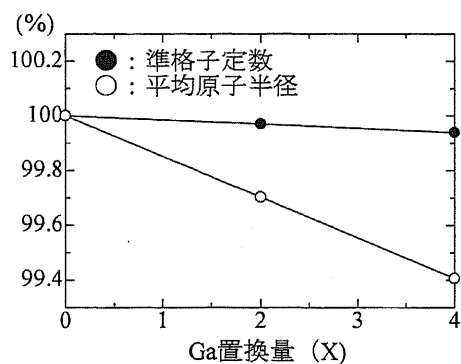


図 7.3 : $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ の準格子定数と平均原子半径の比較(Ga 径 : 1.24 Å)

7.2 AlGaPdRe 準結晶の e/a とゼーベック係数の関係

上述のように Ga 置換することによって遷移金属濃度が変わっており、それがゼーベック係数に影響を及ぼしていることが考えられたため、Ga を 4% と固定して、 $\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 近傍の組成での試料作製を試みた。それらの仕込み組成と EDS 分析組成をアーク溶解における重量減少とともに表 7.2 にまとめた。さらにそれらを三元系組成図にプロットしたものが図 7.4 であり、各々の XRD を図 7.5、図 7.6、ゼーベック係数の値を図 7.7 にまとめる。

No.	仕込み組成	EDS 分析組成	重量減少(%)
1	$\text{Al}_{66}\text{Ga}_4\text{Pd}_{21}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{63.6}\text{Ga}_{3.9}\text{Pd}_{24.1}\text{Re}_{8.5}$	1.4
2	$\text{Al}_{66.5}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20.5}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{63.8}\text{Ga}_{4.1}\text{Pd}_{23.6}\text{Re}_{8.5}$	1.3
3	$\text{Al}_{66}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$	$\text{Al}_{63.1}\text{Ga}_{4.5}\text{Pd}_{23.7}\text{Re}_{8.6}$	2.1
4	$\text{Al}_{66.5}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_{9.5}$	$\text{Al}_{63.8}\text{Ga}_{4.0}\text{Pd}_{23.7}\text{Re}_{8.5}$	1.1
5	$\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{19}\text{Re}_{10}$	$\text{Al}_{64.0}\text{Ga}_{4.1}\text{Pd}_{23.1}\text{Re}_{8.7}$	1.7
6	$\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{19.5}\text{Re}_{9.5}$	$\text{Al}_{63.4}\text{Ga}_{4.7}\text{Pd}_{23.8}\text{Re}_{8.1}$	1.7
7	$\text{Al}_{68}\text{Ga}_4\text{Pd}_{19}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{66.1}\text{Ga}_{3.0}\text{Pd}_{21.8}\text{Re}_{9.2}$	1.5
8	$\text{Al}_{67.5}\text{Ga}_4\text{Pd}_{19.5}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{64.9}\text{Ga}_{3.8}\text{Pd}_{22.2}\text{Re}_{9.0}$	1.6
9	$\text{Al}_{68}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_8$	$\text{Al}_{66.5}\text{Ga}_{3.1}\text{Pd}_{21.2}\text{Re}_{9.2}$	2.4
10	$\text{Al}_{67.5}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$	$\text{Al}_{65.2}\text{Ga}_{4.2}\text{Pd}_{21.7}\text{Re}_{8.9}$	1.4
11	$\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{21}\text{Re}_8$	$\text{Al}_{64.6}\text{Ga}_{4.5}\text{Pd}_{22.1}\text{Re}_{8.8}$	1.2
12	$\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20.5}\text{Re}_{8.5}$	$\text{Al}_{64.5}\text{Ga}_{4.8}\text{Pd}_{22.1}\text{Re}_{8.7}$	1.1
13	$\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$	$\text{Al}_{64.0}\text{Ga}_{4.0}\text{Pd}_{23.1}\text{Re}_{8.9}$	1.4

表 7.2 : AlGaPdRe 準結晶の仕込み組成と EDS 分析組成

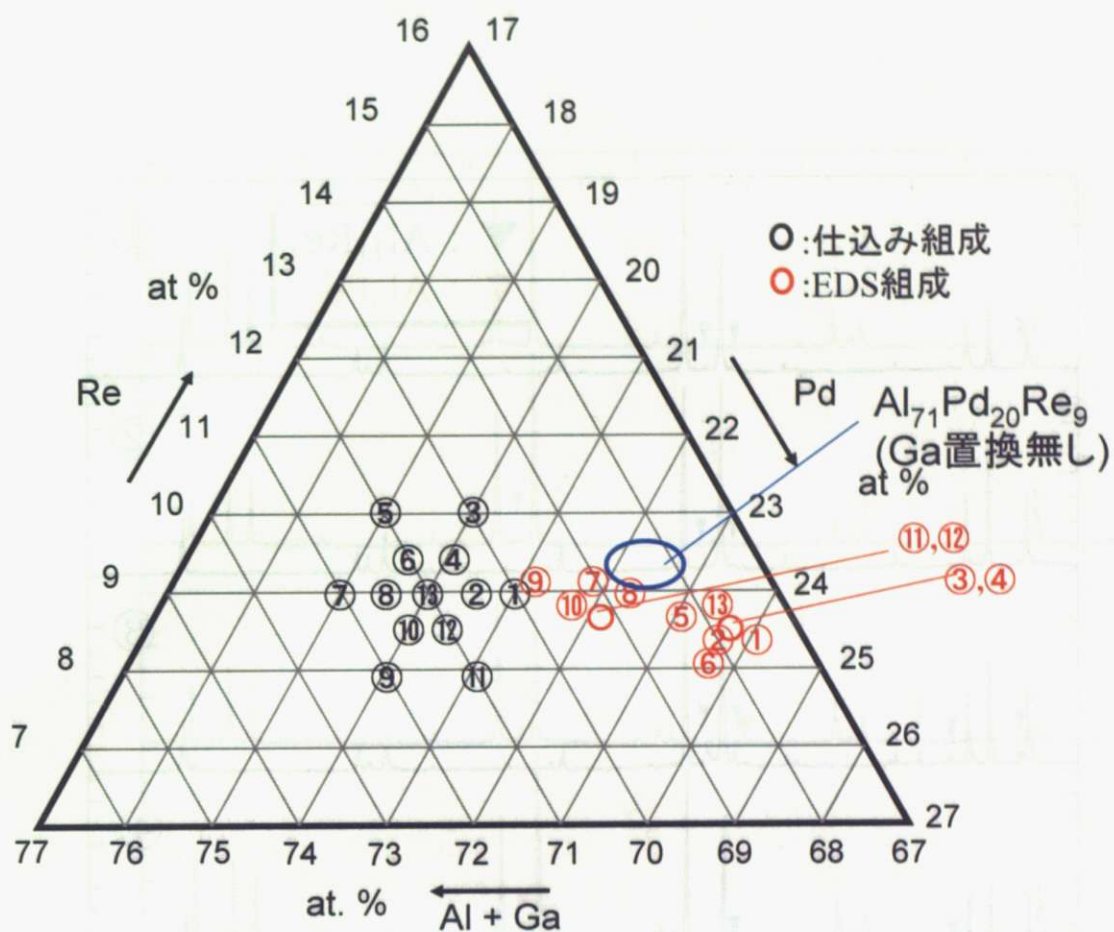


図 7.4 : AlGaPdRe 準結晶の仕込み組成と EDS 分析組成

(青で囲まれた部分は Ga 置換前に最も高いゼーベック係数が
観測された EDS 組成領域)

単相 : ⑦⑫

微量の $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相 : ①②④⑧⑬

微量の Al_3Pd_2 相 : ⑩⑪

微量の $\text{Al}_{11}\text{Re}_4, \text{Al}_3\text{Pd}_2$ 相 : ⑥

$\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ 相 : ③

Al_3Pd_2 相 : ⑨

$\text{Al}_{11}\text{Re}_4, \text{Al}_3\text{Pd}_2$ 相 : ⑤

Ga が 4% 入らなかった試料 : ⑦⑨

表 7.3 : AlGaPdRe 準結晶の作製結果

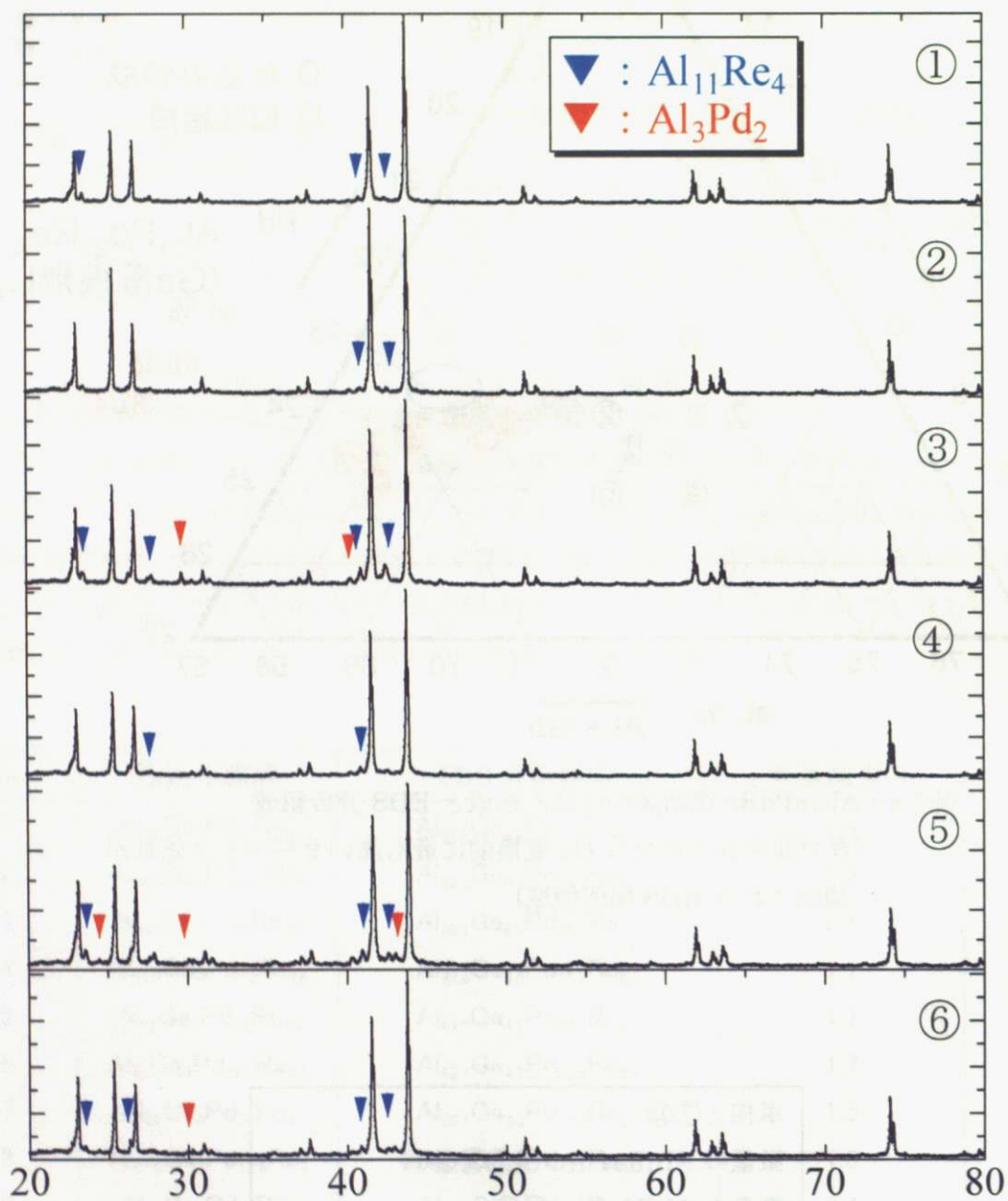


図 7.5 : AlGaPdRe 準結晶の XRD : 1 ~ 6 番

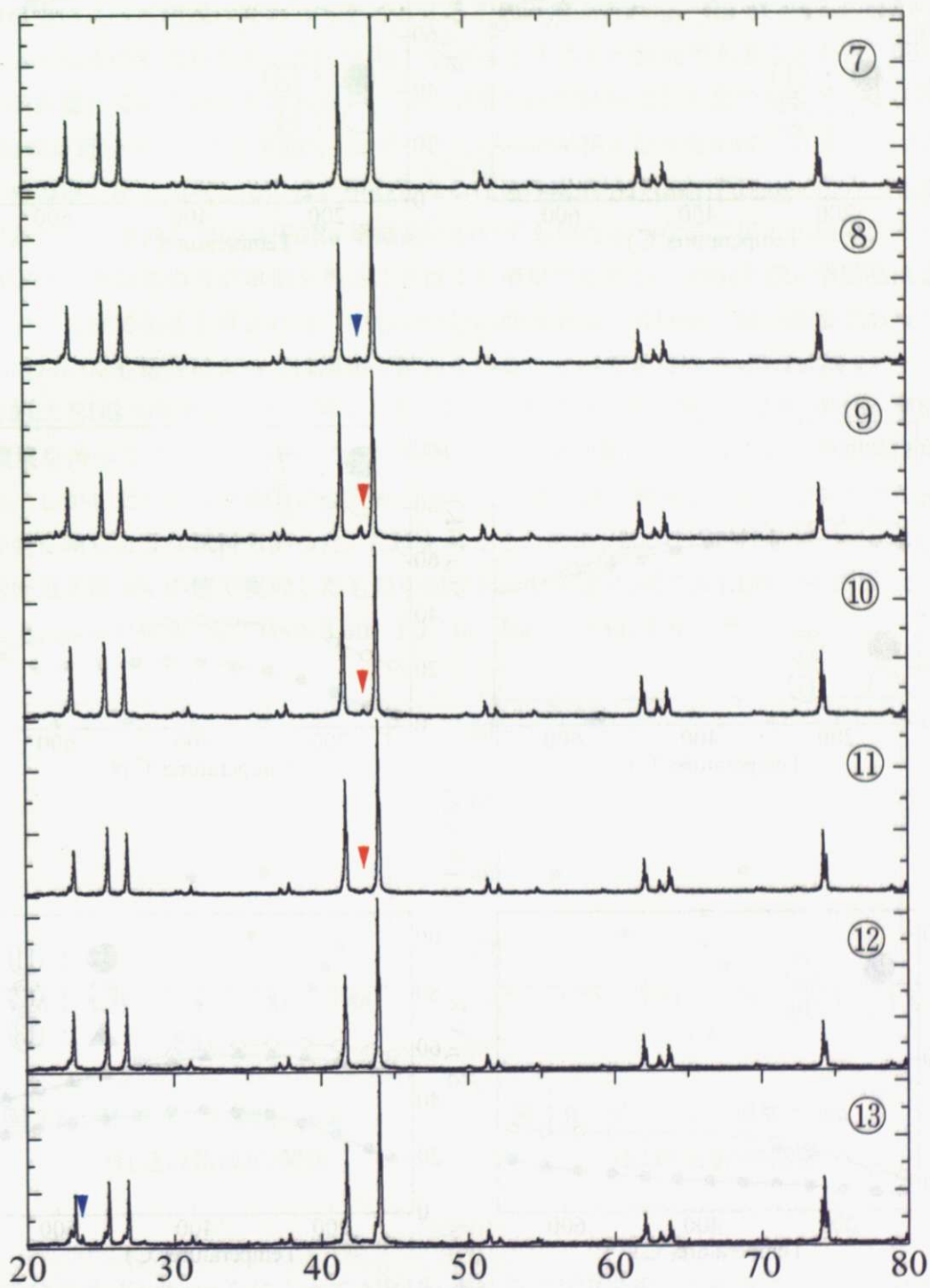


図 7.6 : 図 7.4 : AlGaPdRe 準結晶の XRD : 7~13 番

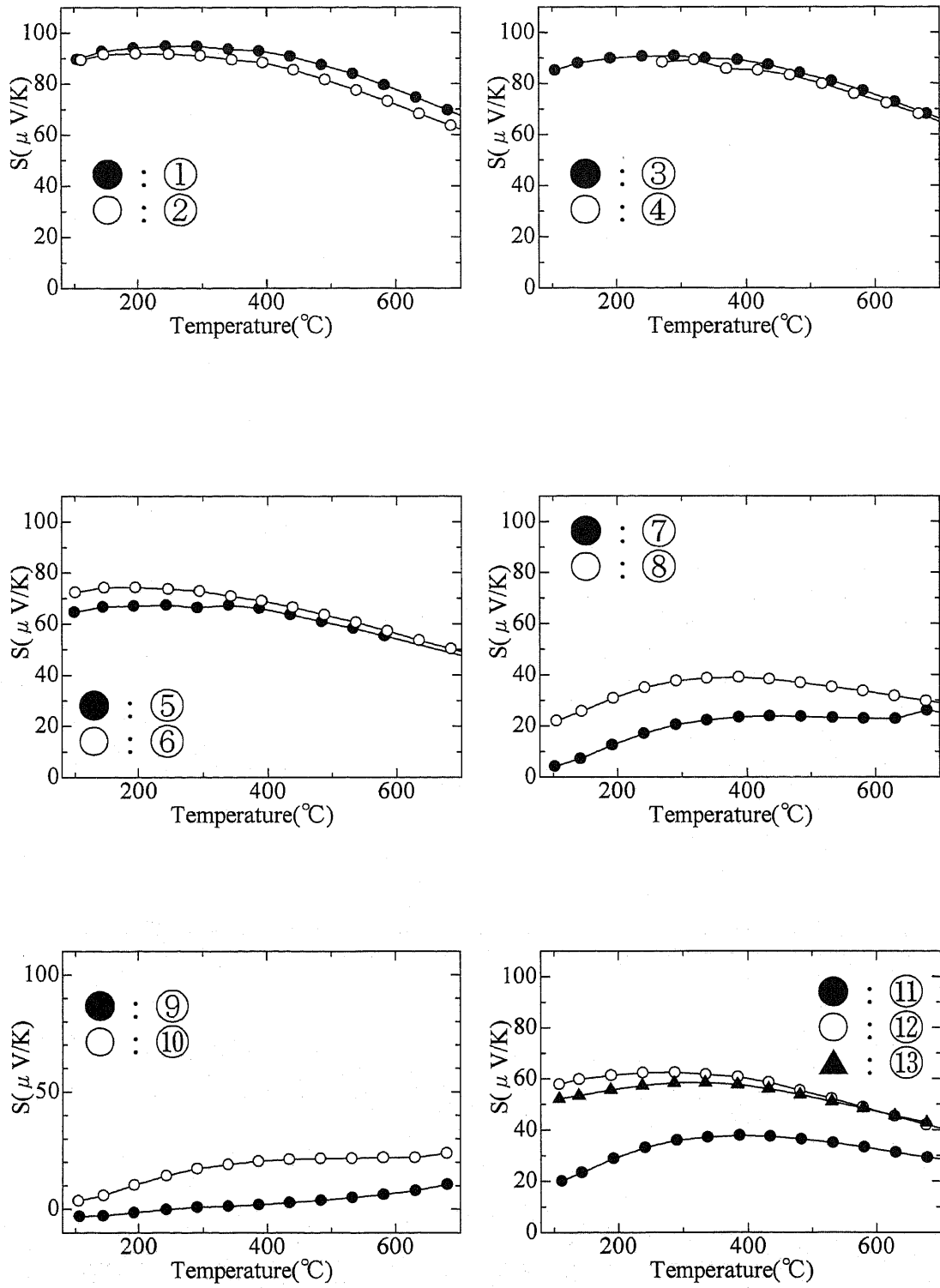


図 7.7 : AlGaPdRe 準結晶のゼーベック係数(表 7.1 に対応)

AlGaPdRe 準結晶において、出現する第二相は $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ と Al_3Pd_2 であり、Ga 化合物が出現することはなかった。表 7.4 より、Ga4%置換試料において、仕込み組成を変えることによって EDS 分析で得られる組成を系統的にコントロールすることは不可能であると言える。EDS 分析で得られる AlGaPdRe 準結晶の組成は誤差が大きいものだが、それを差し引いても、表 7.5 にあるように第二相の出現によって組成は変わってきてしまうものと考えられる。Ga が 4%入らなかったと思われる仕込み組成のものもあり、これは共に Al+Ga が大きめの組成であることから、原因は不明だがそれが影響しているのかもしれない。単相が得られた試料は⑦と⑫であるが、仕込み組成及び EDS 組成が近いということも無く、なぜこれらのみが単相となったかは不明である。ただし、比較的大きめの第二相が出現したのは、中心となる仕込み組成 $(\text{Al}+\text{Ga})_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ から 1%外れたもののみであり、Ga 置換しない AlPdRe 準結晶においても似たような第二相の出現の仕方をする。このため AlPdRe 準結晶の方が単相を得ることはより簡単であるが、AlGaPdRe 準結晶は第二相が出現しやすいだけであると考えれば、中心の仕込み組成周辺で今回第二相が微量であった試料はどの組成においても場合によっては単相で試料を得ることができるのかもしれない。

当初の目的は EDS 分析において、図 7.4 中に記した青で囲まれた領域に AlGaPdRe 準結晶の Pd と Re 濃度を持ってゆくことであったが、実際にはその組成範囲の AlGaPdRe 準結晶は作製できなかった。しかしゼーベック係数の値を見てみると、最大値が置換前と同じであるばかりか、振舞いまで全く同じような試料もあった。これを考えるために、 200°C におけるゼーベック係数の値を、平均価電子数 e/a の値で整理したものを図 7.8(仕込み組成)図 7.9(EDS 分析組成)に示す。価電子数は Raynor の値 Al 及び Ga : 3.00、Pd : 0、Re : -3.66 を用いた。

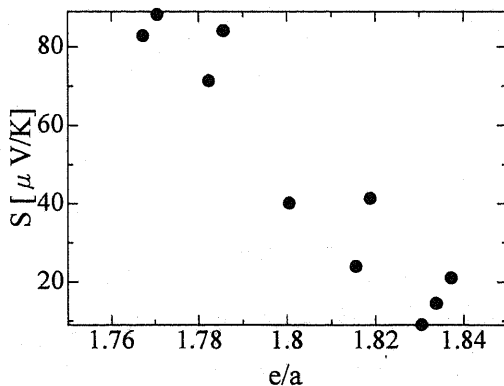


図 7.8 : ゼーベック係数と e/a
(仕込み組成)の関係

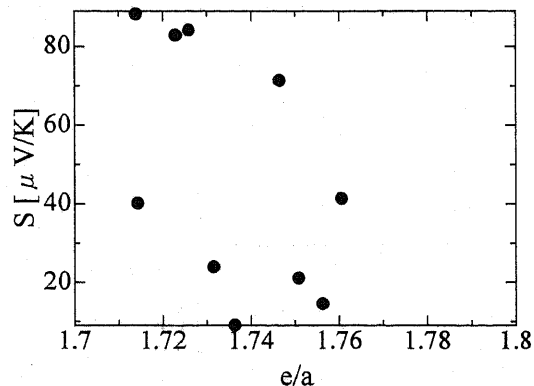


図 7.9 : ゼーベック係数と e/a
(EDS 分析)の関係

e/a からの分析は、Kirihara らによって AlPdRe 準結晶で ICP 分析した組成で行われている [27]。図 7.8 の e/a を仕込み組成で整理したものは Kirihara らの結果とよく似た傾向を示し、 e/a が小さい方がゼーベック係数は大きくなっている。図 7.9 ではその結果がかなりぼやけてしまっている。この理由は EDS 分析の誤差がかなり大きいことに起因している。ICP 分析による Re の量は大きいものと小さいものとで最大 3%程度の差があるが、今回作製された試料の EDS 分析では Re の量が全て 8~9%の間にあることに違いがある。このようになった理由の一つは仕込み組成で

Pd や Re の量が多いとそれらが第二相として出現しているからである。EDS 分析において Al, Ga, Pd の値は誤差が大きいものだが、Re の値はかなり安定している。この傾向は AlPdRe 準結晶でも同じであり、準結晶相の Re の分量は特に一定の範囲にしか入らないことを示しているのではないかと考えられる。ICP 分析では第二相も含めて組成分析されるために仕込み組成に近い結果が得られているものと思われる。このため今回作製した試料は仕込み組成では e/a は約 1 の幅に分布しているが、EDS 組成ではその幅が 0.5 と詰っており、元より誤差が大きいこの値はさらに不確定なものとなってしまった。だが、そのことを踏まえても Ga 置換をする前後で最大のゼーベック係数を示す e/a の値は異なるようであり、Ga 置換が結合性に影響を与えていることは間違いないものと思われる。AlGaPdRe 準結晶では高いゼーベック係数を持つ組成は AlPdRe 準結晶よりも遷移金属濃度が高い方にシフトしているが、AlGaPdRe 準結晶においても遷移金属濃度と共有結合性との関係は成り立っていると考えられる。ただし、現段階において Ga 置換が結合性にどのように影響を及ぼしたのかを判断することは難しい。各々の試料の電気伝導率を焼結体でもって評価すれば、ゼーベック係数の変化と比較して新たな知見が得られるかもしれないが、今回は焼結前のものでゼーベック係数を比較したため、電気伝導率の正確な値が不明なので判断できない。

7.3 Ga 置換による ZT の変化

AlGaPdRe 準結晶で最大のゼーベック係数 S を示したものは表 7.2 の①Al₆₆Ga₄Pd₂₁Re₉であり、その振舞い及び最大値は Al₇₁Pd₂₀Re₉ と非常に似ている。この仕込み組成における AlGaPdRe 準結晶が最も高い ZT を示すものと予想し、これらの焼結体を作製して評価した。焼結体の密度は表 7.4 であり、XRD、電気伝導率、ゼーベック係数及びパワーファクターを図 7.10、図 7.11 に示している。

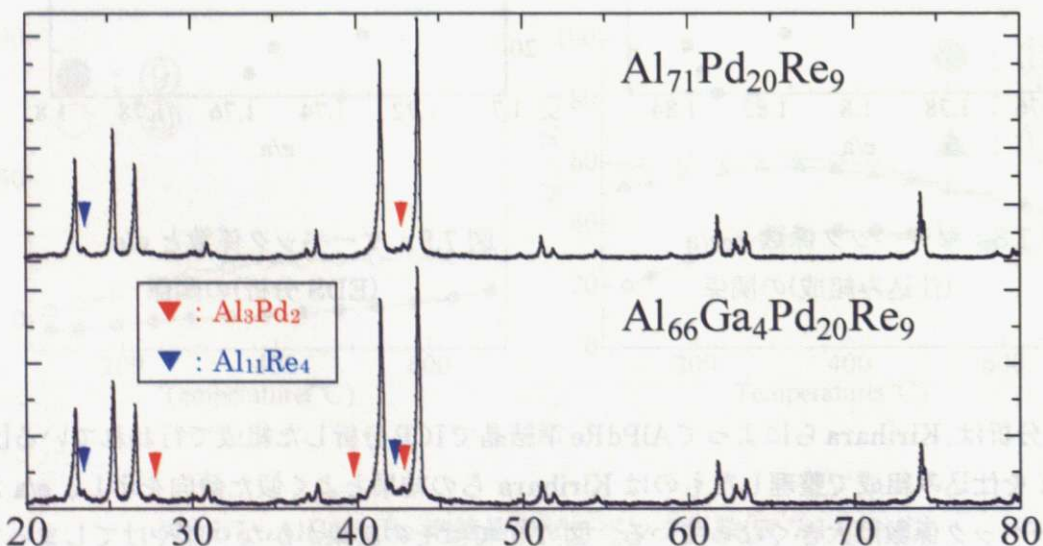


図 7.10 : Al₇₁Pd₂₀Re₉, Al₆₆Ga₄Pd₂₁Re₉ 焼結体の XRD

試料	真密度(g/cm ³)	かさ密度(%)
Al ₇₁ Pd ₂₀ Re ₉	6.3	100
Al ₆₆ Ga ₄ Pd ₂₁ Re ₉	6.4	100

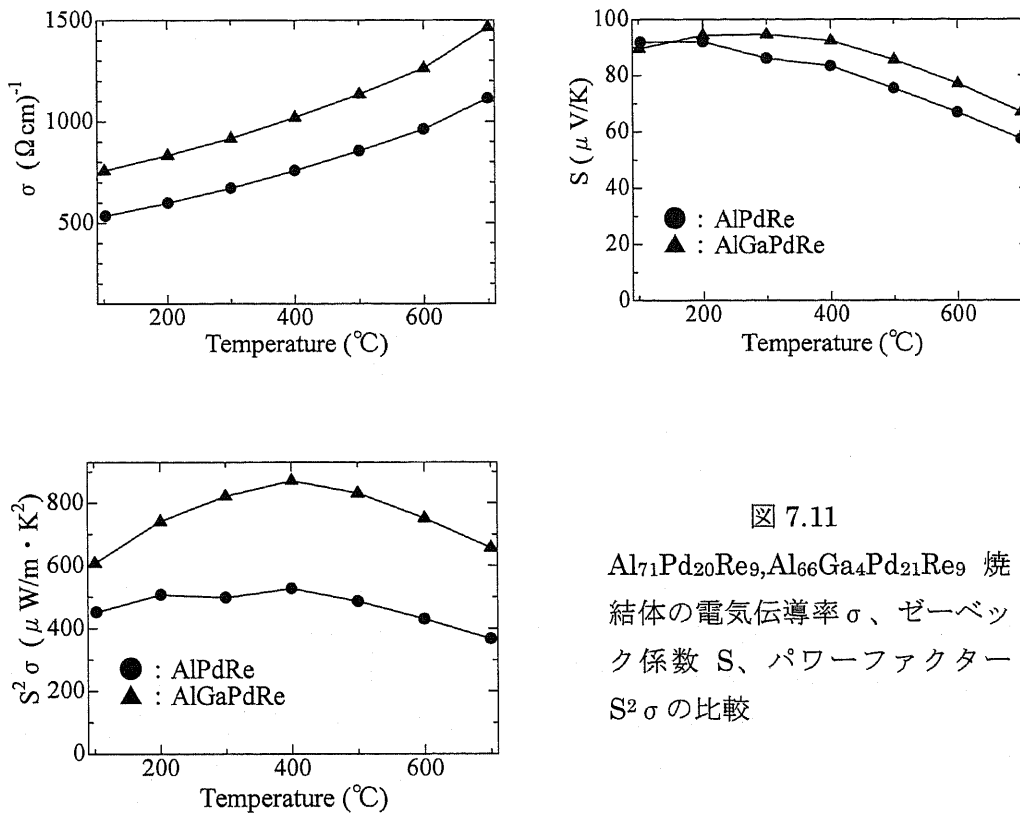
表 7.4 : Al₇₁Pd₂₀Re₉, Al₆₆Ga₄Pd₂₁Re₉ 焼結体の密度

図 7.11

Al₇₁Pd₂₀Re₉, Al₆₆Ga₄Pd₂₁Re₉ 焼結体の電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S 、パワーファクター $S^2\sigma$ の比較

今回比較した試料は2つともにかさ密度が100%の試料である。焼結時間を15分としてかさ密度が高い試料を得たが、反面第二相が若干多くなってしまった(図 7.10)。ただしこれら第二相による物性への影響は少ないとし、図 7.11 にて電気物性の比較を行った。まず、電気伝導率は基本的な振舞いは全く同じままで40%ほど向上している。ゼーベック係数の値はAlPdRe 準結晶の方が最大値よりもわずかに低くなってしまったが、概ね同じと考えて問題ない。結果としてパワーファクターの値は向上している。AlPdRe 準結晶のゼーベック係数がまだわずかに高くなる可能性があることを考慮しても、AlGaPdRe 準結晶の方がパワーファクターは大きくなるようである。AlGaPdRe 準結晶は最大で、AlPdRe 準結晶の約1.3倍程度のパワーファクターを持つものと考えられる。

次にこの2つの試料の比熱、熱拡散率、熱伝導率を図 7.12 に示す。比熱、熱拡散率の両方ともわずかに傾きは違うが、それほど大きな差は見られない。また両方とも300°Cで交わっており、高温ではAlPdReの方が熱伝導率は大きくなっている。とはいえ、最大のパワーファクター及びZTを示す温度域は200°C~400°Cの間であり、この領域において熱伝導率の差はほとんど無い。

そして今回の焼結体を用いたこれら準結晶の熱伝導率、電気伝導率より、ウィーデマン・フラ

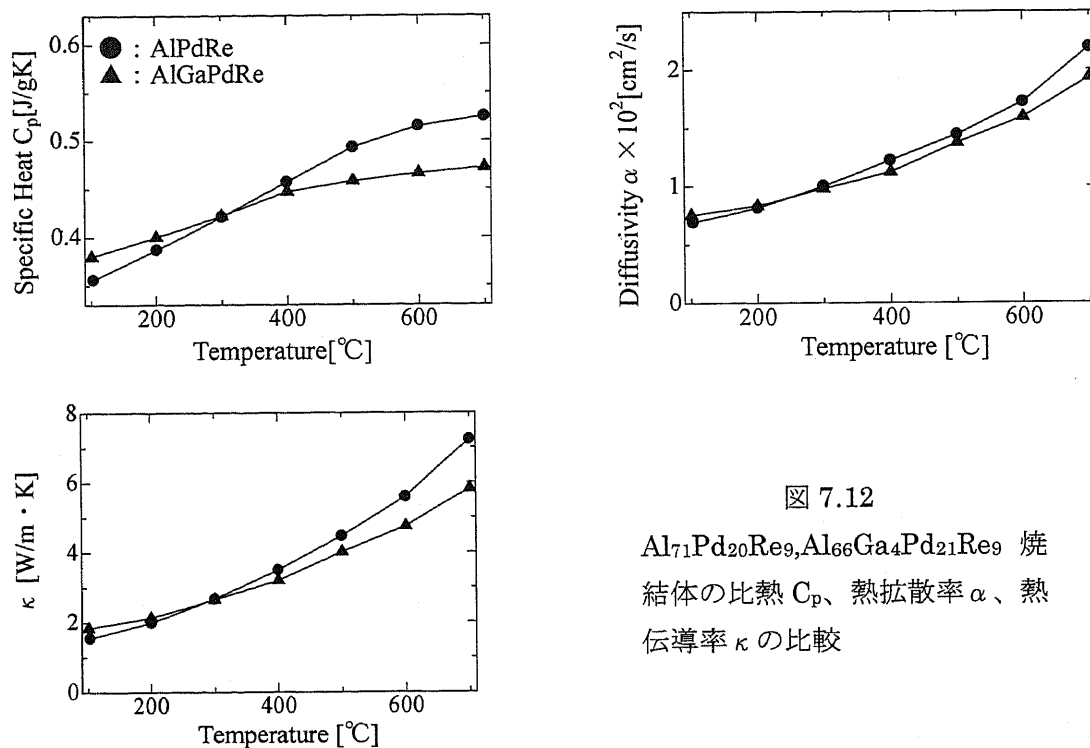
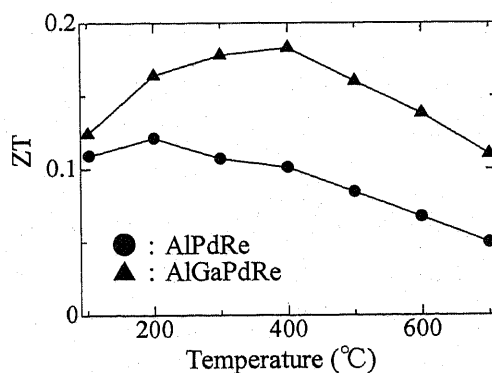


図 7.12

$\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9, \text{Al}_{66}\text{Ga}_4\text{Pd}_{21}\text{Re}_9$ 焼結体の比熱 C_p 、熱拡散率 α 、熱伝導率 κ の比較

ンツ則が適用できないことが判明した。上述の電気伝導率から電子熱伝導率を計算して求めると、 AlPdRe 準結晶では室温において電子の寄与分は 25%程度であるが、700°Cにおいて 70%を超える。 AlGaPdRe 準結晶に至っては高温において電子熱伝導率が熱伝導率の実測値よりも大きくなってしまふ。これはウィーデマン・フランツ則が本来金属における熱伝導率と電気伝導率の関係式であり、準結晶のような擬ギャップをもち、かつ電子が局在化しているような物質には適用できないためであると考えられる。

これらより、図 7.13 において AlPdRe 準結晶と AlGaPdRe 準結晶の ZT を比較している。ZT は最大値で置換前より 50%ほど増大した。今回の結果は当初予定したようなゼーベック係数の増加や熱伝導率の減少は起きず、 AlPdRe 準結晶の典型元素 Al の置換による結合性の評価を行うことはできない。これは Ga の置換量が小さいことも関係していると考えられる。ただし ZT の向上のみに関しては、Ga 置換は有効であることが判明した。

図 7.13 : $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9, \text{Al}_{66}\text{Ga}_4\text{Pd}_{21}\text{Re}_9$ 焼結体の ZT の比較

なお、これら二つの試料の準格子定数の比較は図 7.14 のようになった。Ga の原子半径は先の比較では 1.24 \AA を用いたが、こちらでは 1.38 \AA でも比較している。どちらも結果は準格子定数の変化に対して平均原子半径の変化は大きいものとなった。ただし、やはりこの結果からも共有結合性がどのように変化したかという点については結論が出ない。

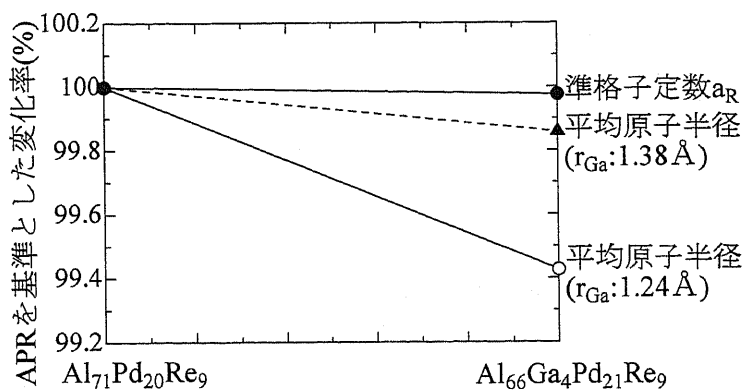


図 7.14 : $Al_{71}Pd_{20}Re_9, Al_{66}Ga_4Pd_{21}Re_9$ 焼結体の準格子定数の比較

第8章 総括と展望

これらの研究の結果、AlPdRe 系準結晶の焼結体と、AlGaPdRe 準結晶の物性について次のような知見が得られた。

8.1 焼結体の評価

AlPdRe 準結晶の高い電気抵抗率はその組織の影響であり、焼結した密な試料では電気抵抗率は低く、AlPdMn 準結晶の電気抵抗率と大きな差は無いという結果を得た。電気伝導率は焼結前の低い値と比較して焼結体では最大 6 倍、熱伝導率は最大 3 倍という値となった。また焼結前の試料はポーラスであるがために、レーザーフラッシュ法では正確な値を得ることができなかった比熱についても、焼結体では測定が可能となった。そして ZT は焼結することによって向上が見込めるものと判明した。ただし焼結体にも異方性が存在する可能性もあり、この点について確認が必要である。

8.2 AlPdRe 準結晶の Al サイト Ga 置換効果

Ga 置換によってゼーベック係数の値はそのままに電気伝導率が向上した。そして熱伝導率については置換による大きな影響は見られなかった。このため ZT の値については 50%程度の増加が計測された。AlGaPdRe 準結晶は AlPdRe 準結晶よりも第二相が出現しやすく、AlPdRe 準結晶とは最大のゼーベック係数を得られる遷移金属濃度が異なっている。また準結晶においてウィーデマン・フランツ則が成り立たないことが判明した。今回の結果からは予想とは逆に結合強度が強まったと捉えることもできるが、確実に判断するためには同族の他の元素置換において系統的な変化を確認することが必要であろう。

8.3 今後の展望

本研究において ZT の比較は最大のゼーベック係数を得た試料でしか行っていない。他の試料においても焼結体を作製し、正確に電気伝導率を比較できれば Al (Ga) PdRe 準結晶の DOS の推測が可能になると思われる。また、Al の置換がどのように結合強度に影響を及ぼしているのか、Ga のみならず可能であれば B や In で置換することによって判断が可能となるのではないかと考えられる。また、AlReSi 近似結晶の Ga 置換を行うことにより、リートベルト解析を行うことも有用な手段と思われる。過去になされた Ru、Fe 置換における最大の ZT を得た組成についての焼結体が、どの程度の ZT を持つかという点についても興味がつきない。

謝辞

本研究の指導教官であります木村薫教授には、修士課程から入学した私に興味深いテーマを与えていただき、明るく自由な環境のもとで研究させていただきました。また知識不足であり実験についても無知であった私に対して、多くの勉強会や新たな実験に関する機会をいただき、多くのことを学ばせていただきました。終始ご指導賜り続けたことに対して深く感謝いたします。

岡田純平助教には研究に関係あるなしに関わらず、多くの助言をいただきました。自分には無い視点、そして自分が全く知らなかった分野の知識からの意見などをいただき、固体物理により興味を示すことができました。まことにありがとうございます。

秘書の中野マキコさんには事務の処理をしていただいただけでなく、常に明るく接していただきました。

本研究を遂行するにあたり、博士課程の細井慎氏、兵藤宏氏、高際良樹氏には様々な相談に親切に応じていただき、また精神面で強く支えていただきました。心より感謝いたします。

その他研究室のメンバーのおかげで非常に楽しい2年を過ごすことができました。皆様のおかげで多くのことを学び、人間的に成長することができました。ありがとうございます。

最後に、ここまで長く学生生活を支え、自由に研究活動をさせていただいた両親に感謝いたします。ありがとうございました。

参考文献

- [1]D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias and J.W.Cahn, : Phys. Rev. Lett. 53, 1951(1977)
- [2]D.Levine and P.J. Steinhardt : Phys. Rev. Lett. 53, 2477(1977)
- [3]N.Wang, H.Chen, and K.H.Kuo : Phys. Rev Lett. 59, 1010(1987)
- [4]LBendersky : Phys. Rev. Lett. 55, 1461(1987)
- [5]T.Ishimasa, H.U.Nissen, and Y.Fukano : Phys. Rev. Lett. 55, 511(1985)
- [6]p.Sainfort and B.Dubost : J.Phys. (France) 47, C3-321(1986)
- [7]A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn. J. Phys. 26, L1505(1987)
- [8]A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn. J. Phys. 27, L1587(1988)
- [9]A.P.Tsai, A.Inoue, Y.Yokokawa and T.Masumoto : Jpn. J. Phys. 29, L1161(1990)
- [10]K.Kimura, H.Iwahasi, T.Hashimoto, S.Takeuchi, U.Mizutani, S.Ohashi and G.Itoh : J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2472(1989)
- [11]T.Klein, C.Berger, D.Mayou and F.Cyrot-Lackmann : Phys. Rev. Lett. 66, 2907(1991)
- [12]M.Toshimura and A.P.Tsai : j. Alloys and Comp. 342, 451(2002)
- [13]V.Elser : Phys. Rev. B. 32, 4892(1985)
- [14]V.Elser and C.L. Henly, Phys. Rev. Lett. 55, 2883(1985)
- [15]C.L. Henly and V.Elser : Phil. Mag. B. 53, L59(1986)
- [16]K.Hiraga, K.Sugiyama, T.Ohsuna : Phil. Mag. A. 78, 1051(1998)
- [17]W.Hume-Rothery : J. Inst. Metals. 35, 295(1926)
- [18]N.F. Mott and H. Jones : "Properties of metlas and alloys", chap. 7, Dover, New York(1956)
- [19]蔡 安邦ら、 日本金属学会会報, 28, 707(1989)
- [20]T. Fujiwara, Phys. Rev. B. 40, 942(1989)
- [21]T.Fujiwara and T.Yokokawa : Phys. Rev. Lett. 66, 333(1991)
- [22]Z.M.Stadnik, G.W.Zhang, A.P.Tsai and A.Inoue : Phys. Rev. B. 51, 4023(1995)
- [23]M.Mori, S.Matsuo, T.Ishimasa, T.Matsuura, K.Kamiya, H.Inokuchi, T.Matsukawa : J.Phys : Condens. Matter 3, 767(1991)
- [24]上村欣一、西田勲夫著、「熱電半導体とその応用」 日刊工業新聞社 P149(1987)
- [25]K.Kimura and S.Takeuchi, in Quasicrystals : the State of the Art, 2nd ed., edited by D.P. Divincezo and P.J.Steinhardt(World Scientific, Singapore, P325(1999)
- [26]K.Kimura, M.Takeda, M.Fujimori, R.Tamura, h.Matsuda, R.Schmechel, and H.Werheit : J.Solid State Chem. 133, 302(1997)
- [27]K.Kirihara and K.Kimura : J. Appl. Phys. 92, 979(2002)
- [28]M.krajici and J.Hafner : Phys. Rev. B. 75 024116(2007)
- [29]A.Yamamoto, H.Takakura and A.P.Tsai : Phys. Rev. B. 68. 094201(2003)
- [30]A.Yamamoto, H.Takakura, T.Ozeki, A.P.Tsaiaand Y.Ohashi : J. Non-Crys. Solids 334&335 151-155(2004)
- [31]桐原和大、 東京大学博士論文

- [32]永田智啓、 東京大学博士論文
- [33]K.Kirihara and K. Kimura : J.Appl. Phys. 92, 979(2002)
- [34]H.Sawada, R.Tamura, K.kimura and H.Ino : in Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, edited by S.Takeuchi and T.Fujiwara (World Scientific, Singapore P329, (1998))
- [35]濱松健仁、 東京大学修士論文