

博士論文（要約）

論文題目 新規化合物正方晶 FeAl_2 の高圧合成と熱電物性

氏 名 飛田 一樹

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	高性能熱電材料の設計指針	1
1.2.1	電気伝導率 σ の導出	2
1.2.2	Seebeck 係数 S の導出	3
1.2.3	熱電材料に適する電子構造	4
1.3	遷移金属と XIII 族, XIV 族からなる既存の熱電材料	7
1.4	正方晶 FeAl_2 と三斜晶 FeAl_2	11
1.4.1	既存の Fe–Al 二元系化合物の結晶構造と熱電物性	11
1.4.2	正方晶 FeAl_2 の構造と相安定性	14
1.5	研究目的	16
1.6	本研究の構成	16
第 2 章	第一原理計算による相安定の評価	17
2.1	計算方法	17
2.1.1	構造モデル	17
2.1.2	構造最適化と印加圧力	20
2.1.3	熱力学パラメータ	20
2.1.4	計算の流れ	22
2.2	計算結果	23
2.2.1	フォノン分散と動的安定性	23
2.2.2	先行研究との比較：常圧での生成エンタルピー	27
2.2.3	先行研究との比較：体積弾性率	28
2.2.4	エンタルピーの圧力依存性	29
2.2.5	相対 Gibbs 自由エネルギーの温度圧力依存性	30
2.3	小括	33
第 3 章	高圧実験による正方晶 FeAl_2 の作製とその安定性	34

3.1	ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压合成	34
3.1.1	高压合成前駆体の作製	37
3.1.2	10 GPa, 20 GPa での高压合成	39
3.1.3	t -FeAl ₂ の单相領域の仕込み組成依存性	41
3.1.4	t -FeAl ₂ の体積弾性率	44
3.1.5	t -FeAl ₂ の单相領域の温度依存性	45
3.2	マルチアンビルアンビルプレスを用いた高压合成	49
3.2.1	高温高压その場観察	51
3.2.2	4–20 GPa での高压合成	53
3.2.3	温度圧力条件と生成相	60
3.3	小括	61
第 4 章	正方晶 FeAl ₂ の常圧での相安定性と熱電物性	62
4.1	t -FeAl ₂ の常圧での相安定性	62
4.1.1	DSC による熱分析	62
4.1.2	熱処理による相転移温度の推定	65
4.2	t -FeAl ₂ の常圧での作製可能性の検討	67
4.2.1	ボールミリングによる t -FeAl ₂ の作製	69
4.2.2	フラックスを用いた t -FeAl ₂ の作製	72
4.3	t -FeAl ₂ の熱電物性	76
4.3.1	第一原理バンド計算	76
4.3.2	熱電物性測定	78
4.3.3	熱電物性の測定結果	79
4.3.4	熱電物性の第一原理計算	81
4.3.5	小結	83
第 5 章	結言	84
	参考文献	86

本論文の全部は近い将来において刊行される期待があるため、インターネットでの公表をすることができません(5年以内に出版予定).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にお世話になりました。ここに深く感謝申し上げます。指導教員の木村先生には、日頃から研究に関する大局的な視点からご助言をいただきました。また、本研究の多くは研究室外の装置を利用して行われましたが、私が利用したい旨を伝えた際には必要な手続きなどを快く引き受けてくださいました。そのほかにも学会発表やインターンシップなど、私のあらゆる研究活動においてご支援をいただき、非常に恵まれた環境で研究を行うことができました。ありがとうございます。新領域創成科学研究科物質系専攻 月橋文孝教授、内藤昌信准教授、廣井善二教授、芝浦工業大学大学院理工学研究科 山本文子教授には、お忙しい中博士論文審査の副査を引き受けていただき、本論文の全般にわたりご指導を頂きました。謹んで感謝申し上げます。高温高压合成は物性研究所高压合成室の後藤博士および電子顕微鏡室の浜根博士に大変お世話になりました。後藤博士にはキュービックアンビル装置の条件から実験結果まで包括的なご助言をいただき、また浜根博士にはダイヤモンドアンビルセルを用いた物質合成に関するご助言をいただきました。謹んで感謝申し上げます。フラックス法による FeAl_2 の合成では、東北大学金属材料研究所の森戸春彦准教授に大変お世話になりました。お忙しいところ実験を快く引き受けていただき、木村研では取り扱いが困難な Li を用いた熱処理などを行っていただきました。謹んで感謝申し上げます。MERIT の副指導教官である生産技術研究所の平本先生には、お忙しいところ三か月に一度進捗報告の機会を作ってくださいました。謹んで感謝申し上げます。助教の北原先生と桂先生、そして OB の廣戸博士と佐藤博士には研究の様々な場面で議論させていただき、多くの有益なコメントをいただきました。謹んで感謝申し上げます。木村研のメンバー、特に同室だった Farhan Mudasar 博士と博士課程の小谷君と岩崎君には、学生生活における些細なことからお互いの研究についても、議論や情報交換することができました。研究で躓きモチベーションが低下したときも、皆様の日々頑張る姿を見ていたからこそ、刺激をもらって再び研究に集中することができました。この場をお借りして、皆様に感謝申し上げます。最後に、これまでの研究生活を陰ながら支援してくれた妻と両親に感謝の意を示します。

2020 年 2 月吉日 飛田一樹

参考文献

- [1] Lawrence Livermore National Laboratory Energy Flow Charts. <https://flowcharts.llnl.gov/>.
- [2] Yoshiki Takagiwa and Yoshikazu Shinohara. A practical appraisal of thermoelectric materials for use in an autonomous power supply. *Scripta Materialia*, 172:98–104, 2019.
- [3] Alex Zevalkink, David M. Sniadak, Jeff L. Blackburn, Andrew J. Ferguson, Michael L. Chabinyc, Olivier Delaire, Jian Wang, Kirill Kovnir, Joshua Martin, Laura T. Schelhas, Taylor D. Sparks, Stephen D. Kang, Maxwell T. Dylla, G. Jeffrey Snyder, Brenden R. Ortiz, and Eric S. Toberer. A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and characterization. *Applied Physics Reviews*, 5(2), 2018.
- [4] Rolf Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3):223–231, 1957.
- [5] 坂田亮 et al. 熱電変換工学—基礎と応用—. *Realize Inc.*
- [6] G D Mahan and J O Sofo. The best thermoelectric. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(15):7436–7439, jul 1996.
- [7] G Jeffrey Snyder and Eric S Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2):105–114, 2008.
- [8] Yinglu Tang, Zachary M. Gibbs, Luis A. Agapito, Guodong Li, Hyun Sik Kim, Marco Buongiorno Nardelli, Stefano Curtarolo, and G. Jeffrey Snyder. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb₃ skutterudites. *Nature Materials*, 14(12):1223–1228, 2015.
- [9] Prashun Gorai, Anuj Goyal, Eric S Toberer, and Vladan Stevanović. A simple chemical guide for finding novel n-type dopable zintl pnictide thermoelectric materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(33):19385–19395, 2019.
- [10] Vincent J. Yannello and Daniel C. Fredrickson. Generality of the 18-n Rule: Inter-

- metallic Structural Chemistry Explained through Isolobal Analogies to Transition Metal Complexes. *Inorganic Chemistry*, 54(23):11385–11398, 2015.
- [11] Ken Miyazaki, Vincent J. Yannello, and Daniel C. Fredrickson. Electron-counting in intermetallics made easy: The 18– n rule and isolobal bonds across the Os–Al system. *Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials*, 232(7-9):487–496, 2017.
 - [12] S. Laksari, R. Khatir, H. Rozale, R. Mebsout, A. Mokadem, A. Sayede, A. Chahed, and O. Benhelal. First-principle studies of the structural, electronic and optical properties of the intermetallics semiconducting compounds RuAl₂, RuGa₂ and OsAl₂. *Computational Materials Science*, 61:20–26, aug 2012.
 - [13] Daniel I. Bilc, Geoffroy Hautier, David Waroquiers, Gian-Marco Rignanese, and Philippe Ghosez. Low-Dimensional Transport and Large Thermoelectric Power Factors in Bulk Semiconductors by Band Engineering of Highly Directional Electronic States. *Physical Review Letters*, 114(13):136601, mar 2015.
 - [14] Y. Nishino, H. Kato, M. Kato, and U. Mizutani. Effect of off-stoichiometry on the transport properties of the Heusler-type Fe₂VAl compound. *Physical Review B*, 63(23):233303, may 2001.
 - [15] Hidetoshi Miyazaki, Suguru Tanaka, Naoki Ide, Kazuo Soda, and Yoichi Nishino. Thermoelectric properties of Heusler-type off-stoichiometric Fe₂V_{1+x}Al_{1-x} alloys. *Materials Research Express*, 1(1):015901, nov 2013.
 - [16] Y. Nishino and Y. Tamada. Doping effects on thermoelectric properties of the off-stoichiometric Heusler compounds Fe_{2-x}V_{1+x}Al. *Journal of Applied Physics*, 115(12):123707, mar 2014.
 - [17] M. Mikami, M. Inukai, H. Miyazaki, and Y. Nishino. Effect of Off-Stoichiometry on the Thermoelectric Properties of Heusler-Type Fe₂VAl Sintered Alloys. *Journal of Electronic Materials*, 45(3):1284–1289, 2016.
 - [18] M. Mikami, A. Matsumoto, and K. Kobayashi. Synthesis and thermoelectric properties of microstructural Heusler Fe₂VAl alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 461(1-2):423–426, 2008.
 - [19] Y. Takagiwa, K. Kitahara, and K. Kimura. Effect of electron doping on thermoelectric properties for narrow-bandgap intermetallic compound RuGa₂. *Journal of Applied Physics*, 113(2):2–9, jan 2013.
 - [20] Y. Takagiwa, J. T. Okada, and K. Kimura. Composition dependence of thermoelectric properties of binary narrow-gap Ga_{67-x}Ru_{33+x} compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(2):364–369, 2010.

- [21] Y Takagiwa, K Kitahara, and K Kimura. Effects of Transition Metal (TM: Co, Rh, Ni and Pd) Substitution for Ru on Thermoelectric Properties for Intermetallic Compound RuGa_2 . *MATERIALS TRANSACTIONS*, 54(6):953–957, 2013.
- [22] Xiaolin Li, Anke Scherf, Martin Heilmaier, and Frank Stein. The Al–Rich Part of the Fe–Al Phase Diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 37(2):162–173, apr 2016.
- [23] P P Ewald and C Hermann. Strukturbericht, 1913–1928, 1931.
- [24] Sven C. Vogel, Frank Stein, Martin Palm, B. V. Reddy, S. C. Deevi, Sven C. Vogel, Frank Stein, and Martin Palm. Investigation of the epsilon phase in the Fe–Al system by high–temperature neutron diffraction. *Intermetallics*, 99:607–611, 2010.
- [25] Ihor Chumak, Klaus W Richter, and Helmut Ehrenberg. Redetermination of iron dialuminide, FeAl_2 . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 66(9):i87–i88, 2010.
- [26] G. F. Bastin, F. J J van Loo, J. W G A Vrolijk, and L. R. Wolff. Crystallography of aligned Fe–Al eutectoid. *Journal of Crystal Growth*, 43(6):745–751, 1978.
- [27] Akihiko Hirata, Yuichiro Mori, Manabu Ishimaru, and Yasumasa Koyama. Role of the triclinic Al_2Fe structure in the formation of the Al_5Fe_2 –approximant. *Philosophical Magazine Letters*, 88(7):491–500, 2008.
- [28] A. Scherf, A. Kauffmann, S. Kauffmann-Weiss, T. Scherer, X. Li, F. Stein, and M. Heilmaier. Orientation relationship of eutectoid FeAl and FeAl_2 . *Journal of Applied Crystallography*, 49:442–449, 2016.
- [29] Naoki Takata, Manamu Nishimoto, Satoru Kobayashi, and Masao Takeyama. Crystallography of Fe_2Al_5 phase at the interface between solid Fe and liquid Al. *Intermetallics*, 67:1–11, 2015.
- [30] Ruidi Li, Tiechui Yuan, Xiaojun Liu, and Kechao Zhou. Enhanced atomic diffusion of Fe–Al diffusion couple during spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 110:105–108, 2016.
- [31] U. Burkhardt, Yu. Grin, M. Ellner, and K. Peters. Structure refinement of the iron–aluminium phase with the approximate composition Fe_2Al_5 . *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 50:313–316, 1994.
- [32] M. Ellner and J. Mayer. X–ray and electron diffraction investigations on the liquid–quenched Fe_2Al_5 . *Scripta metallurgica et materialia*, 26(3):501–504, feb 1992.
- [33] Norihiko L Okamoto, Jumpei Okumura, Masaya Higashi, and Haruyuki Inui. Crystal structure of η' - Fe_3Al_8 ; low-temperature phase of η - Fe_2Al_5 accompanied by an ordered arrangement of Al atoms of full occupancy in the c–axis chain sites. *Acta*

- Materialia*, 129:290–299, 2017.
- [34] Hanka Becker and Andreas Leineweber. Atomic channel occupation in disordered η -Al₅Fe₂ and in two of its low-temperatures phases, η'' and η''' . *Intermetallics*, 93:251–262, 2018.
 - [35] H Becker, L Amirkhanyan, J Kortus, and A Leineweber. Powder-X-ray diffraction analysis of the crystal structure of the η' -Al₈Fe₃ (η' -Al_{2.67}Fe) phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 721:691–696, 2017.
 - [36] Tilo Zienert, Lilit Amirkhanyan, Jürgen Seidel, René Wirnata, Torsten Weissbach, Thomas Gruber, Olga Fabrichnaya, and Jens Kortus. Heat capacity of η -AlFe(Fe₂Al₅). *Intermetallics*, 77:14–22, 2016.
 - [37] Norihiko L Okamoto, Masaya Higashi, and Haruyuki Inui. Crystal structure of η'' -Fe₃Al_{7+x} determined by single-crystal synchrotron X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy. *Science and technology of advanced materials*, 20(1):543–556, 2019.
 - [38] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters. Refinement of the Fe₄Al₁₃ Structure and Its Relationship To the Quasihomological Homeotypical Structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, 209(6):479–487, 1994.
 - [39] Kazuki Tobita, Naoki Sato, Koichi Kitahara, Yoshiki Takagiwa, and Kaoru Kimura. Effect of Anomalous Crystal Structure of Iron Aluminides Fe₂Al₅ and Fe₄Al₁₃: Low Phonon Thermal Conductivity and Potentiality as Thermoelectric Materials. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 57(7):1045–1049, 2016.
 - [40] M Krajcí and J Hafner. Covalent bonding and bandgap formation in transition-metal aluminides: di-aluminides of group VIII transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(23):309, jun 2002.
 - [41] LARS-ERIK Edshammar. The Crystal Structures of Os₂Al₃ and OsAl₂. *Acta Chem. Scand*, 19(4):871–874, 1965.
 - [42] D. Mandrus, V. Keppens, B. C. Sales, and J. L. Sarrao. Unusual transport and large diamagnetism in the intermetallic semiconductor RuAl₂. *Physical Review B*, 58(7):3712–3716, aug 1998.
 - [43] S V Popova and L N Fomicheva. New phases in the Re–Ga and Os–Ga systems obtained under high pressure. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, 18(2):251–255, 1982.
 - [44] M. Mihalkovič and M. Widom. Structure and stability of Al₂Fe and Al₅Fe₂: First-principles total energy and phonon calculations. *Physical Review B*, 85(1):014113, 2012.

- [45] Pierre Villars and LD Calvert. Pearson’s handbook of crystallographic data for intermediate phases. *American Society of Metals, Cleveland, OH*, 1985.
- [46] Kazuki Tobita, Naoki Sato, Yukari Katsura, Koichi Kitahara, Daisuke Nishio-Hamane, Hirotada Gotou, and Kaoru Kimura. High-pressure synthesis of tetragonal iron aluminide FeAl_2 . *Scripta Materialia*, 141:107–110, dec 2017.
- [47] Kazuki Tobita, Koichi Kitahara, Yukari Katsura, Naoki Sato, Daisuke Nishio-Hamane, Hirotada Gotou, and Kaoru Kimura. Phase stability and thermoelectric properties of semiconductor-like tetragonal FeAl_2 . *Science and Technology of Advanced Materials*, 20(1):937–948, dec 2019.
- [48] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, sep 2009.
- [49] Atsushi Togo and Isao Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5, nov 2015.
- [50] P. Güttinger. Das verhalten von atomen im magnetischen drehfeld. *Zeitschrift für Physik*, 73(3):169–184, Mar 1932.
- [51] Roger Fletcher. Practical methods of optimization john wiley & sons. *New York*, 80, 1987.
- [52] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6):3616–3621, 1989.
- [53] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24):17953, 1994.
- [54] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, oct 1996.
- [55] Atsushi Togo, Laurent Chaput, Isao Tanaka, and Gilles Hug. First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 . *Physical Review B*, 81(17):174301, may 2010.
- [56] Francis Birch. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71(11):809–

824, jun 1947.

- [57] Yoyo Hinuma, Giovanni Pizzi, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, and Isao Tanaka. Band structure diagram paths based on crystallography. *Computational Materials Science*, 128:140–184, feb 2017.
- [58] Francis Birch. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 1. *Journal of Geophysical Research*, 65(4):1083–1102, 1960.
- [59] Francis Birch. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 2. *Journal of Geophysical Research*, 66(7):2199–2224, 1961.
- [60] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5):4673–4676, 1986.
- [61] R. Boehler. High-pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials. *Reviews of Geophysics*, 38(2):221–245, 2000.
- [62] Guoyin Shen and Peter Lazor. Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 100(B9):17699–17713, 2004.
- [63] A Guinier. The precipitation mechanism in a crystal of metallic solid solution the case of aluminum and aluminum-copper-silver systems. *J. Phys. Radium*, 3:124–136, 1942.
- [64] Christopher Wolverton and V Ozoliņš. Entropically favored ordering: the metallurgy of Al_2Cu revisited. *Physical review letters*, 86(24):5518, 2001.
- [65] JM Silcock, TJ Heal, and HK Hardy. Structural ageing characteristics of binary aluminium-copper alloys. *J. Inst. Metals*, 82, 1954.
- [66] Takayuki Kojima, Misako Ogiwara, Masaki Mizuguchi, Masato Kotsugi, Tomoyuki Koganezawa, Takumi Ohtsuki, Taka-Yuki Tashiro, and Koki Takanashi. Fe–Ni composition dependence of magnetic anisotropy in artificially fabricated L1_0 -ordered FeNi films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(6):064207, 2014.
- [67] Louis Néel, J Pauleve, R Pauthenet, J Laugier, and D Dautreppe. Magnetic properties of an iron—nickel single crystal ordered by neutron bombardment. *Journal of Applied Physics*, 35(3):873–876, 1964.
- [68] J Paulevé, A Chamberod, K Krebs, and A Bourret. Magnetization curves of Fe–Ni (50–50) single crystals ordered by neutron irradiation with an applied magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 39(2):989–990, 1968.
- [69] N. Bordeaux, A. M. Montes-Arango, J. Liu, K. Barmak, and L. H. Lewis. Thermodynamic and kinetic parameters of the chemical order–disorder transformation

- in Li_0 FeNi (tetrataenite). *Acta Materialia*, 103:608–615, 2016.
- [70] Akihiro Makino, Parmanand Sharma, Kazuhisa Sato, Akira Takeuchi, Yan Zhang, and Kana Takenaka. Artificially produced rare-earth free cosmic magnet. *Scientific reports*, 5:16627, 2015.
 - [71] SW Kim, MK Cho, Y Mishima, and DC Choi. High temperature thermoelectric properties of p-and n-type β -FeSi₂ with some dopants. *Intermetallics*, 11(5):399–405, 2003.
 - [72] HY Chen, XB Zhao, TJ Zhu, YF Lu, HL Ni, Eckhard Müller, and Antje Mrotzek. Influence of nitrogenizing and Al-doping on microstructures and thermoelectric properties of iron disilicide materials. *Intermetallics*, 13(7):704–709, 2005.
 - [73] Zeming He, Dieter Platzek, Christian Stiewe, Haiyan Chen, Gabriele Karpinski, and Eckhard Müller. Thermoelectric properties of hot-pressed Al-and Co-doped iron disilicide materials. *Journal of alloys and compounds*, 438(1-2):303–309, 2007.
 - [74] Ortrud Kubaschewski. *Iron—Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media, 2013.
 - [75] Takahiro Yamada, Haruhiko Morito, and Hisanori Yamane. Preparation of Bulk β -FeSi₂ Using a Na–Si Melt. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(10R):100209, 2009.
 - [76] Takahiro Yamada and Hisanori Yamane. Low-temperature synthesis of β -FeSi₂ powder using a sodium melt. *Chemistry of Materials*, 19(24):6047–6051, 2007.
 - [77] H Morito, T Yamada, T Ikeda, and H Yamane. Na–Si binary phase diagram and solution growth of silicon crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2):723–726, 2009.
 - [78] Al-Li Binary Phase Diagram 0-100 at.% Li. Copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
 - [79] Materials Science International Team, MSIT®. The Mg-Al binary phase diagram: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials . Copyright 1995 MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart.
 - [80] Blaha Peter, Schwarz Karlheinz, K. H. Madsen Georg, Kvasnicka Dieter, and Luitz Joachim. *WIEN2k*. 2001.
 - [81] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2):299–312, aug 2010.
 - [82] Y Takagiwa, S Utada, I Kanazawa, and K Kimura. MoSi₂-type narrow band

- gap intermetallic compound $\text{Al}_6\text{Re}_5\text{Si}_4$ as a thermoelectric material. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(40):10422–10429, 2015.
- [83] Krystel Renard, Arinori Mori, Yuichiro Yamada, Suguru Tanaka, Hidetoshi Miyazaki, and Yoichi Nishino. Thermoelectric properties of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VTa}_x\text{Al}_{1-x}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 115(3):033707, 2014.

論文の内容の要旨

論文題目 新規化合物正方晶 FeAl_2 の高圧合成と熱電物性

氏 名 飛田 一樹

1 序論

熱電変換材料は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する機能性材料である。熱電変換材料のエネルギー変換効率は、無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}})$ で表される。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ_{el} は電子熱伝導率、 κ_{ph} はフォノン熱伝導率、 T は絶対温度を表す。 S は試料両端に温度差を与えた際のキャリア濃度差に由来するため、電子とホールで打ち消し合う。したがって、片方のキャリアによる伝導が支配的な半導体は高い S を持ち、熱電材料に適する。しかし、半導体の S はバンドギャップ E_g に対して十分高温 ($10k_B T \gg E_g$) ではマイナーキャリアの励起により低下するため、使用する熱源の温度に合わせて適切な E_g を持つ材料を使う必要がある。また、熱電材料は他の電子材料と異なり高温で使用する必要があるため、社会実装の観点からは ZT の値だけでなく、高温でも材料の安定性が損なわれないことや、 p 型材料と n 型材料の熱膨張率がおおむね一致していることなどが求められる。したがって、既存の高性能材料のみでは全ての社会要請に応えることは困難であると考え、本研究では Fe-Al 二元系合金に着目して新材料探索を行った。

Fe-Al 二元系合金は安価で無毒な元素で構成されるが、平衡状態図[1]に現れる Fe_2Al_5 や三斜晶 FeAl_2 ($a\text{-FeAl}_2$) は金属的な物性を示すため、熱電材料としては不適である。一方、 MoSi_2 型構造を持つ正方晶 FeAl_2 ($t\text{-FeAl}_2$) は実験では作製できない仮想的な構造であるが、第一原理計算から 0.14 eV のバンドギャップを持つ半導体であることが予想されており[2]、200 °C 以下で用いる熱電材料として有望だと考えられる。Mihalkovic らは第一原理計算によって形成エンタルピー ΔH_{for} と Helmholtz 自由エネルギー F を求め、 ΔH_{for} の観点から $t\text{-FeAl}_2$ は最安定構造だが、380 K 以上では振動エントロピー項の寄与により $a\text{-FeAl}_2$ の方が安定であると報告した[3]。我々は、 $t\text{-FeAl}_2$ が $a\text{-FeAl}_2$ よりも 10% 程度密な結晶構造を持つことから、 $t\text{-FeAl}_2$ は高圧下では $a\text{-FeAl}_2$ よりも安定化し、実験で合成可能になると予想した。そこで、本研究では (i) 第一原理計算を用いて $t\text{-FeAl}_2$ と既存の化合物における Gibbs 自由エネルギーの温度圧力依存性を計算して $t\text{-FeAl}_2$ が安定な温度圧力領域を見積もり、(ii) 実際に高圧合成によって $t\text{-FeAl}_2$ を作製し、(iii) 常圧での熱的安定性と熱電物性を評価することを目的に位置づけた。なお、本論文の内容は拙著論文[4][5]の内容に加筆したものである。

2 第一原理計算による正方晶 FeAl_2 の高温高圧下における相安定性評価

$t\text{-FeAl}_2$ の相安定性を評価するために、 $a\text{-FeAl}_2$ 、 $t\text{-FeAl}_2$ と、隣接相である FeAl と Fe_2Al_5 (以下

FeAl+Fe₂Al₅と表す)や、高温相である Fe₅Al₈と Fe₂Al₅(Fe₅Al₈+Fe₂Al₅と表す)を組成比 Fe:Al=1:2 になるように加重平均をとったものを対象に、Gibbs 自由エネルギーの温度圧力依存性を計算した。1 原子当たりの Gibbs 自由エネルギー (G) は、内部エネルギー (U)、原子体積 (V_{atom})、振動エントロピー (S_{vib})、温度 (T) と圧力 (P) を用いて $G(P, T) = U + PV_{\text{atom}} - S_{\text{vib}}T$ と表される。 G の圧力依存性と温度依存性を区別するために、まず $T = 0$ K における G を計算し圧力依存性を明らかにし、次にフォノン計算の結果を用いて G の温度依存性を 0–2000 K の範囲で明らかにした。なお、以下の計算では、 t -FeAl₂ を基準にとり、 a -FeAl₂ や FeAl+Fe₂Al₅ と G の差を ΔG と定義する。圧力 0–20 GPa における各結晶構造の U の計算は平面波基底と擬ポテンシャル法を用いたパッケージソフトウェア Quantum ESPRESSO で実施した。 S_{vib} の計算は凍結フォノン法を用いたパッケージソフトウェア Phonopy で実施し、準調和近似の範囲内で G を求めた。

2.1 生成 Gibbs エネルギーの圧力依存性

0 GPa, 10 GPa, 20 GPa における $\Delta G_{(T=0 \text{ K})}$ を求めた結果、0 GPa では t -FeAl₂ は a -FeAl₂ や FeAl+Fe₂Al₅ に対して 0.03 eV 程度安定であることが分かった。この結果は Mihalkovic らの計算結果[3]と定性的に一致する。一方、圧力が 20 GPa まで上昇すると ΔU の値はほとんど変化しない一方、 $P\Delta V_{\text{atom}}$ 項の寄与は大きくなり、 $\Delta G_{(T=0 \text{ K})}$ は a -FeAl₂ と FeAl+Fe₂Al₅ でそれぞれ 0.12 eV, 0.068 eV まで上昇した。これらの計算から、高压では V_{atom} が小さく密な結晶構造である t -FeAl₂ は相対的に安定化することが確かめられた。

2.2 生成 Gibbs エネルギーの温度依存性

0 GPa, 10 GPa, 20 GPa における ΔG の計算結果、いずれの圧力においても t -FeAl₂ を基準に取った ΔG は a -FeAl₂, FeAl+Fe₂Al₅ に対して右肩下がりで、 t -FeAl₂ が温度上昇とともに相対的に不安定化することが分かった。また、常圧での最安定構造は、約 1000 K までは t -FeAl₂, 1000 K–1200 K 付近では FeAl+Fe₂Al₅, 更に高温では a -FeAl₂ であることが分かった。一方、高压下では t -FeAl₂ の安定温度域は拡大するものの、高温では FeAl+Fe₂Al₅ が最安定になることが分かった。これらの ΔG の温度依存性は、低振動領域において、単純で密な結晶構造を持つ t -FeAl₂ や FeAl では音響フォノンが支配的であるのに対し、複雑で原子間結合が弱い a -FeAl₂ や Fe₂Al₅ は光学モードに由来する大きなフォノン DOS が存在することに由来すると考えられる。

以上の計算結果から、 t -FeAl₂ の実現には圧力を可能な限り加え、かつ低温で合成することが望ましいことが分かった。

3 高压合成による正方晶 FeAl₂ の実現

本研究では圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセルとマルチアンビルプレスを用いた。ダイヤモンドアンビルセルは加圧が容易で、光学系との接続にも優れるが、ダイヤモンドの熱伝導率が高いため加熱中に温度勾配が生じ、また輻射率による温度測定には数百 K の誤差が生じる可能性がある。一方、マルチアンビルプレスはヒーターが筒状で均熱性に優れ、また熱電対により温度を測定するため測定誤差が小さい。したがって、本研究では t -FeAl₂ が合成可能な圧力の推定と、格子定数の組成依存性について明らかにするためダイヤモンドアンビルセルを用い、 t -FeAl₂

が合成可能な温度の推定のためにマルチアンビルプレスを用いて実験を行った。

3.1 ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压合成

前駆体の α -FeAl₂ を作製するために、Fe と Al の原料粉末を Fe_{35-x}Al_{65+x} (0, 1.7, 2.0, 2.3, 2.6, 3.5) で秤量し、アーク溶解を行った。その後、1173 K で 1 週間熱処理し試料の均質化を行った。XRD 測定の結果、 $x=0.0$ では FeAl, $x=2.0, 2.3, 2.6, 3.5$ では Fe₂Al₅ が不純物として現れ、ピーク強度は組成によって系統的に変化した。

単相の α -FeAl₂ が得られた仕込み組成 Fe_{33.3}Al_{66.7} の前駆体を用いて、10 GPa (1873 K), 20 GPa (2123 K) の温度圧力条件で高压合成を行った。その結果、10 GPa, 20 GPa いずれの場合も、目的相 t -FeAl₂ の作製に成功した。また、試料は減圧後も t -FeAl₂ の結晶構造を維持した。

組成依存性を明らかにするために、仕込み組成 Fe_{35-x}Al_{65+x} (0, 1.7, 2.0, 2.3, 2.6, 3.5) で作製した前駆体を用いて高压合成を行った。温度圧力条件は 20 GPa, 1873 K とし、Photon Factory のビームライン AR-NE1A を用いて高輝度測定を行った。格子定数を同定した結果、組成による系統的な格子定数の変化は見られず、 t -FeAl₂ の単相組成域は極めて狭いことが明らかになった。

3.2 マルチアンビルプレスを用いた高压合成

前述の仕込み組成 Fe_{33.3}Al_{66.7} の前駆体を用いて、以下の二種類の高压合成を実施した。(i) 20 GPa において 773 K–1773 K まで加熱中に、Photon Factory のビームライン AR-NE7A を用いた *in situ* XRD 測定を行った。(ii) 4 GPa, 7.5 GPa, 20 GPa に加圧後、温度 573 K–1173 K, 723 K–1173 K, 1173 K–2073 K でそれぞれ 3 時間加熱し、高压容器内で急冷後、回収した試料の相同定を走査型電子顕微鏡及び XRD 測定によって行った。

それぞれの実験の結果を以下に示す。(i) *in situ* XRD 測定の結果、 t -FeAl₂ が 1023 K–1523 K で析出することが分かった。しかし、温度を 1773 K まで上昇させたところ t -FeAl₂ に由来するピークは消失した。(ii) *in situ* XRD 測定で推測された t -FeAl₂ の安定温度域 (20 GPa, 1173 K) で高压合成を行った結果、 t -FeAl₂ の単相試料の合成に成功した。一方、更に高温 (20 GPa, 2073 K) で高压合成を行った結果、FeAl+Fe₂Al₅ へ分解することが分かった。7.5 GPa の場合は 873 K で t -FeAl₂ の合成に成功したが、作製可能温度域は縮小し、1173 K では FeAl+Fe₂Al₅ へ分解した。4 GPa ではいずれの温度でも t -FeAl₂ は析出せず、出発相 α -FeAl₂ から FeAl+Fe₂Al₅ への分解が観察された。圧力上昇とともに t -FeAl₂ の作製可能温度域は拡大したが、いずれの圧力でも高温では FeAl+Fe₂Al₅ が析出することが明らかになった。これらの実験による、温度圧力条件と得られた相の関係は、第二章での計算結果と定性的に一致した。

4 正方晶 FeAl₂ の常圧での相安定性と熱電物性

4.1 t -FeAl₂ の常圧における熱的安定性

t -FeAl₂ 単相試料の常圧での相安定性を検討するために、示差走査熱量分析を行った。昇温速度が 20 K/min の場合、昇温中に 790 K 付近で吸熱ピーク ($\Delta H = 0.01$ eV) を示し、 t -FeAl₂ は FeAl と Fe₂Al₅ へ分解した。一方、昇温速度が 5 K/min の場合は、分解温度は 750 K まで低下した。一般に吸熱ピークによる相転移は温度に対して可逆で、降温中に発熱ピークを示すことが想定されるが、今回は降温中にいずれのピークも確認できなかった。これらの実験結果から、 t -FeAl₂ から

FeAl と Fe_2Al_5 への分解反応は反応速度が律速し、実際の分解温度は DSC で得られた値よりも低いことが示唆された。そこで、 $t\text{-FeAl}_2$ 単相試料を 623 K, 673 K で 1 週間熱処理したところ、623 K の場合は $t\text{-FeAl}_2$ の構造を維持したが、673 K では $\text{FeAl}+\text{Fe}_2\text{Al}_5$ へ分解した。したがって、実際の分解温度は 673 K 近傍にあり、また低温で十分な拡散速度が得れば常圧で $t\text{-FeAl}_2$ が作製できると考えられる。

4.2 $t\text{-FeAl}_2$ の熱電物性

$t\text{-FeAl}_2$ のバンド構造は、伝導帯では Fe の d バンドに由来するフラットなバンド、価電子帯では軽いバンドで特徴づけられることが分かった。高压合成で作製した試料の S , σ , ホール係数(R_H)を測定した結果、 S は約 150 K で最小値 $-105 \mu\text{V/K}$ を示したが、その後は符号が反転し 400 K 付近で最大値 $70 \mu\text{V/K}$ を示した。 R_H は S と同様 250 K 付近で符号が反転した。この符号反転は温度上昇とともに、相対的に状態密度が小さい価電子帯側へ化学ポテンシャルがシフトことに由来すると考えられる。熱電材料は縮退半導体領域で高い S と σ が両立し $S^2\sigma$ が最適化されるため、性能向上には第三元素の置換によるキャリア濃度の制御が必要であると考えられる。

5 結論

低コストで無毒な構成元素からなる新規熱電材料の候補物質として、 $t\text{-FeAl}_2$ に着目し研究を行った。第二章では $t\text{-FeAl}_2$ と競合相の生成 Gibbs エネルギーを計算し、 $t\text{-FeAl}_2$ の作製には高压かつ低温が望ましいことを明らかにした。第三章では $t\text{-FeAl}_2$ の合成に初めて成功し、その安定な温度圧力領域は第二章で得られた結果と定性的に一致した。 $t\text{-FeAl}_2$ は常圧においても 673 K 付近まではエネルギー的に安定で、常圧でも作製可能であることが示唆された。また、第一原理計算で予想されたように、 $t\text{-FeAl}_2$ はフェルミ準位近傍のバンドギャップに由来する高い S を持つことが明らかになり、キャリア濃度の制御ができれば高い熱電物性を示すことが期待される。

参考文献

- 1) X. Li, *et al.* J. Phase Equilibria Diffus. **37**, 162 (2016).
- 2) M. Weinert *et al.* Phys. Rev. B **58**, 9732 (1998).
- 3) M. Mihalkovic, *et al.* Phys. Rev. B **85**, 014113 (2012).
- 4) K. Tobita *et al.* Scr. Mater. **141**, 107 (2017).
- 5) K. Tobita *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. **20**, 937 (2019).