

博士論文

論文題目 AI 基近似結晶における半導体形成の可能性に関する研究

氏名 北原 功一

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	本研究の目的	2
1.3	本論文の構成	2
1.3.1	表現に関する注記	2
1.4	単一放物型バンドモデルにおける最適なキャリア濃度	3
1.5	準結晶、近似結晶における熱電材料探索の経緯	5
1.6	Al-Re-Si 系近似結晶のバンド構造	6
第 2 章	第一原理バンド計算手法を用いた半導体近似結晶の探索	11
2.1	LAPW 法による第一原理バンド計算	13
2.2	Al-Cu-Ir 系 C_2 相近似結晶に対する異なる構造モデルのバンド構造の比較	13
2.2.1	構造モデル	13
2.2.2	計算条件	15
2.2.3	バンド構造の計算結果と考察	17
2.3	様々な元素系の C_2 相近似結晶のモデルのバンド構造の比較	19
2.3.1	構造モデル	19
2.3.2	計算条件	22
2.3.3	バンド構造の計算結果と考察	22
2.4	珪素置換した Al-Cu-Ir 系 C_2 相近似結晶のモデルのバンド構造と熱力学的安定性	28
2.4.1	概要	28
2.4.2	計算条件	29
2.4.3	バンド構造の計算結果と考察	29
2.4.4	熱力学的安定性の評価法	31
2.4.4.1	等温等圧条件下での熱力学的安定性	31
2.4.4.2	0 K におけるエンタルピーの計算法	32
2.4.5	生成エンタルピーの計算条件	32
2.4.6	状態方程式の計算結果と考察	33
2.4.7	生成エンタルピーの計算結果と考察	34
2.5	小括	37
第 3 章	珪素置換した Al-Cu-Ir 系 C_2 相の作製、および熱電特性の評価	39

3.1	C ₂ 相への珪素固溶限の調査	39
3.1.1	概要	39
3.1.2	実験手順	39
3.1.3	試料作製法	40
3.1.3.1	アーク溶解	40
3.1.3.2	通電焼結	40
3.1.3.3	熱処理	41
3.1.4	相同定、組成分析法	41
3.1.4.1	粉末 X 線回折	41
3.1.4.2	エネルギー分散型 X 線分析	41
3.1.5	試料作製の結果と考察	41
3.2	熱電特性の評価	45
3.2.1	概要	45
3.2.2	実験手順	45
3.2.3	各特性の評価方法	45
3.2.3.1	格子定数	45
3.2.3.2	真密度	45
3.2.3.3	音速	46
3.2.3.4	電気伝導率、ゼーベック係数	46
3.2.3.5	熱伝導率	47
3.2.3.6	その他の物理量	50
3.2.4	熱電特性の計算法	51
3.2.4.1	リジッドバンド近似	51
3.2.4.2	電子数と化学ポテンシャル、温度の関係	51
3.2.4.3	緩和時間近似の線形ボルツマン方程式に基づく熱電係数	52
3.2.4.4	群速度の計算法	53
3.2.4.5	緩和時間一定近似	54
3.2.4.6	ケミカルポテンシャルの温度依存性、電子系の定積比熱	55
3.2.5	実験結果と考察	55
3.2.5.1	格子定数、真密度、音速	55
3.2.5.2	電気伝導率	56
3.2.5.3	ゼーベック係数	57
3.2.5.4	定圧比熱、熱拡散率、熱伝導率	57
3.2.5.5	無次元性能指数	58
3.2.6	計算結果と考察	58
3.2.6.1	電気伝導率、有効フェルミ状態密度、有効フェルミ速度	59
3.2.6.2	ゼーベック係数	59
3.2.6.3	有効ローレンツ数	63
3.2.6.4	熱伝導率	63
3.2.6.5	電子系の定積比熱	63

3.2.7	実験結果と計算結果の比較と考察	68
3.2.7.1	格子定数、体積弾性率の実験値と計算値の比較	68
3.2.7.2	単位胞当たりの原子数、有効価電子数	68
3.2.7.3	ゼーベック係数の実験値と計算値の比較	69
3.2.7.4	有効緩和時間、有効平均自由行程	70
3.2.7.5	格子熱伝導率	71
3.2.7.6	限界熱電性能指数	73
3.3	小括	76
第 4 章	Al 基近似結晶におけるバンドギャップ形成機構の解析の為の基礎的なモデルの構築	77
4.1	解析法	78
4.1.1	解析の手順	78
4.1.2	ワニエ関数の構築法	79
4.1.2.1	一般化バンド	79
4.1.2.2	最局在ワニエ関数	80
4.1.2.3	もつれた (entangled) バンドからの最適な部分空間の抽出 (disentanglement)	82
4.1.2.4	凍結バンド窓	83
4.1.3	一般化ワニエ関数に対する各種パラメータの計算法	83
4.1.3.1	一般化ワニエ関数間のハミルトニアン of 行列要素	83
4.1.3.2	ワニエ補間バンド	84
4.1.3.3	一般化ワニエ関数に対する部分状態密度	84
4.1.3.4	一般化ワニエ関数の部分軌道角運動量成分	84
4.2	Al-Cu-Ir 系 C_2 相の価電子帯形成に対するクラスターモデル [1]	85
4.3	CsCl 型 AlIr、TiSi ₂ 型 RuAl ₂ 、CoGa ₃ 型 RuGa ₃ における価電子帯形成機構の解析	89
4.3.1	CsCl 型 AlIr	89
4.3.1.1	計算条件	89
4.3.1.2	ワニエ関数の構築	89
4.3.1.3	クラスターの軌道	92
4.3.1.4	クラスター間の共有結合	93
4.3.2	TiSi ₂ 型 RuAl ₂	94
4.3.2.1	計算条件	95
4.3.2.2	ワニエ関数の構築	95
4.3.2.3	クラスターの軌道	95
4.3.2.4	クラスター間の共有結合	97
4.3.3	CoGa ₃ 型 RuGa ₃	98
4.3.3.1	計算条件	101
4.3.3.2	ワニエ関数の構築	101
4.3.3.3	クラスターの軌道	101
4.3.3.4	クラスター間の共有結合	103

4.4	伝導帯のより多くのバンドを含むモデルへの改良	107
4.4.1	戦略	107
4.4.1.1	問題点	107
4.4.1.2	ワニエ関数の中心に対する制約条件	107
4.4.1.3	バンドの再現性を改良する方法	107
4.4.2	Allr に対するクラスターモデルの拡張	108
4.4.2.1	計算条件	108
4.4.2.2	<i>spd + sd</i> モデルの構築	108
4.4.2.3	<i>spd + sdf</i> モデルの構築	109
4.4.2.4	<i>spd + sdf</i> モデルの改良	109
4.4.2.5	<i>spd + sdf</i> モデルのクラスターの軌道	109
4.5	本研究とは異なるアプローチの研究例について	115
4.6	小括	115
第 5 章	結論	117
5.1	総括	117
5.2	今後の展望	118
	謝辞	121
付録 A	各元素系の C ₂ 相のモデルの構造緩和後の原子位置	123
付録 B	元素単体、CsCl 型 Allr の状態方程式、生成エンタルピー	125
付録 C	各試料の粉末 X 線回折パターン	133
C.1	試料 3、試料 6、試料 15、試料 16	133
C.2	試料 8、試料 14	134
C.3	試料 10、試料 13	134
C.4	試料 5	136
C.5	試料 12、試料 4、試料 7、試料 9	136
C.6	試料 11	138
付録 D	Al 基準結晶、近似結晶の線膨張係数	139
付録 E	定圧比熱の評価法の妥当性の検討	141
付録 F	ワニエ補間	143
	参考文献	145

第 1 章

序論

1.1 研究の背景

Al-Pd-TM 系および Al-Cu-TM 系 (TM は遷移金属) 等に存在する Al 基面心型正二十面体準結晶は、縮退半導体に近い電気的特性およびガラス並に低い熱伝導率を有する事から、熱電材料への応用を目指した研究が東大木村研を中心に行われている [2]。熱電材料の性能は S をゼーベック係数、 σ を電気伝導率、 T を温度、 κ を熱伝導率として、*1 性能指数 $z = S^2\sigma/\kappa$ により評価される。 z を用いると熱電発電における最大エネルギー変換効率は

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\sqrt{1+z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1+z\bar{T}} + T_c/T_h} \quad (1.1)$$

と表される [3]。*2*3 ここで T_h は高温側の温度、 T_c は低温側の温度、 $\Delta T \equiv T_h - T_c$ 、 $\bar{T} \equiv (T_h + T_c)/2$ であり、因子 $\Delta T/T_h$ はカルノー効率に対応する。 η は z の単調増加関数になっているので、 z が熱電材料の良い性能指数である事が分かる。実際には T を乗じて無次元化した zT がよく用いられ、 $zT = 1$ 程度が典型的な実用材料の性能である [4]。Al 基面心型正二十面体準結晶における現在までの最高性能は、Takagiwa 等 [5] によって報告された Al-Ga-Pd-Mn 系の準結晶の $zT \approx 0.26$ である。これは実用材料の 1/4 程度の値であるが、 S の値が実用材料 [例えば (Bi, Sb)₂Te₃ では $S \approx 200 \mu\text{V/K}$ [6]] と比較して低い ($\approx 90 \mu\text{V/K}$) 事が主要因であり、その改善が課題である。

S は電子 (e) と正孔 (h) の寄与に分けて考えると、*4 $S = (\sigma_h|S_h| - \sigma_e|S_e|)/(\sigma_h + \sigma_e)$ と表される事から、電子と正孔が共存する場合には絶対値が減少する。その為、大きな S の実現には十分な大きさのエネルギーギャップ (ε_g) が必要である。Sofa 等 [7] は比較的一般性の高いモデルに基づいて、最適な ε_g の大きさを議論

*1 S, σ, κ は一般にテンソルであるが、本節ではスカラーとして扱っている。より一般的な表式は 3.2.4.3 節を参照。

*2 この表式が正しいのは S, σ, κ の全てが温度に依存しない場合に限る。より一般的な取り扱いについても文献 [3] を参照。

*3 与えられた条件下で、変換効率ではなく出力を最大化したい場合もある。 S, σ, κ の温度依存性が無視できる場合に、出力を最大化した時の変換効率は

$$\eta' = \frac{\Delta T}{T_h + \bar{T} + 4/z} \quad (1.2)$$

である。この場合も z の単調増加関数になっている事には変わらない。

*4 電子、正孔という言葉の意味するものはホール効果の場合とは異なるので注意が必要である。ホール効果ではキャリアの有効質量の符号によって、電子と正孔が区別されるが、ゼーベック効果の場合にはキャリアのエネルギーが化学ポテンシャルよりも低いか、高いかによって区別される。その為、化学ポテンシャルがバンド内に位置する時、有効質量の符号が化学ポテンシャル近傍で一定であれば、ホール効果の意味では単一キャリアであるが、ゼーベック効果の意味では電子と正孔が共存するという事になる。

しており、 $\varepsilon_g > 6k_B T$ という目安を提示している。例えば室温であればおよそ 0.15 eV のエネルギーギャップを有する狭ギャップ半導体が望ましいという事になる。しかしながら半導体の準結晶はこれまでに発見されておらず、高性能な熱電材料の実現の為にはまず半導体を見つける必要がある。また半導体の準結晶が実在するかどうかという問題自体は、固体物理学における基本的な問題の一つになっている。

本研究で対象とした近似結晶とは準結晶と同一の構造単位 (クラスター) を持ち、それらが準周期的ではなく周期的に並んだものと解釈される結晶である。近似結晶は準結晶と類似の物性を示す事が多く、準結晶の研究においては両者を比較する事が一つの戦略となっている。特に近似結晶に対しては通常の結晶同様に第一原理計算手法の適用が可能であり、実験と理論の双方から半導体の探索が可能という利点に着目した。第一原理計算手法を用いた半導体近似結晶の探索の先行例として Krajić 等の報告 [8, 9, 10, 11] を挙げる事が出来る。彼等は面心型正二十面体準結晶に対する修正 Katz–Gratias–Boudard モデル [12] と呼ばれる構造モデルに基づいて作成した仮想的な近似結晶のモデルに対して第一原理計算を行った。結果として幾つかのモデルにおいて半導体形成の可能性を報告しているが、残念ながら実験的にはこれらの近似結晶は発見されていない。

1.2 本研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では以下の 3 項目を遂行する事を目的とした。

1. 実在する近似結晶、およびそれらに元素置換を施したモデルに対し第一原理計算を行い、半導体候補材料を探索する。
2. 項目 1 において見出した半導体候補材料が作製可能かどうか実験的に検証する。
3. 項目 1 において見出した材料をモデルとして、バンドギャップ形成機構を考察する。

我々は研究開始の段階で半導体の手掛かりを持っていなかった為、項目 1 は手探りの探索である。ただし実験的に作製可能なものを目指しているので、実在する近似結晶を基にモデルを作成する事とした。項目 3 は将来の半導体探索の為の手掛かりを得る事を目指したものである。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。まず本章の残りの節は 1.1 節において述べた事項を補足するものである。第 2 章から第 4 章は、それぞれ本研究の目的の第 1 項目から第 3 項目に対応している。第 2 章では第一原理計算を用いた半導体候補材料の探索を行った結果について論じる。第 3 章では半導体候補材料の探索結果に基づき、実験的な検証を行った結果について論じる。第 4 章では Al 基近似結晶における半導体形成機構を明らかにする為の基礎的なモデルについて検討する。この章の内容と関係のある Al–Cu–Ir 系の近似結晶のバンド構造について論じた拙著論文は JPSJ 誌に掲載されたので、詳細はそちらをご参照頂きたい [1]。本論文では文献 [1] の結論を概説した後、より発展的な議論を行う。最後に第 5 章では本研究の総括と今後の展望を述べる。本文での議論において必ずしも必要ではない補足的な情報は、脚注、あるいは付録としてまとめた。

1.3.1 表現に関する注記

本論文では“エネルギーギャップ”と“バンドギャップ”を区別して用いている。前者のギャップが開いている状態は間接ギャップが有限の (正の) 値である事に対応し、後者のギャップが開いている状態は直接ギャップ

プが波数空間に渡って有限の値である事に対応する。またある固体が半導体 (あるいは半金属) である事と、“半導体 (あるいは半金属) 的なバンド構造” を有する事とは区別して扱っている。後者はフェルミエネルギーの位置とは無関係にバンド構造のみについて述べている。また間接ギャップの値として負の値を用いる場合があるが、これは半金属的なバンド構造の特徴を表現する為の便宜的なものであり、価電子バンドと伝導帯のバンドのエネルギー的な重なりの大さを示す。

1.4 単一放物型バンドモデルにおける最適なキャリア濃度

本研究では半導体となる近似結晶の探索を行うが、1.1 節では半導体を必要とする理由について、“電子と正孔の補償によってゼーベック係数が減少する効果” を抑制するという目的を強調した。ここではそもそも何故金属では高い性能が実現出来ないと考えられているのかを単純なモデルを用いて明らかにする。本節では熱電性能指数の目標値を実現する為の必要条件という観点から、単一放物型バンドモデルにおける適切なキャリア濃度の条件を導出し、この問題に対する一つの答えを与える。熱電性能指数 (zT) はゼーベック係数 (S)、電気伝導率 (σ)、熱伝導率 (κ)、温度 (T) により

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.3)$$

と表されるが、まずこれを熱伝導率の 3 つの成分によって書き直す。熱伝導率は、熱電材料の分野では通常“零電流”条件において

$$\mathbf{Q} \equiv \kappa(-\nabla T) \quad (\mathbf{J} = \mathbf{0}) \quad (1.4)$$

と定義される。 \mathbf{Q} は熱流密度、 ∇T は温度勾配、 \mathbf{J} は電流密度である。ここでは“零電場”条件における熱伝導率を電子熱伝導率 (κ^{el}) と格子熱伝導率 (κ^{lat}) に分け、

$$\mathbf{Q} \equiv (\kappa^{\text{el}} + \kappa^{\text{lat}})(-\nabla T) \quad (\mathbf{E} = \mathbf{0}) \quad (1.5)$$

と表す事とする。 \mathbf{E} は電場である。以降、全熱伝導率、あるいは単に熱伝導率と呼んだ場合は前者の“零電流”条件における熱伝導率を指すものとする。また、有効ローレンツ数を

$$L \equiv \frac{\kappa^{\text{el}}}{\sigma T} \quad (1.6)$$

と定義する。これらを用いると、全熱伝導率は

$$\kappa = L\sigma T - S^2\sigma T + \kappa^{\text{lat}} \quad (1.7)$$

と表される。 $-S^2\sigma T$ の部分はペルチェ項と呼ぶ事とする。性能指数の式 (1.3) に代入すると

$$zT = \frac{S^2\sigma T}{L\sigma T - S^2\sigma T + \kappa^{\text{lat}}} \quad (1.8)$$

となるが、分子はペルチェ項に一致するので、結局、性能指数は熱伝導率の 3 つの成分だけで表されている事が分かる。Takeuchi [13] が提案している様に、式を変形して

$$zT = \left(\frac{S^2}{L - S^2} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{\kappa^{\text{lat}}}{L\sigma T - S^2\sigma T}} \right) \quad (1.9)$$

と2つの因子に分解すると、後ろの括弧内の因子は $\kappa^{\text{lat}} = 0$ の時、最大値1になるので、前の因子は性能指数の上界になる。そこで前の因子が目標とする zT 以上となる為の条件を考えると、

$$|S| \geq \sqrt{\frac{zTL}{1+zT}} \quad (1.10)$$

を得る。この関係はゼーベック係数の目標値を与える。

まずフェルミ縮退 ($\mu/k_B T \gg 1$ 、 μ はケミカルポテンシャル) している場合、すなわち単純な金属のモデルを考える。放物型バンドのエネルギー分散は

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.11)$$

である。ここでは伝導帯バンド ($m^* > 0$) を仮定するが、符号を変えればそのまま価電子バンドにも適用可能である。エネルギーの原点はバンド端とする。電子の散乱の緩和時間はエネルギーに関して ε^s の依存性を持つとする。典型的な散乱過程である音響フォノン散乱が支配的な状況では $s = -1/2$ である。フェルミ縮退している場合、ヴィーデマン・フランツ則がほぼ成り立つので、 $L \approx \pi^2 k_B^2 / 3|e|^2$ から

$$|S| \gtrsim \frac{\pi k_B}{|e|} \sqrt{\frac{zT}{3(1+zT)}} \quad (1.12)$$

を得る。ゼーベック係数は

$$S \approx -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left(s + \frac{3}{2}\right) \mu^{-1} \quad (1.13)$$

と近似されるので、上記のゼーベック係数が実現する為の条件は

$$\frac{\mu}{k_B T} \lesssim \pi \left(s + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\frac{1+zT}{3zT}} \quad (1.14)$$

となり、 $s = -1/2$ で室温において $zT = 1$ を目標とする場合は、ケミカルポテンシャルは 0.06 eV 程度以下でなければならない。

次に半導体極限 ($\mu \ll -k_B T$) の近似から同じ問題を考えてみる。ゼーベック係数、有効ローレンツ数の近似式はそれぞれ

$$S \approx -\frac{k_B}{|e|} \left[s + \frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (1.15)$$

$$L - S^2 \approx \frac{k_B^2}{|e|^2} \left(s + \frac{5}{2} \right) \quad (1.16)$$

と導出される。ゼーベック係数の目標値は

$$|S| \gtrsim \frac{k_B}{|e|} \sqrt{zT \left(s + \frac{5}{2} \right)} \quad (1.17)$$

となり、対応するケミカルポテンシャルの条件は

$$\frac{\mu}{k_B T} \lesssim \left(s + \frac{5}{2} \right) - \sqrt{zT \left(s + \frac{5}{2} \right)} \quad (1.18)$$

となる。 $s = -1/2$ で室温において $zT = 1$ を目標とする場合は、ケミカルポテンシャルは 0.02 eV 程度以下でなければならない。

以上、単一放物型バンドのモデルについて金属的な極限と、半導体的な極限の双方から、目標とする zT を実現する為のケミカルポテンシャルの必要条件を導いた。いずれの極限から考えた場合でも、ケミカルポテンシャルとして許される値には上限があり、例えば音響フォノン散乱が支配的な状況下で室温において $zT = 1$ を目標とする場合、0.1 eV 以下でなければならない事が示された。^{*5} これは有効質量を電子の静止質量とした場合、 10^{20} cm^{-3} 程度以下のキャリア濃度に対応し、通常縮退半導体に分類される領域である。従って“典型的には”、縮退半導体が望ましいと結論出来る。ただし有効質量が大きくなれば、ケミカルポテンシャルが同じであってもキャリア濃度が増加するので、例えば、有効質量が電子の静止質量の 20 倍程度であれば、対応するキャリア濃度は 10^{22} cm^{-3} 程度となり、キャリア濃度のみを判断基準とするならば、金属でも良いという解釈になる。重要なパラメータはケミカルポテンシャルであって、適切なケミカルポテンシャルに対する典型的な対応物が縮退半導体であるという事である。

1.5 準結晶、近似結晶における熱電材料探索の経緯

準結晶が熱電材料の候補として報告される様になったのは、Pope 等 [14] による Al-Pd-Mn 系準結晶の熱電特性の報告以降である。彼等は 10 K から 320 K の温度範囲で、電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率を測定し、室温において $zT \approx 0.08$ 程度の性能を得ている。室温における格子熱伝導率は 1.3 W/mK 程度の低い値であり、またゼーベック係数は $85 \mu\text{V/K}$ 程度の比較的大きな値であった。彼等のこの研究は準結晶の熱電特性を“同一の試料”について測定する事が目的であり、キャリア濃度の最適化などはされておらず、さらに高い性能が得られる可能性が残されているとしている。

その後 Al-Pd-Mn 系準結晶 [5, 15, 16] だけでなく、Al-Pd-Re 系準結晶 [16, 17, 18, 19, 20, 21]、Al-Pd-Re-Mn 系準結晶 [16]、Al-Pd-Re-Ru 系準結晶 [18]、Al-Pd-Re-Fe 系準結晶 [20]、Al-Ga-Pd-Mn 系準結晶 [5]、Al-Cu-Fe 系準結晶 [22, 23, 24, 25]、Al-Re-Si 系近似結晶 [26, 27]、Al-Pd-Mn-Si 系近似結晶 [28]、Al-Pd-Ru 系近似結晶 [18]、Cd-Yb 系準結晶 [29, 30]、Cd-Yb 系近似結晶 [29, 30]、Ag-In-Yb 系準結晶 [31, 32]、(Yb, Gd)-Au-(Si, Ge) 系近似結晶 [33]、(Y, Tb, Ho, Er)-Mg-Zn 系準結晶 [34]、Ti-Zr-Ni 系準結晶 [35] 等、様々な元素系の準結晶、近似結晶の熱電特性が報告された。表 1.1 にこれまでに報告された熱電特性の、室温における値の範囲を、元素系、準結晶、近似結晶別にまとめた。これまでの研究は主に Al-Pd-Mn 系、Al-Pd-Re 系、およびそれらに対して元素置換を施した系に集中している事が分かる。最も高い性能が得られたのは、前述した通り Al-Ga-Pd-Mn 系の準結晶 [5] である。最初に報告された Al-Pd-Mn 系準結晶 [14] と比較すると、ゼーベック係数が $10 \mu\text{V/K}$ 程高く、また格子熱伝導率が 0.5 W/mK 程低くなっており、性能指数は約 3 倍の 0.26 に向上した。Al-TM 系、Al-Si-TM 系以外の元素系の準結晶、近似結晶は、一部の例外 (Yb-Au-Ge 系 1/1 近似結晶) を除いて電気伝導率が 1 桁ほど大きく、またゼーベック係数が特別大きなものは見つかっていない。熱伝導率に関しては、いずれの系も 10 W/mK 以下の比較的低い値である。特に熱電材料として好ましいのは、Al-Cu-Fe 系準結晶の様な重元素を含まない系においても低い熱伝導率を実現している点である。

^{*5} 厳密にはこの方法には問題がある。最終的に得られたエネルギー領域は、金属のモデルも半導体のモデルも近似の精度が悪い領域である。しかし、その近似の悪さは両者の結果の違いの程度であると考えられるので、ここで考えている結論には変更はないものと考えられる。この事は熱電材料の熱電特性に対して、いずれの極限のモデルも一般には良い近似になっておらず、より一般的な取り扱いが必要である事を意味する。本研究ではボルツマン方程式から導かれる一般性の高い表式に基づいて解析を行った。

表 1.1 これまでに報告された準結晶、近似結晶の室温における熱電特性 [ゼーベック係数 (S)、電気伝導率 (σ)、熱伝導率 (κ)] の範囲。サンプル数は各特性の値の範囲を調べる為に参照した“単相”試料の合計数であり、参考文献内で第 2 相が存在する事が明らかにされている試料は除外してある。

試料 (サンプル数)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	σ (S/cm)	κ ($\text{W}/\text{m K}$)	参考文献
Al-Pd-Mn 系準結晶 (6)	-3-95	290-830	1.5-4	[5, 14, 15, 16]
Al-Pd-Re 系準結晶 (13)	-10-90	80-500	0.5-2	[16, 17, 18, 19, 20, 21]
Al-Pd-Re-Mn 系準結晶 (6)	-3-65	100-770	1.8-2.2	[16]
Al-Pd-Re-Ru 系準結晶 (4)	55-100	80-300	0.5-1	[18]
Al-Pd-Re-Fe 系準結晶 (3)	85-125	250-580	1-2	[20]
Al-Ga-Pd-Mn 系準結晶 (2)	90-95	600-650	0.9-1.2	[5]
Al-Cu-Fe 系準結晶 (4)	-10-40	280-480	1.6-5	[22, 23, 24, 25]
Al-Re-Si 系 1/1 近似結晶 (6)	-40-50	290-710	1-2	[26, 27]
Al-Pd-Mn-Si 系 1/1 近似結晶 (1)	10	910	2.5	[28]
Al-Pd-Mn-Si 系 2/1 近似結晶 (1)	35	530	1.5	[28]
Al-Pd-Ru 系 2/1 近似結晶 (1)	10	600	1.5	[18]
Cd-Yb 系準結晶 (5)	6-15	2800-5600	5-9	[29, 30]
Cd-Yb 系 1/1 近似結晶 (2)	6-15	2700-7100	7-9	[29, 30]
Ag-In-Yb 系準結晶 (4)	12-18	4500-5600	4-7	[31, 32]
Yb-Au-Ge 系 1/1 近似結晶 (1)	-1.5	380	2.8	[33]
Gd-Au-Ge 系 1/1 近似結晶 (1)	3.5	5000	5	[33]
Gd-Au-Si 系 1/1 近似結晶 (1)	1.5	2500	3.2	[33]
Y-Mg-Zn 系準結晶 (1)	8	5700	6	[34]
Tb-Mg-Zn 系準結晶 (1)	6	4900	6	[34]
Ho-Mg-Zn 系準結晶 (1)	8	5400	7	[34]
Er-Mg-Zn 系準結晶 (1)	6	6200	6	[34]
Ti-Zr-Ni 系準結晶 (3)	8-9	1800-4800	6-8	[35]

1.6 Al-Re-Si 系近似結晶のバンド構造

1.1 節において、半導体の近似結晶を第一原理計算法を用いて探索した例として、Krajčí 等の報告 [8, 9, 10, 11] を挙げた。彼等は半導体となるモデルをいくつも発見しているが、それらの近似結晶が実験的に発見されていない事が問題であった。ここでは、実験的に発見されており、既に熱電特性まで研究された Al-Re-Si 系 1/1 近似結晶のバンド構造を取り上げる。熱電特性の室温における値は、他の準結晶、近似結晶とともに表 1.1 にまとめた。この近似結晶は Al 基の準結晶と同程度の電気伝導率、熱伝導率、および比較的高いゼーベック係数を示しており、準結晶の熱電特性を理解する上での良い比較対象となっている。この様に良く研究された近似結晶が、半導体、あるいは半金属的なバンド構造を有しているならば本研究の遂行において良いスタート地点になると考えられた。

表 1.2 計算に用いた Al-Re-Si 系 1/1 近似結晶の構造モデル ($\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Re}_{24}$ モデル) と実験のモデル [26] の比較。計算モデルは局所スピン密度近似 [36] 下で緩和した結果である。サイト名に続く括弧内には Wyckoff letter を記載した。引用文献では G1 サイトの z 座標が 0 になっているが、0.5 の間違いであると考えられるので、修正した。0 のままでは IIa サイトとの距離が近すぎであり、また Glue である (すなわちクラスター間の隙間に位置する) という解釈とも矛盾する。

Site*	Atom*	LSDA result			Expt.*			Occ.
		x	y	z	x	y	z	
IIa (12j)	Al	0.165	0.101	0	0.162	0.095	0	1.00
IIb (12k)	Al	0.332	0.398	0.5	0.345	0.399	0.5	1.00
MI1a (6e)	Al	0.367	0	0	0.366	0	0	1.00
MI1b (6h)	Al	0.113	0.5	0.5	0.112	0.5	0.5	1.00
MI2a (24l)	Al	0.120	0.188	0.303	0.1200	0.188	0.3011	1.00
MI2b (24l)	Al	0.391	0.313	0.194	0.3903	0.313	0.1956	1.00
TMa (12j)	Re	0.327	0.207	0	0.3244	0.1986	0	1.00
TMb (12k)	Re	0.165	0.302	0.5	0.1807	0.3041	0.5	1.00
G1 (12k)	Al	0.126	0.108	0.5	0.1254	0.1114	0.5	1.00
G2a (6f)	Al	0.306	0	0.5	0.3004	0	0.5	1.00
G2b (12j)	Si	0.324	0.402	0	0.3260	0.4022	0	1.00

* Takeuchi 等 [26]。

状態密度の計算結果は Takeuchi 等 [26] が報告しているが、再現性を確かめる事、またバンド構造を計算する為に本研究でも計算を行った。表 1.2 に計算に用いた構造モデル [$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Re}_{24}$ モデル] の構造パラメータをまとめた。バンド構造、状態密度の計算結果を図 1.1、そのフェルミエネルギー近傍の拡大図を図 1.2 に示す。状態密度の計算結果は、文献 [26] で報告されている状態密度と比較したところ概ね再現出来ている事を確認出来た。非常に複雑なバンド構造であるが、図 1.1 の状態密度から明らかな様に、フェルミエネルギー近傍に深い擬ギャップ (状態密度の落ち込み) を確認出来る。このような擬ギャップは Al 基準結晶にも存在していると考えられており、縮退半導体的な電気的特性の起源であると考えられる。半金属的なバンド構造が形成している事を期待出来るが、図 1.2 のバンド構造の拡大図から明らかな様にバンドギャップは開いておらず、本研究で半導体を探索する為のモデルとしては不相当であると判断した。

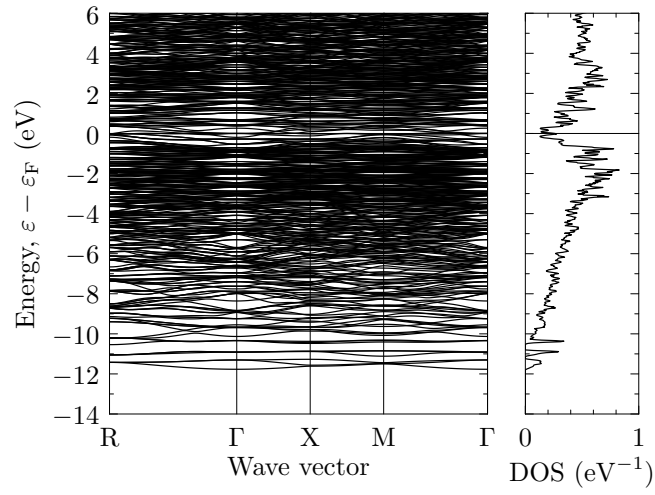


図 1.1 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Re}_{24}$ モデルのバンド構造と原子当たりの電子状態密度。波数ベクトルのラベルは図 1.3 参照。

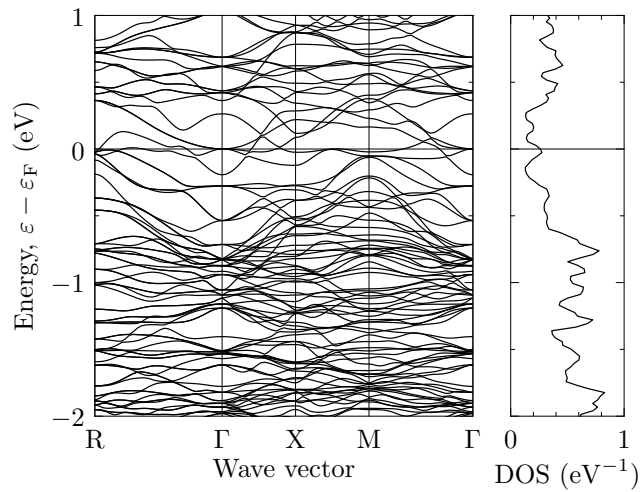


図 1.2 図 1.1 に対応するフェルミエネルギー近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 1.3 参照。

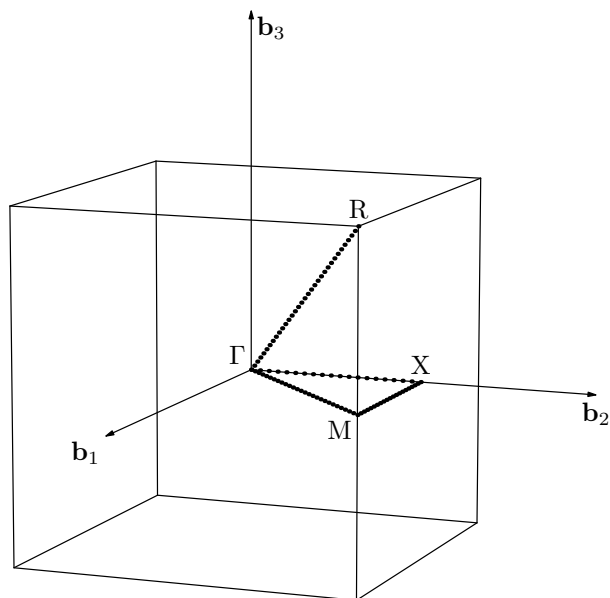


図 1.3 単純立方格子の第一ブリルアンゾーン。点は図 1.1 と 1.2 の波数ベクトルのサンプル点に対応する。記号を付した波数ベクトルの座標は慣用単位並進ベクトル ($\mathbf{b}_i, i = 1, 2, 3$) を基底とする座標系でそれぞれ $R = (0.5, 0.5, 0.5)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, 0.5, 0)$, $M = (0.5, 0.5, 0)$ である。

第 2 章

第一原理バンド計算手法を用いた半導体近似結晶の探索

Al-TM 系には幾つかの準結晶相が存在し、関連する近似結晶は更に多く存在する。本研究では特に、輸送特性を議論する上での簡便さから立方晶近似結晶に着目した。ある相が正二十面体準結晶の立方晶近似結晶相であるかどうかは、その格子定数から概ね判断できる。 p/q 立方晶近似結晶の格子定数 ($a_{p/q}$) と正二十面体準結晶の準格子定数 (a_R)*¹の関係は

$$a_{p/q} = \frac{2(p\tau + q)}{\sqrt{\tau^2 + 1}} a_R \quad (2.1)$$

である [38]。Al-TM 系面心型正二十面体準結晶の典型的な準格子定数は $a_R \approx 0.456$ nm 程度であり [39]、対応する近似結晶の格子定数は $a_{1/0} \approx 0.776$ nm、 $a_{1/1} \approx 1.26$ nm、 $a_{2/1} \approx 2.03$ nm 等である。*² Grushko 等 [43] によって熱平衡状態図がまとめられた 15 の Al-TM-TM 三元系を中心に、実験的に発見されている Al-TM 系の立方晶近似結晶相を表 2.1 にまとめた。まず C 相、C₁ 相、C₂ 相と、系統的に命名された相があるが、C₁ 相、C₂ 相は C 相の超周期構造であると考えられており、格子定数が C 相の 2 倍程度である。これらの内いくつかは構造解析がされており [44, 45, 46, 47, 48, 49]、1/0 近似結晶に分類されている [47, 48, 49]。C_{Ru} 相は 1/1 近似結晶に分類されている [50]。Al-Pd-Co 系の F 相、および同一構造と考えられる Al-Co-Pd-Ge 系の F 相は格子定数だけを見ると 1/1 近似結晶の超周期構造と考えられる可能性があるが、結晶構造は全く異なり [51]、1/1 近似結晶との関係については検討を要する。Al-Pd-Cr-Fe 系の F 相は 2/1 近似結晶に分類されており [40]、*³Al-Pd-Ru 系の F 相も同様に 2/1 近似結晶に分類できると考えられる。本研究ではこれらの立方晶近似結晶の内、最も多くの元素系で発見されている事から C₂ 相に特に着目した。

*¹ これは 3 次元ペンローズ格子の辺の長さに対応する。この他に 6 次元立方格子の辺の長さ (a_{6D}) を準格子定数と呼ぶ場合があり、両者の関係は一意ではないが例えば $a_{6D} = \sqrt{2}a_R$ である [37]。

*² 近年、Fujita 等 [40] の Al-Pd-Cr-Fe 系近似結晶の構造モデルに基づき、Al-TM 系面心型正二十面体準結晶の構造モデルを見直す動きがある。Takakura 等 [41] は $a_R \approx 0.281$ nm の三次元ペンローズ格子から十二配位サイト [42] のみを抽出した格子を用いた新しいモデルを提案している。このモデルでは偶パリティのサイトと奇パリティのサイトに擬マッカイクラスター、バーグマンクラスターと呼ばれるクラスターがそれぞれ配置している。2 回軸、3 回軸方向の最近接格子点間距離は、それぞれ同種クラスターの最近接距離 (≈ 0.774 nm)、異種クラスターの最近接距離 (≈ 0.670 nm) に対応しており、局所的な構造と準格子定数の対応関係が明確である。基準とする準格子定数が変わるので、従来の 1/0 近似結晶は 1/1 近似結晶に、1/1 近似結晶は 2/1 近似結晶に、2/1 近似結晶は 3/2 近似結晶に、と近似度の分類が系統的に変更される可能性がある。本論文では特に断らない限り従来型の近似度の分類を採用している。

*³ 参考文献 [40] では 3/2 近似結晶とされているが、これは準格子定数の選び方の違いによる。

表 2.1 Grushko 等 [43] によりまとめられた 15 の Al-TM-TM 三元系状態図中の立方晶近似結晶相、およびその他の Al-TM 系の立方晶近似結晶相。相の名称は参考文献中のものを用いた。

相	元素系	対称性	格子定数 (nm)	近似度	参考文献
C	Al-Pd-Fe	$Pm\bar{3}$	0.7655	1/0	[43]
C	Al-Pd-Ru	$Pm\bar{3}$	0.7757	1/0	[43]
C	Al-Rh	$P23, Pm\bar{3}$	0.767	1/0	[43]
C	Al-Ir	$P23, Pm\bar{3}$	0.767	1/0	[43]
C ₁	Al-Pd-Fe	$Im\bar{3}$	1.5389	1/0	[43]
C ₁	Al-Pd-Ru	$Im\bar{3}$	1.5536	1/0	[43]
C ₂	Al-Pd-Fe	$Fm\bar{3}$	1.5510	1/0	[43]
C ₂	Al-Pd-Co	$Fm\bar{3}$	1.5507	1/0	[43]
C ₂	Al-Pd-Ru	$Fm\bar{3}$	1.5566	1/0	[43]
C ₂	Al-Pd-Rh	$Fm\bar{3}$	1.5483	1/0	[43]
C ₂	Al-Pd-Ir	$Fm\bar{3}$	1.5485	1/0	[43]
C ₂	Al-Cu-Ru	$Fm\bar{3}$	1.5511	1/0	[43]
C ₂	Al-Cu-Rh	$Fm\bar{3}$	1.5360	1/0	[43]
C ₂	Al-Cu-Ir	$Fm\bar{3}$	1.5395	1/0	[52]
C _{Ru}	Al-Cu-Ru	$Pm\bar{3}$	1.2386	1/1	[43]
F	Al-Pd-Co	$Pa\bar{3}$	2.4397	1/1?	[43]
F	Al-Co-Pd-Ge	$Pa\bar{3}$	2.44338	1/1?	[51]
F	Al-Pd-Ru	fcc	3.97	2/1	[43]
F*	Al-Pd-Cr-Fe	$Pa\bar{3}$	4.05	2/1	[40]

* 参考文献 [40] では相の名称が与えられていないが、Al-Pd-Ru 系の F 相と同一構造の相であると考えて、便宜的に F 相とした。

本章の構成は以下の通りである。まず 2.1 節では本研究で用いた第一原理バンド計算法について概説する。2.2 節では、構造解析結果の報告のある C₂ 相の中で最も化学的な乱れの少ない Al-Cu-Ir 系 C₂ 相の構造モデル [49]*⁴を基に、4 種の理想化した構造モデル (空間群 $Fm\bar{3}$ のモデル 2 種、 $R\bar{3}$ のモデル 1 種、 $F23$ のモデル 1 種) を作成し、系統的にバンド計算を行った結果を示す。実験的に決定された近似結晶の構造モデルには、ほとんど全ての場合、化学的、構造的乱れが含まれている。近似結晶に対して第一原理バンド計算手法を適用する為には、基本的に*⁵それらの乱れを取り除き理想化したモデルを作成する必要がある。乱れを取り除

*⁴ 文献 [46] の Al-Pd-Fe 系 C₂ 相のモデルには 3 つのサイト (表 2.3 の A, D, E サイトに対応) に化学的な乱れがある。文献 [48] には具体的な構造パラメータが掲載されていないが、Al-Pd-Fe 系 C₂ 相のモデルは [46] (文献中では [44] を指しているが、引用のミスであると考えられる。) のモデルと良く一致していると述べている。文献 [48] の Al-Pd-Ru 系 C₂ 相のモデルには 2 つのサイト (表 2.3 の B, E サイトに対応) に化学的な乱れがあり、また Ru と Pd の原子番号が近く、X 線回折実験に基づく両者の区別が難しい為であると考えられるが、Ru と Pd のいずれが占有しているのか特定出来ていないサイト (表 2.3 の A, C サイトに対応) が 2 つある。文献 [47] の Al-Cu-Rh 系 C₂ 相のモデルには 3 つのサイト (表 2.3 の D, E, F サイトに対応) に化学的な乱れがある。Al-Cu-Ir 系 C₂ 相のモデル [49] には唯 1 つのサイト (表 2.3 の E サイトに対応) に化学的な乱れがある。

*⁵ 部分占有を許す様な計算手法も存在する。ここでは代表的な 2 つの手法を挙げるのみとする。1 つは仮想結晶近似で、本研究で利用した計算コードでも利用可能であると考えられるが、使用する場合は個々の問題について近似の妥当性を良く検討しなければならない。もう 1 つはコヒーレントポテンシャル近似で、近似としては仮想近似結晶法よりも優れているが利用出来る計算コードが

き方は必ずしも一意ではなく、一般に複数のモデルを考え得る。ここでは採用するモデルによってバンド構造がどの程度異なるのかを検討した。結果として、4つのモデルに対しほとんど同一のバンド構造が得られた。そこで続く節の計算では最も計算効率の良い $Fm\bar{3}$ モデルを採用した。2.3節では、実験的に発見されている8つの元素系の C_2 相のモデルを系統的に作成し、バンド計算を行った結果を示す。結果として7つのモデルにおいてバンドギャップを見出す事が出来、直接、間接バンドギャップの値から、半導体探索の母材料として Al-Cu-Ir 系 C_2 相が適当であると判断した。2.4節では、Al-Cu-Ir 系 C_2 相のモデルを基に、アルミニウムの一部を珪素で置換したモデルを作成してバンド計算を行った結果を示す。結果としてこのモデルに対し半導体的なバンド構造が得られたので、熱力学的な安定性についての知見を得る為に生成エンタルピーの計算を行った結果も同節において示す。最後に 2.5 節に本章の結果、結論をまとめる。

2.1 LAPW 法による第一原理バンド計算

本研究では密度汎関数理論 (DFT) を基礎理論とする Kohn-Sham 法 [53] によるバンド計算法*⁶ を実装した線形化補強平面波 (LAPW) 法の第一原理計算コード ELK *⁷ を基に、必要な機能を追加したものを使用した。追加実装した主要な機能は次の通りである。

- 原子核に働く力の効率的な計算法 [54] の実装。
- 速度演算子の行列要素計算部分のバグの修正。
- 線形四面体法によるブリルアンゾーン積分法 [55] の実装。
- セミコア領域の $p_{1/2}$ 軌道の表現を改善する為の局所基底関数 [56] の実装。
- 最局在ワニエ関数の構築に必要な行列要素の計算法 [57] の実装。
- 最局在ワニエ関数の構築法 [58, 59] の実装。

LAPW 法の体系的な参考書としては Singh、Nordström 等の著書 [60] が詳しい。表 2.2 には計算に用いられる主要なパラメータをまとめた。設定値の列に記した通り、多くのパラメータは便宜的に他のパラメータに対応して設定する様にしており、基本的に元とするパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) のみを記載する。

2.2 Al-Cu-Ir 系 C_2 相近似結晶に対する異なる構造モデルのバンド構造の比較

2.2.1 構造モデル

Dshemuchadse 等 [49] の構造モデルに基づき、バンド計算用に化学的、構造的乱れを取り除き理想化した 4 種の構造モデルを作成した。以下、それぞれのモデルを解説する。

■ $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル 構造パラメータを表 2.3 にまとめた。このモデルは拙著論文 [1] で用いたモデルに対応するが、計算の条件が異なる (ここでの条件は [1] よりも粗い条件) 為、原子位置の具体的な値は異なる。また本論文では、後の 2.3 節で扱う様々な元素系の C_2 相の構造モデルと共通で使用出来る様にサイ

限られており、本研究で使用した計算コードでは実装できていない。

*⁶ Kohn-Sham 法で得られるバンドが“正しい”バンド構造に対しどの程度の近似になっているのかという本質的な問題があるが、これに関して本研究では追及していない。

*⁷ elk.sourceforge.net より入手可能。

表 2.2 計算に用いる各種パラメータの説明と本研究で用いた設定値。

パラメータ名	説明	設定値
$R_{\min}K_{\max}$	モデル中で最も小さなマフィンティン半径 R_{\min} と K_{\max} の積。波数が K_{\max} 以下の補強平面波が計算に用いられるので、基底関数の数を決めるパラメータであり、計算精度および計算時間に最も影響を及ぼす。	着目する物理量が収束するまで適宜増やす。
G_{\max}	原子間領域におけるポテンシャル、電子密度の平面波展開に用いられる波数の最大値。原理的には $K_{\max} \times 2$ 程度以上あれば良いが、ポテンシャルの計算の途中で更に二倍の波数が用いられる。	$\approx K_{\max} \times 4$
$l_{\max}^{(\text{APW})}$	マフィンティン球内での補強平面波の軌道角運動量の最大値。平面波をマフィンティン球内で球面波展開した場合の各成分のノルムを考慮して、 $l_{\max} \approx R_{\min}K_{\max}$ 程度が最低値となる [60]。	$= R_{\min}K_{\max} + 2$
$l_{\max}^{(V,\rho)}$	マフィンティン球内でのポテンシャル、電子密度の球面波展開における軌道角運動量の最大値。最大で $l_{\max}^{(\text{APW})} \times 2$ まで考慮する可能性があるが、実際には $l_{\max}^{(\text{APW})}$ 程度でも良く収束した結果が得られた。	$= l_{\max}^{(\text{APW})}$

ト名に元素記号を含まない様になっているが、文献 [1] では元素記号を含む名称にしている。両者の対応は本論文の A サイトが文献 [1] の Ir1 サイト、B が Ir2、C が Ir3、D が Al1、E が Cu1、F が Al2、G が Al3、H が Al4 である。

■ **Al₃₈Cu₉Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデル** 構造パラメータを表 2.4 にまとめた。このモデルは Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルの D サイトのアルミニウムを銅に置換したモデルである。Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルでは、モデルの組成が実験の組成に近くなる様に D サイトにアルミニウムを配置した [1] が、元々の Dshemuchadse 等のモデル [49] ではこのサイトは銅であるので、この置き換えがバンド構造に及ぼす影響を調べる為のものである。

■ **Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($R\bar{3}$) モデル** 構造パラメータを表 2.5 にまとめた。Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルの G サイトの 8 つのアルミニウムは A サイトのイリジウムの周りに立方体型に配位している。Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルでは、この立方体の向きを空間群 $Fm\bar{3}$ に適合する様に選んだ [1] が、文献 [49] ではこの他に立方体を擬五回軸 ($[01\tau]$, τ は黄金比) の周りで回転させた配置も局所的な構造の候補として挙げている。Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($R\bar{3}$) モデルは G サイトのアルミニウムから成る全ての立方体を $[01\tau]$ 軸の周りで同一方向に回転させたモデルになっており、立方体の向きの選び方がバンド構造に及ぼす影響を調べる為のものである。

表 2.3 2.2.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置			Wyckoff
		x	y	z	letter
A	Ir	0	0	0	4a
B	Ir	0.25	0.25	0.25	8c
C	Ir	0	0.149	0.245	48h
D	Al	0.5	0.5	0.5	4b
E	Cu	0.407	0.407	0.407	32f
F	Al	0.299	0	0	24e
G	Al	0.091	0.091	0.091	32f
H	Al	0.100	0.253	0.161	96i

表 2.4 2.2.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{38}\text{Cu}_9\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置			Wyckoff
		x	y	z	letter
A	Ir	0	0	0	4a
B	Ir	0.25	0.25	0.25	8c
C	Ir	0	0.148	0.245	48h
D	Cu	0.5	0.5	0.5	4b
E	Cu	0.408	0.408	0.408	32f
F	Al	0.301	0	0	24e
G	Al	0.091	0.091	0.091	32f
H	Al	0.100	0.253	0.161	96i

■ **$\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ ($F23$) モデル** 構造パラメータを表 2.6 にまとめた。文献 [49] の構造モデルには $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルの E サイトに対応するサイトに化学的な乱れがあるが、 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ ($F23$) モデルは E サイトの半分をアルミニウムに置き換えたモデルであり、化学的な乱れがバンド構造に及ぼす影響を調べる為のものである。

以上の 4 つの構造モデルの対応関係を表 2.7 にまとめた。またそれぞれのモデルの組成を図 2.2 にまとめた。図から明らかな様に、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ モデルは Kapush 等 [52] の報告している組成域に含まれているが、 $\text{Al}_{38}\text{Cu}_9\text{Ir}_{15}$ モデルはわずかに、 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ モデルは大きく外れた組成となっている。その為、組成の観点からは $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ モデルが最も現実的なモデルであると言える。

2.2.2 計算条件

本節の計算で用いたパラメータは表 2.8 の通りである。交換相関汎関数には局所密度近似 [36] を用い、スピン自由度、スピン軌道相互作用は考慮していない。

表 2.5 2.2.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($R\bar{3}$) モデルの原子位置。菱面体晶の基本格子ベクトルを基底とする表現 ($\mathbf{r} = \sum_{i=1}^3 u_i \mathbf{a}'_i$) の座標 (Rhombohedral)、および立方晶の慣用格子ベクトルを基底とする表現 ($\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$) の座標 (Pseudo cubic) を併記した。2 種の格子ベクトルの関係は図 2.1 を参照。

サイト	原子	原子位置 (Rhombohedral)			Wyckoff letter	原子位置 (Pseudo cubic)		
		u_1	u_2	u_3		x	y	z
A	Ir	0	0	0	1a	0	0	0
B	Ir	0.251	0.251	0.251	2c	0.251	0.251	0.251
C1	Ir	0.391	0.104	-0.102	6f	0.001	0.145	0.248
C2	Ir	-0.101	-0.387	0.394	6f	0.003	0.147	-0.244
D	Al	0.5	0.5	0.5	1b	0.5	0.5	0.5
E1	Cu	0.405	0.405	0.405	2c	0.405	0.405	0.405
E2	Cu	0.596	0.593	0.214	6f	0.403	0.405	0.594
F	Al	-0.310	0.307	0.317	6f	0.312	0.004	-0.001
G1	Al	0.091	0.091	0.091	2c	0.091	0.091	0.091
G2	Al	0.085	-0.203	0.210	6f	0.003	0.147	-0.060
H1	Al	0.314	0.012	0.191	6f	0.101	0.253	0.163
H2	Al	0.496	-0.184	-0.007	6f	-0.096	0.244	0.156
H3	Al	-0.188	0.513	-0.313	6f	0.100	-0.250	0.163
H4	Al	-0.012	-0.312	0.517	6f	0.102	0.253	-0.162

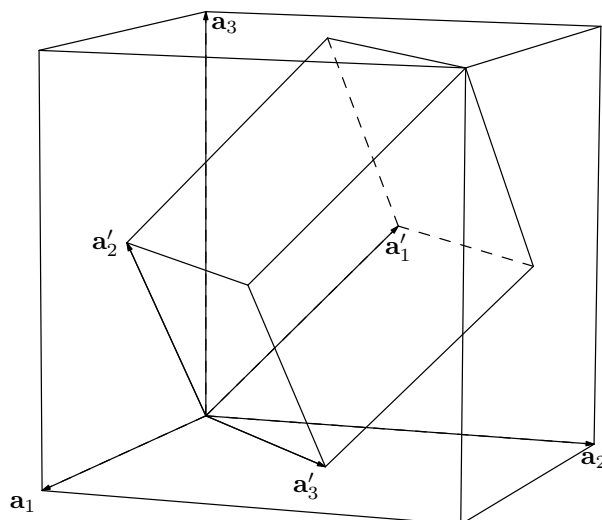


図 2.1 菱面体格子の基本格子ベクトル (\mathbf{a}'_i , $i = 1, 2, 3$) と擬立方格子の慣用格子ベクトル (\mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$)。

表 2.6 2.2.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ ($F23$) モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置			Wyckoff letter
		x	y	z	
A	Ir	0	0	0	4a
B1	Ir	0.25	0.25	0.25	4c
B2	Ir	0.75	0.75	0.75	4d
C	Ir	-0.002	0.149	0.246	48h
D	Al	0.5	0.5	0.5	4b
E1	Cu	0.407	0.407	0.407	16e
E2	Al	0.588	0.588	0.588	16e
F	Al	0.284	0	0	24f
G1	Al	0.091	0.091	0.091	16e
G2	Al	-0.091	-0.091	-0.091	16e
H1	Al	0.102	0.247	0.161	48h
H2	Al	-0.102	-0.250	-0.162	48h

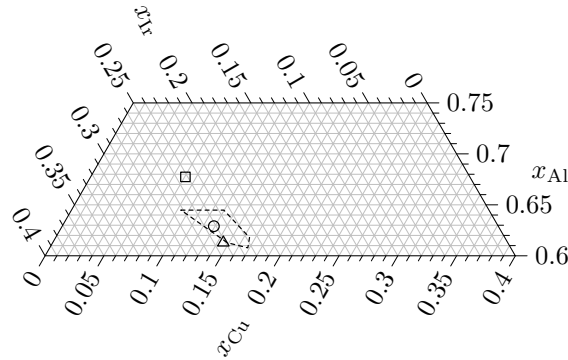


図 2.2 計算に用いた Al-Cu-Ir 系 C_2 相の構造モデルの組成。丸印は $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ モデル、三角印は $\text{Al}_{38}\text{Cu}_9\text{Ir}_{15}$ モデル、四角印は $\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ モデルの組成を、破線は Kapush 等 [52] の状態図からトレースした C_2 相の組成域を示す。

2.2.3 バンド構造の計算結果と考察

$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル、 $\text{Al}_{38}\text{Cu}_9\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($R\bar{3}$) モデル、 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ ($F23$) モデルのバンド構造と状態密度の計算結果をそれぞれ図 2.3、2.4、2.5、2.6 に示す。いずれのモデルにおいてもフェルミエネルギー近傍に明確なバンドギャップを見出す事が出来る。バンドの微細な形状は当然異なるが、大まかな形状は類似していると言えるだろう。表 2.9 に価電子帯と考えられるバンドの数、間接、直接バンドギャップの値をまとめた。いずれのモデルのバンドギャップ値も ± 0.2 eV 程度の範囲で一致している。価電子バンド数はいずれのモデルも $58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$ になっており、この事はバンドギャップの形成機構が同一である事、またその機構がここで考えた 4 種のモデルの構造の違いによらず成り立つ堅牢なものであ

表 2.7 計算に用いた 4 つの構造モデルのサイトの対応関係。 $Fm\bar{3}$ モデルにおいて等価なサイトが $R\bar{3}$ モデル、あるいは $F23$ モデルにおいて異なる 2 つ以上のサイトに分かれる場合には、 $Fm\bar{3}$ モデルのサイト名に番号を付した名前とした。 $R\bar{3}$ モデルと $F23$ モデルのサイト名に直接の対応関係は無い。 サイト名に続く括弧内には Wyckoff letter を記載した。

$Fm\bar{3}$ models			$R\bar{3}$ model		$F23$ model	
Site	Species		Site	Species	Site	Species
	$Al_{39}Cu_8Ir_{15}$	$Al_{38}Cu_9Ir_{15}$		$Al_{39}Cu_8Ir_{15}$		$Al_{42}Cu_5Ir_{15}$
A (4a)	Ir	Ir	A (1a)	Ir	A (4a)	Ir
B (8c)	Ir	Ir	B (2c)	Ir	B1 (4c)	Ir
					B2 (4d)	Ir
C (48h)	Ir	Ir	C1 (6f)	Ir	C (48h)	Ir
			C2 (6f)	Ir		
D (4b)	Al	Cu	D (1b)	Al	D (4b)	Al
E (32f)	Cu	Cu	E1 (2c)	Cu	E1 (16e)	Cu
			E2 (6f)	Cu	E2 (16e)	Al
F (24e)	Al	Al	F (6f)	Al	F (24f)	Al
G (32f)	Al	Al	G1 (2c)	Al	G1 (16e)	Al
			G2 (6f)	Al	G2 (16e)	Al
H (96i)	Al	Al	H1 (6f)	Al	H1 (48h)	Al
			H2 (6f)	Al	H2 (48h)	Al
			H3 (6f)	Al		
			H4 (6f)	Al		

表 2.8 計算に用いた格子定数 (a)、マフィンティン半径 (R)、基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$)、 \mathbf{k} 点メッシュ。

モデル	a (nm)	R/a	$R_{\min}K_{\max}$	\mathbf{k} 点メッシュ	
				構造緩和	状態密度計算
$Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$)	1.53844*	0.06 (Al), 0.09 (Cu, Ir)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$Al_{38}Cu_9Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$)	1.53844*	0.06 (Al), 0.08 (Cu), 0.09 (Ir)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($R\bar{3}$)	1.53844*	0.06 (Al), 0.09 (Cu, Ir)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$Al_{42}Cu_5Ir_{15}$ ($F23$)	1.53844*	0.06 (Al), 0.08 (Cu), 0.09 (Ir)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$

* Dshemuchadse 等 [49] の実験値に基づく。

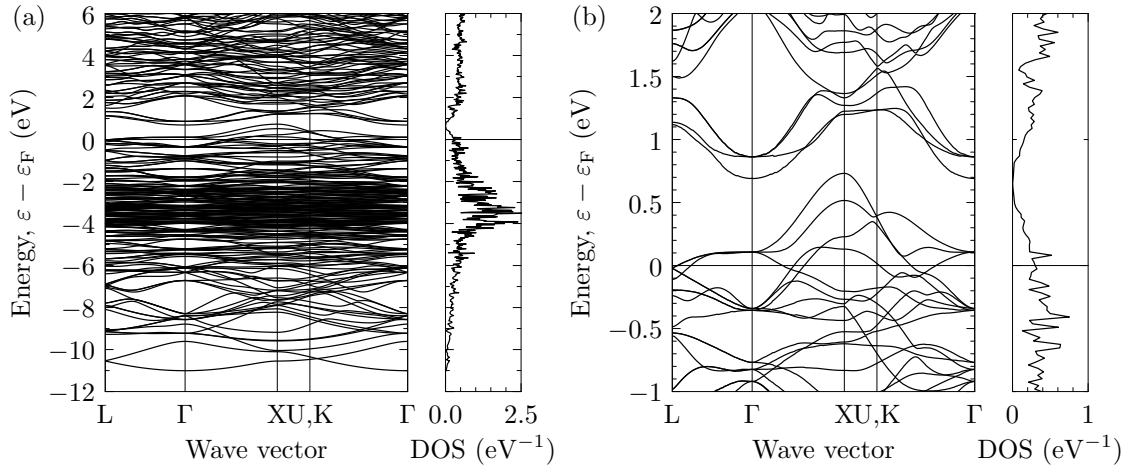


図 2.3 2.2.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー ε_F 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

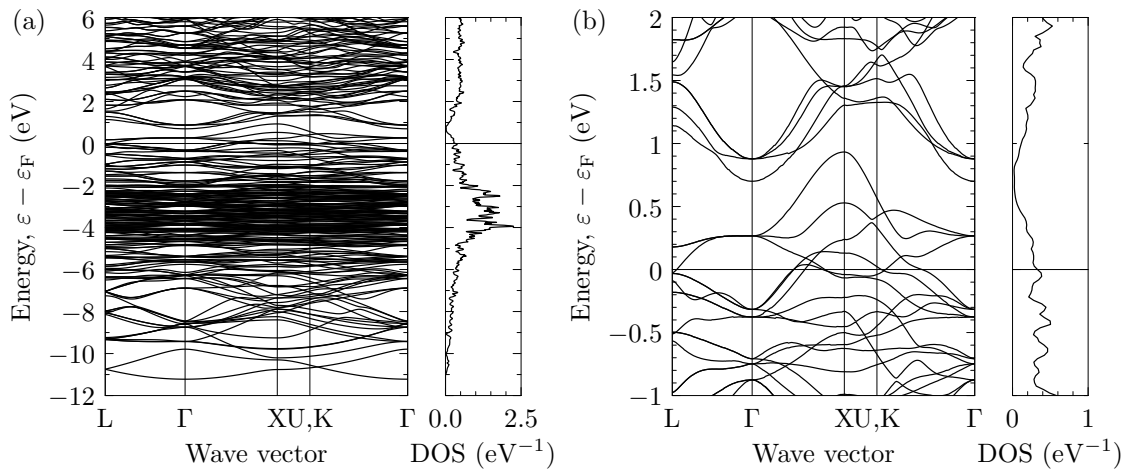


図 2.4 2.2.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{38}\text{Cu}_9\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー ε_F 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

る事を示唆していると考えられる。バンド構造に大きな違いがないので、モデルの組成が実験と良く対応し、また対称性が高く計算効率の点で有利な $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを続く節の計算で用いるモデルの基礎とした。

2.3 様々な元素系の C_2 相近似結晶のモデルのバンド構造の比較

2.3.1 構造モデル

$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを基に、各元素系の C_2 相の構造モデルを作成した。それぞれのモデルにおいて各サイトに配置した原子の種類を表 2.10 に、各モデルの具体的な原子位置を付録 A にまとめた。図 2.8、

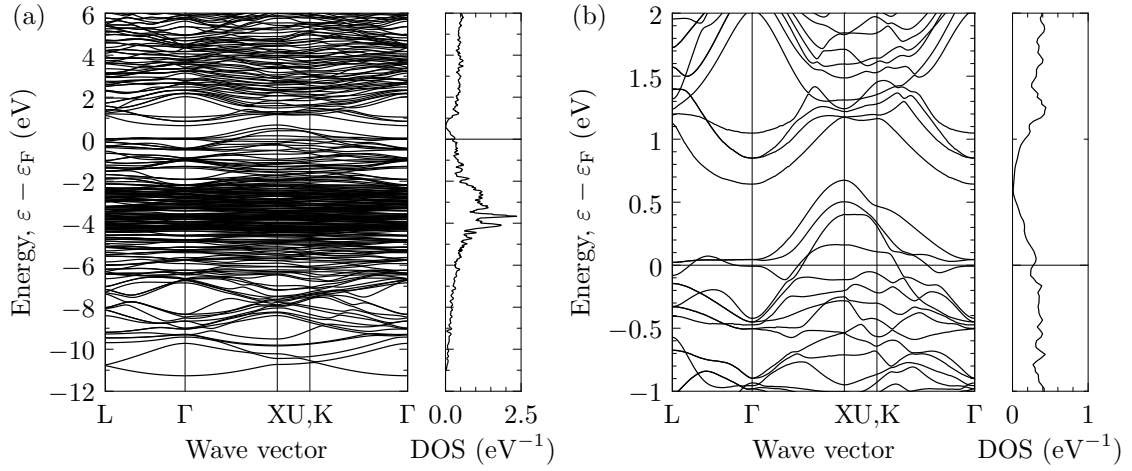


図 2.5 2.2.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($R\bar{3}$) モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー ε_F 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。便宜的に立方晶のモデルと同一のラベルを用いている。

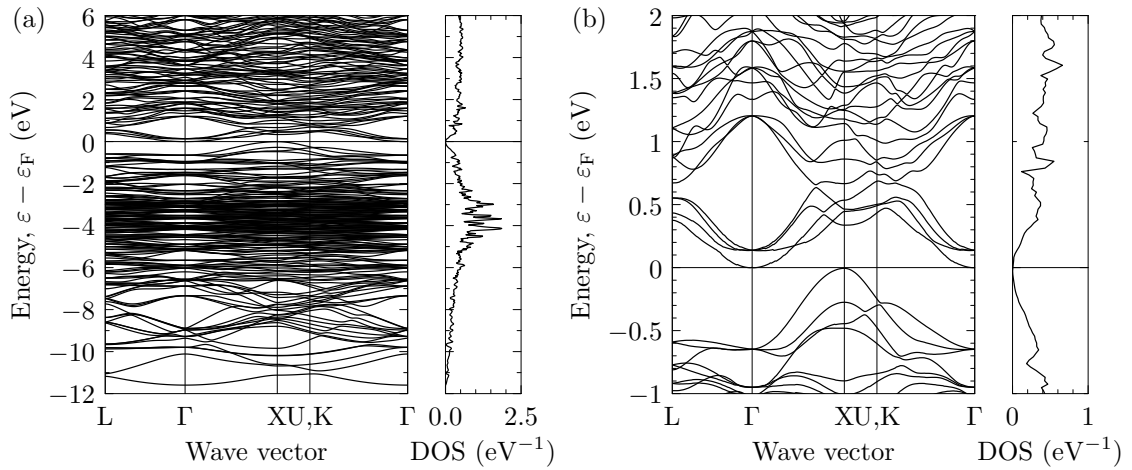


図 2.6 2.2.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ ($F23$) モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー ε_F 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

表 2.9 2.2.2 節の条件で計算した Al-Cu-Ir 系 C_2 相の様々な構造モデルの価電子帯のスピンのあたりのバンド数 (N_{VB})、間接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{IG}}$)、最大直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{WDG}}$)、最小直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{NDG}}$)、平均直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{MDG}}$)。

モデル	N_{VB}	$\Delta\varepsilon_{\text{IG}}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{\text{WDG}}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{\text{NDG}}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{\text{MDG}}$ (eV)
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)	173	-0.04	1.14	0.42	0.73
$\text{Al}_{38}\text{Cu}_9\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)	178	-0.24	0.93	0.27	0.64
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($R\bar{3}$)	173	-0.05	1.09	0.45	0.68
$\text{Al}_{42}\text{Cu}_5\text{Ir}_{15}$ ($F23$)	158	0.01	0.97	0.34	0.67

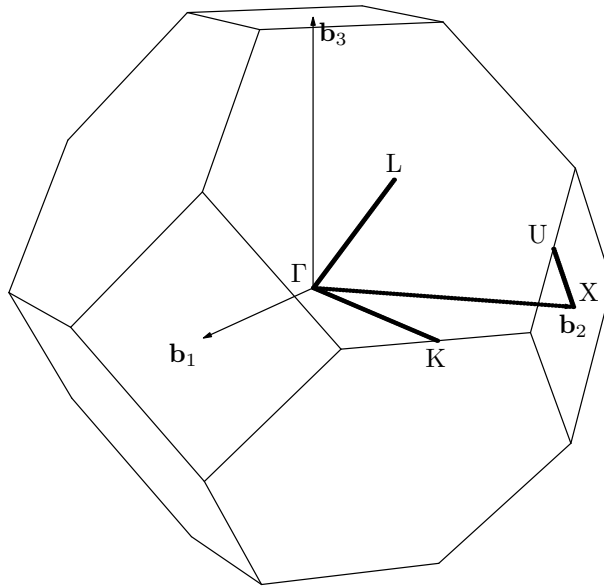


図 2.7 面心立方格子の第一ブリルアンゾーン。点はバンド図の計算に用いた波数ベクトルのサンプル点に対応する。記号を付した波数ベクトルの座標は慣用単位並進ベクトル ($\mathbf{b}_i, i = 1, 2, 3$) を基底とする座標系でそれぞれ $L = (0.5, 0.5, 0.5)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, 1, 0)$, $U = (0.25, 1, 0.25)$, $K = (0.75, 0.75, 0)$ である。

表 2.10 計算に用いた各元素系の C_2 相の構造モデル。サイト名は表 2.3 の $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルのものと同一である。

モデル	各サイトの原子							
	A	B	C	D	E	F	G	H
$Al_{39}Pd_{15}Fe_8$	Pd	Pd	Pd	Al	Fe	Al	Al	Al
$Al_{39}Pd_{15}Co_8$	Pd	Pd	Pd	Al	Co	Al	Al	Al
$Al_{39}Pd_{13}Ru_{10}$	Pd	Ru	Pd	Al	Ru	Al	Al	Al
$Al_{42}Pd_{12}Ru_8$	Al	Al	Pd	Al	Ru	Al	Al	Al
$Al_{39}Pd_8Rh_{15}$	Rh	Rh	Rh	Al	Pd	Al	Al	Al
$Al_{39}Pd_8Ir_{15}$	Ir	Ir	Ir	Al	Pd	Al	Al	Al
$Al_{39}Cu_{10}Ru_{13}$	Ru	Cu	Ru	Al	Cu	Al	Al	Al
$Al_{41}Cu_8Ru_{13}$	Ru	Al	Ru	Al	Cu	Al	Al	Al
$Al_{39}Cu_8Rh_{15}$	Rh	Rh	Rh	Al	Cu	Al	Al	Al

2.9、2.10、2.11、2.12、2.13、2.14 ではそれぞれのモデルの組成を Grushko 等 [43] の報告している組成域と比較している。

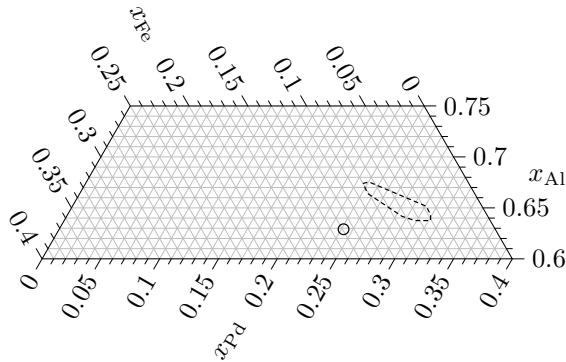


図 2.8 計算に用いた Al-Pd-Fe 系 C_2 相の構造モデル ($Al_{39}Pd_{15}Fe_8$ モデル) の組成 (丸印) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

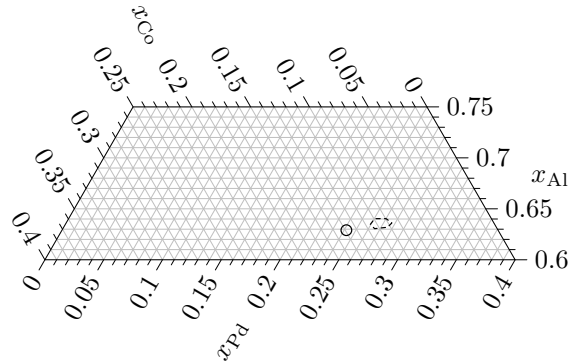


図 2.9 計算に用いた Al-Pd-Co 系 C_2 相の構造モデル ($Al_{39}Pd_{15}Co_8$ モデル) の組成 (丸印) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

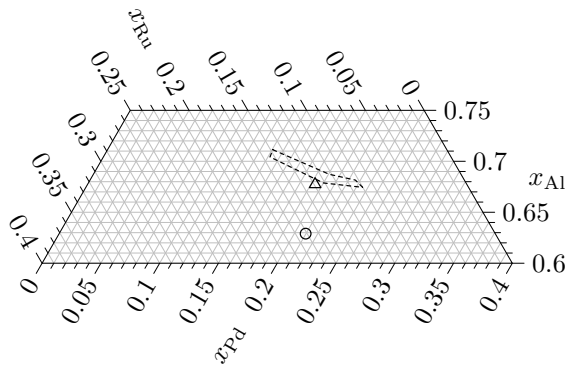


図 2.10 計算に用いた Al-Pd-Ru 系 C_2 相の構造モデルの組成 (丸印は $Al_{39}Pd_{13}Ru_{10}$ モデル、三角印は $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデル) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

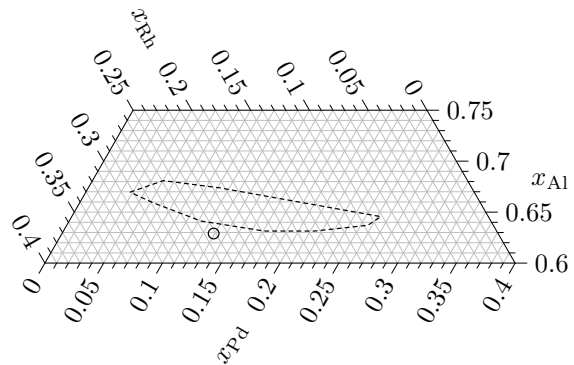


図 2.11 計算に用いた Al-Pd-Rh 系 C_2 相の構造モデル ($Al_{39}Pd_8Rh_{15}$ モデル) の組成 (丸印) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

2.3.2 計算条件

本節の計算で用いたパラメータは表 2.11 の通りである。2.2 節同様、交換相関汎関数には局所密度近似 [36] を用い、スピン自由度、スピン軌道相互作用は考慮していない。

2.3.3 バンド構造の計算結果と考察

各元素系の C_2 相のモデルに対するバンド構造と状態密度の計算結果をそれぞれ図 2.15、2.16、2.17、2.18、2.19、2.20、2.21、2.22、2.23 に示す。 $Al_{39}Pd_{15}Fe_8$ モデル、 $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデル、 $Al_{39}Pd_8Ir_{15}$ モデル、 $Al_{39}Cu_{10}Ru_{13}$ モデル、 $Al_{41}Cu_8Ru_{13}$ モデル、 $Al_{39}Cu_8Rh_{15}$ モデルについてはフェルミエネルギー近傍にバンドギャップを見出す事が出来た。表 2.12 にこれら 6 つのモデルと、前節の $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルの価電子帯と考えられるバンドの数、間接、直接バンドギャップの値を示す。 $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデルを除

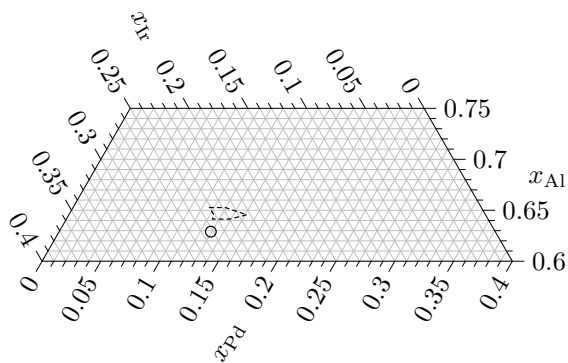


図 2.12 計算に用いた Al-Pd-Ir 系 C_2 相の構造モデル ($Al_{39}Pd_8Ir_{15}$ モデル) の組成 (丸印) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

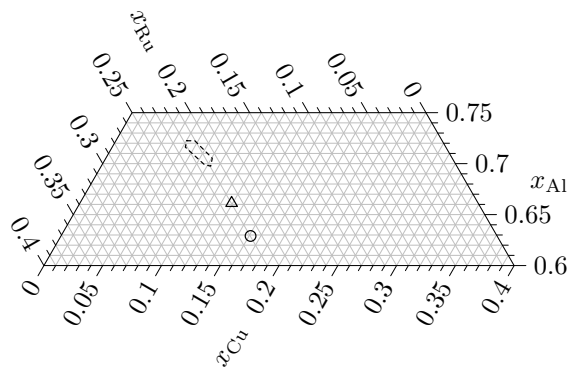


図 2.13 計算に用いた Al-Cu-Ru 系 C_2 相の構造モデルの組成 (丸印は $Al_{39}Cu_{10}Ru_{13}$ モデル、三角印は $Al_{41}Cu_8Ru_{13}$ モデル) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

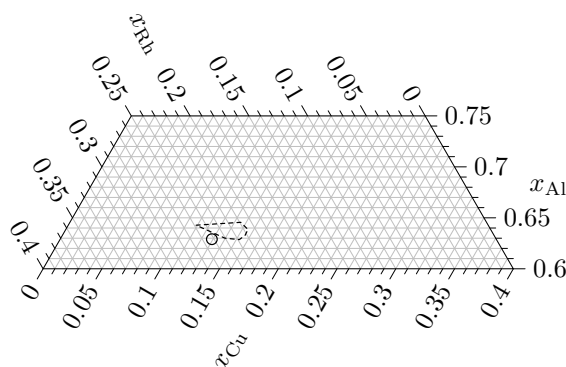


図 2.14 計算に用いた Al-Cu-Rh 系 C_2 相の構造モデル ($Al_{39}Cu_8Rh_{15}$ モデル) の組成 (丸印) と Grushko 等 [43] の状態図からトレースした C_2 相の組成域 (破線) の比較。

けば $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルのバンドギャップが最も大きい事が分かる。 $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデルの間接バンドギャップはわずかに $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルのものよりも大きい、直接ギャップは $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルの方が 2 倍以上大きい。価電子バンド数に着目すると $Al_{39}Pd_{15}Fe_8$ モデルと $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデル以外のモデルでは、Al-Cu-Ir 系 C_2 相の様々な構造モデルについて共通に見られた (2.2 節) 価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) が適用でき、バンドギャップの形成機構が共通である事を示唆している。

$Al_{39}Pd_{15}Fe_8$ モデルが価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) に従わない理由としては、作成したモデルが現実的ではなかった為である可能性が考えられる。本研究ではモデルの空間群を $Fm\bar{3}$ に固定して鉄を E サイトに配置したが、問題となり得るのはこのモデルでは鉄同士が近接した位置に配置しているという点である。Edler 等 [46] の構造解析の結果では A サイトの 78%、D サイトの 22%、E サイトの 14% を鉄が占有しているので、E サイトに鉄が配置する事自体は問題ないと考えられるが、D サイトと近接する 8 つの E サイト、計 9 つのサイトの鉄の平均占有数の合計がおよそ 1.3 個と少なく、鉄同士が隣合わない様な原子配置になっている可能性がある。 $Al_{39}Pd_{15}Co_8$ モデル、 $Al_{39}Pd_{13}Ru_{10}$ モデル、 $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデルも E サイトにそれぞれコバルト、ルテニウムを配置しているので、 $Al_{39}Pd_{15}Fe_8$ モデルと同じ状況であると言え

表 2.11 計算に用いた格子定数 (a)、マフィンティン半径 (R)、基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$)、 \mathbf{k} 点メッシュ。

モデル	a (nm)	R/a	$R_{\min}K_{\max}$	\mathbf{k} 点メッシュ	
				構造緩和	状態密度計算
$\text{Al}_{39}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_8$	1.5510*	0.06 (Al), 0.09 (Pd, Fe)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{39}\text{Pd}_{15}\text{Co}_8$	1.5507*	0.06 (Al), 0.09 (Pd, Co)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{39}\text{Pd}_{13}\text{Ru}_{10}$	1.5566*	0.06 (Al), 0.09 (Pd, Ru)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{42}\text{Pd}_{12}\text{Ru}_8$	1.5566*	0.06 (Al), 0.09 (Pd, Ru)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{39}\text{Pd}_8\text{Rh}_{15}$	1.5483*	0.06 (Al), 0.09 (Pd, Rh)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{39}\text{Pd}_8\text{Ir}_{15}$	1.5485*	0.06 (Al), 0.09 (Pd, Ir)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{13}$	1.5511*	0.06 (Al), 0.09 (Cu, Ru)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{41}\text{Cu}_8\text{Ru}_{13}$	1.5511*	0.06 (Al), 0.09 (Cu, Ru)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Rh}_{15}$	1.5360*	0.06 (Al), 0.09 (Cu, Rh)	5	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$

* Grushko 等 [43] の実験値に基づく。

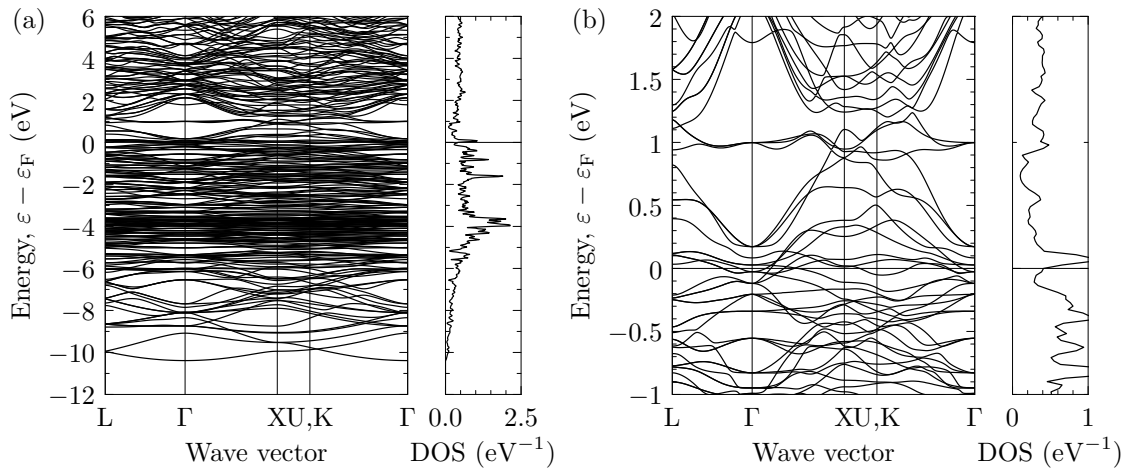


図 2.15 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_8$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ϵ_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

る。これら四つのモデルに関してはさらに異なる原子配置を系統的に調べ、鉄やコバルト、ルテニウムが近接サイトに配置した場合の効果を含めて詳細に検討する余地がある。

結果として探索したモデルの範囲では、十分な大きさのエネルギーギャップを有する半導体のモデルは見つからなかった。その為、さらに元素置換したモデルの探索を行う事とした。元素置換材料探索の母材料としては、バンドギャップの大きさ、実験の構造モデル、組成域との対応の良さ、および多くの C_2 相のモデルについて共通に成り立っている価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) に従う事から、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを選択した。

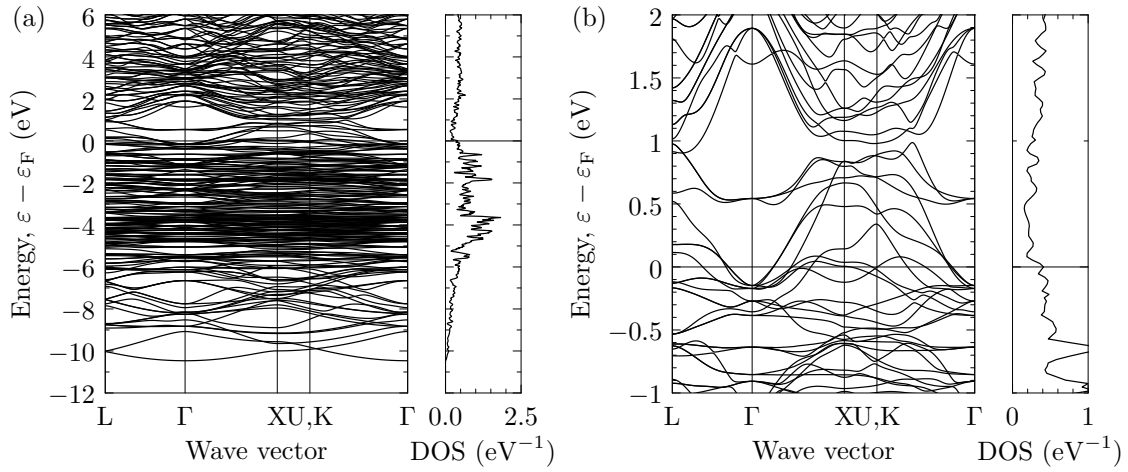


図 2.16 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Pd}_{15}\text{Co}_8$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

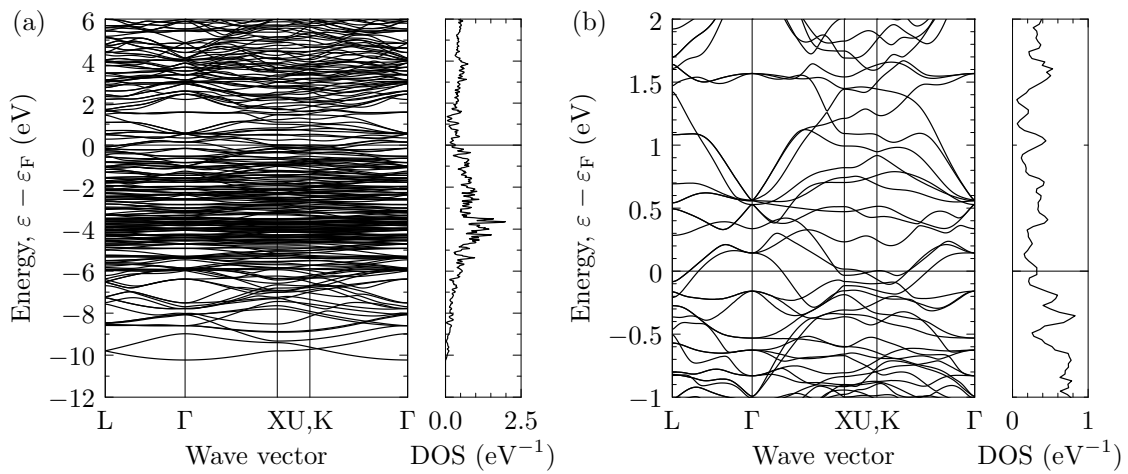


図 2.17 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Pd}_{13}\text{Ru}_{10}$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

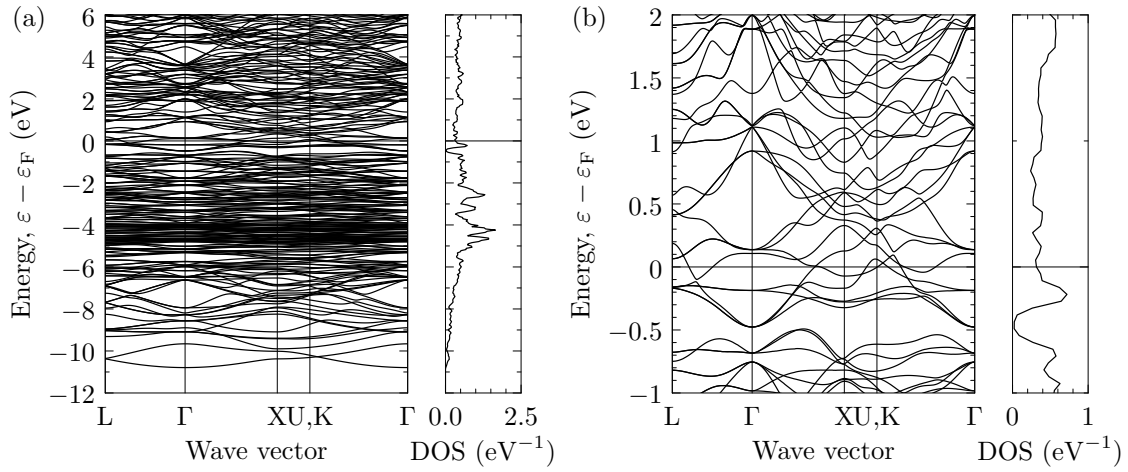


図 2.18 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{42}\text{Pd}_{12}\text{Ru}_8$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

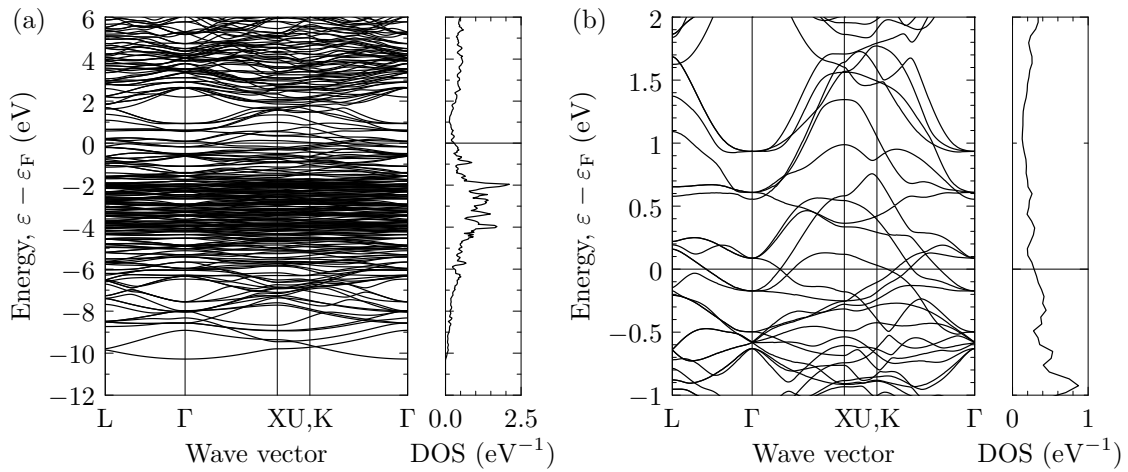


図 2.19 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Pd}_8\text{Rh}_{15}$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

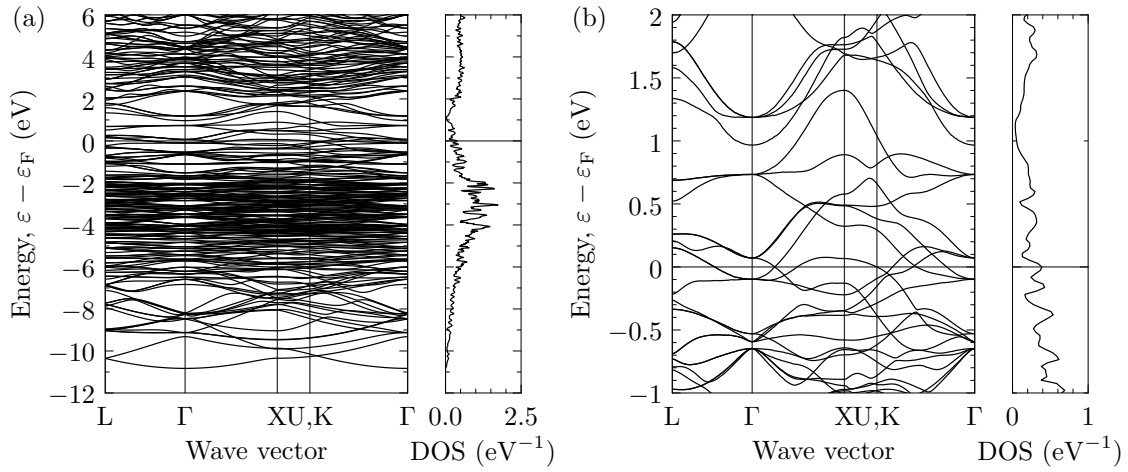


図 2.20 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Pd}_8\text{Ir}_{15}$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

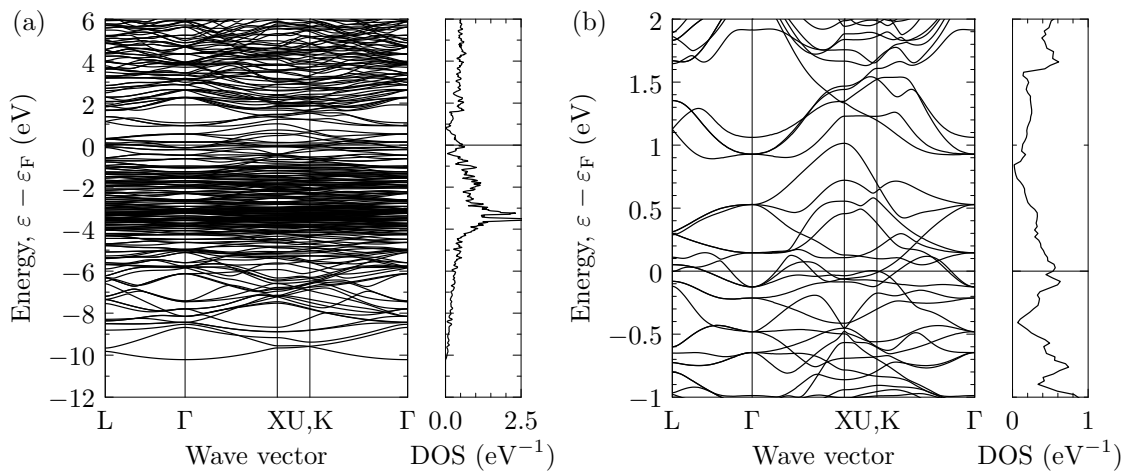


図 2.21 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{13}$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

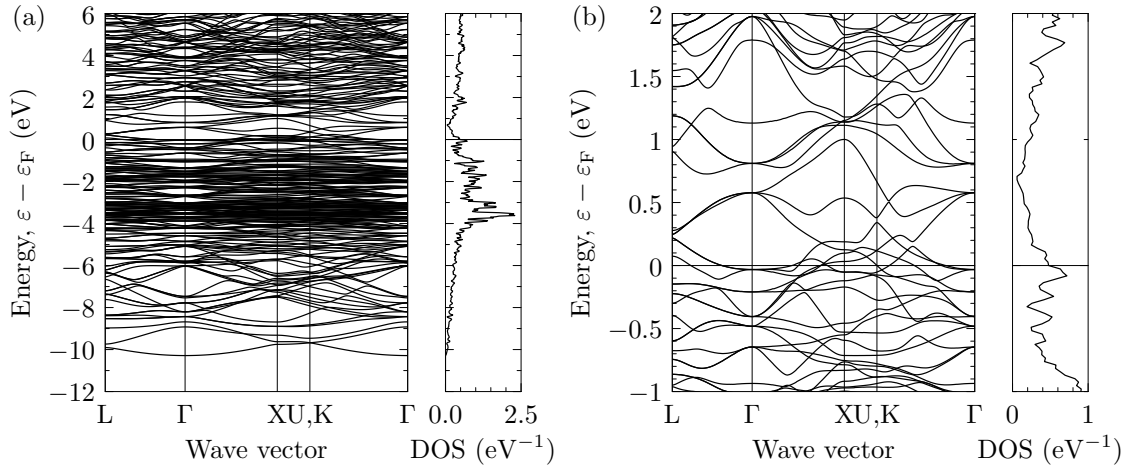


図 2.22 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{41}\text{Cu}_8\text{Ru}_{13}$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

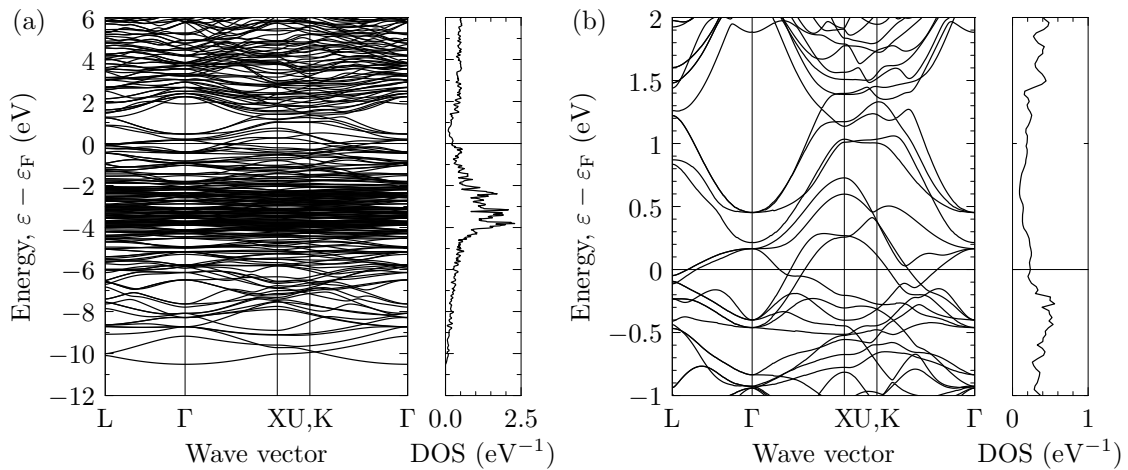


図 2.23 2.3.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Rh}_{15}$ モデルのバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー (ε_F) 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

2.4 珪素置換した Al–Cu–Ir 系 C_2 相近似結晶のモデルのバンド構造と熱力学的安定性

2.4.1 概要

$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを基に元素置換した C_2 相の構造モデルを作成し、バンド計算を行った。モデルは、計算効率の観点から $Fm\bar{3}$ の対称性を維持できる事、半導体的なバンド構造が実現した場合に価電子バンドを完全に占有する事を条件に作成した。価電子バンド数は、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルと同一の機構に従

表 2.12 2.2.2、2.3.2 節の条件で計算した様々な元素系の C_2 相の構造モデルの価電子帯のスピンの当たりのバンド数 (N_{VB})、間接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{IG}$)、最大直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{WDG}$)、最小直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{NDG}$)、平均直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{MDG}$)。Al₃₉Cu₈Ir₁₅ モデルに対する値は表 2.9 の $Fm\bar{3}$ モデルのデータを再掲した。

モデル	N_{VB}	$\Delta\varepsilon_{IG}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{WDG}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{NDG}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{MDG}$ (eV)
Al ₃₉ Pd ₁₅ Fe ₈	171	-0.38	0.29	0.04	0.16
Al ₄₂ Pd ₁₂ Ru ₈	150	0.02	0.51	0.17	0.34
Al ₃₉ Pd ₈ Ir ₁₅	173	-0.43	0.70	0.16	0.50
Al ₃₉ Cu ₁₀ Ru ₁₃	173	-0.12	0.81	0.13	0.40
Al ₄₁ Cu ₈ Ru ₁₃	163	-0.27	0.67	0.08	0.31
Al ₃₉ Cu ₈ Rh ₁₅	173	-0.51	0.88	0.05	0.41
Al ₃₉ Cu ₈ Ir ₁₅	173	-0.04	1.14	0.42	0.73

表 2.13 計算に用いた格子定数 (a)、マフィンティン半径 (R)、基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{min}K_{max}$)、 \mathbf{k} 点メッシュ。

モデル	a (nm)	R/a	$R_{min}K_{max}$	\mathbf{k} 点メッシュ
無置換モデル	1.503–1.587*	0.06 (Al), 0.09 (Cu, Ir)*	5–7	$4 \times 4 \times 4^*$
珪素置換モデル	1.503–1.587	0.06 (Al, Si), 0.09 (Cu, Ir)	5–7	$4 \times 4 \times 4$

* 拙著論文 [1] より引用。

うとすれば、前節までの結果から $58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$ である事が予想できる。従って Al₃₉Cu₈Ir₁₅ 単位当たり、6 個の電子を供給する事が出来れば良い。これらの条件を満たす置換サイトは F サイトのみである。F サイトにはアルミニウムを配置していたので、原子番号の一つ大きな珪素で置換した Al₃₃Si₆Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルを考えた。計算の結果、このモデルは半導体となる事が分かったので、その熱力学的安定性に関する知見を得る為に生成エンタルピーの計算も合わせて行った。本節では便宜的に Al₃₉Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルを無置換モデル、Al₃₃Si₆Cu₈Ir₁₅ ($Fm\bar{3}$) モデルを珪素置換モデルと呼ぶ事とする。

2.4.2 計算条件

本節の計算で用いたパラメータは表 2.13 の通りである。交換相関汎関数には局所密度近似 [36] を使い、スピン自由度、スピン軌道相互作用を考慮している。珪素置換モデルに加え、熱力学的な安定性を比較する為に無置換モデルについても同様に高精度な条件で改めて計算を行った。無置換モデルに対する計算結果は拙著論文 [1] で報告している。表 2.14 には最終的に得られた珪素置換モデルの原子位置をまとめた。

2.4.3 バンド構造の計算結果と考察

珪素置換モデルのバンド構造と状態密度の計算結果を図 2.24 に示す。無置換モデルのバンド構造と状態密度の計算結果は拙著論文 [1] に掲載されているが、図 2.3 と概ね一致する結果である。珪素置換モデルは、価電子帯と伝導帯がエネルギー的に分離しており、またフェルミエネルギーがエネルギーギャップ中に位置する

表 2.14 表 2.17 の格子定数の収束値 ($R_{\min}K_{\max} = 7$ における値) および 2.4.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (珪素置換モデル) の原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置			Wyckoff
		x	y	z	letter
A	Ir	0	0	0	4a
B	Ir	0.25	0.25	0.25	8c
C	Ir	0	0.143	0.246	48h
D	Al	0.5	0.5	0.5	4b
E	Cu	0.406	0.406	0.406	32f
F	Si	0.304	0	0	24e
G	Al	0.091	0.091	0.091	32f
H	Al	0.101	0.252	0.162	96i

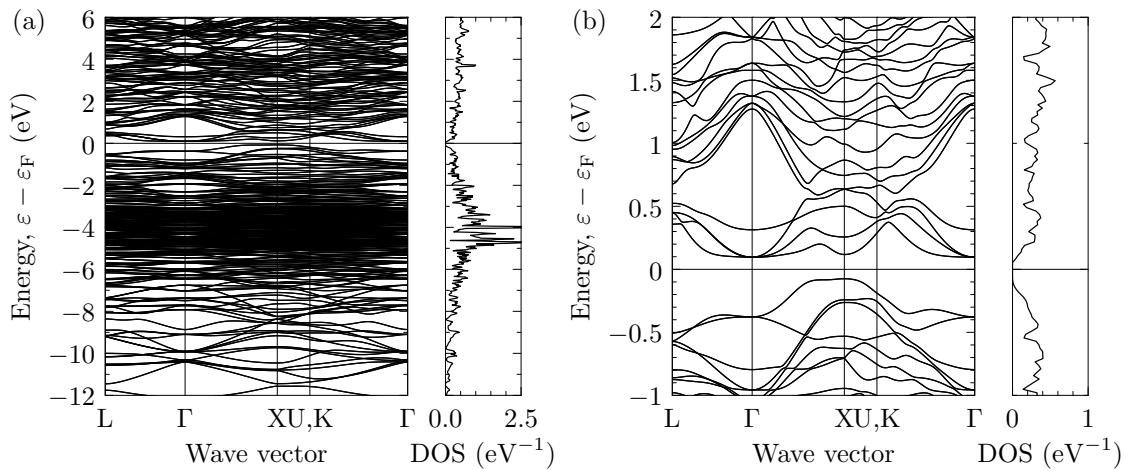


図 2.24 表 2.17 の格子定数の収束値 ($R_{\min}K_{\max} = 7$ における値) および 2.4.2 節の条件で計算した (a) $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (珪素置換モデル) のバンド構造と原子当たりの状態密度 (DOS)、(b) フェルミエネルギー ε_F 近傍の拡大図。波数ベクトルのラベルは図 2.7 参照。

事から半導体である。表 2.15 に無置換モデルと珪素置換モデルの価電子帯と考えられるバンドの数、間接、直接バンドギャップの値を示す。珪素置換モデルの間接バンドギャップはおよそ 0.17 eV であり、Sofa 等 [7] が提唱する最適なエネルギーギャップの値*8 と同程度の値である。無置換モデルと比較すると、間接バンドギャップは広がっているが、直接バンドギャップは逆に狭くなっている。すなわち単純に価電子帯のバンド、あるいは伝導帯のバンドのエネルギーがシフトしたという様な状況ではなく、バンドの形状が変化している。バンド図 (図 2.24) からは特に X 点近傍のバンド構造の変化が著しい事が分かる。

*8 室温付近で用いる熱電材料としての最適な値 ≈ 0.15 eV [7]。

表 2.15 表 2.16 の格子定数の収束値 ($R_{\min}K_{\max} = 7$ における値)、表 2.17 の格子定数の収束値 ($R_{\min}K_{\max} = 7$ における値)、および 2.4.2 節の条件で計算した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (無置換モデル) および $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (珪素置換モデル) の価電子帯のスピンの当たりのバンド数 (N_{VB})、間接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{IG}}$)、最大直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{WDG}}$)、最小直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{NDG}}$)、平均直接バンドギャップ ($\Delta\varepsilon_{\text{MDG}}$)。

モデル	N_{VB}	$\Delta\varepsilon_{\text{IG}}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{\text{WDG}}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{\text{NDG}}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{\text{MDG}}$ (eV)
無置換モデル	173*	-0.06	0.98	0.38*	0.66
珪素置換モデル	173	0.17	0.86	0.19	0.50

* 拙著論文 [1] より引用。

2.4.4 熱力学的安定性の評価法

2.4.4.1 等温等圧条件下での熱力学的安定性

物質相の相対的な熱力学的安定性は、等温等圧条件下であればギブスの自由エネルギー G を用いて測る事ができる。すなわち組成の等しい異なる相^{*9} X, Y を考えた時、温度 T 、圧力 P における G の差

$$\Delta G_{X \rightarrow Y} = G_Y - G_X \quad (2.2)$$

が負であれば、この条件下で X よりも Y の方が安定であると結論できる。 ΔG はさらに

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

と分解できる。ここで H はエンタルピー、 S はエントロピーである。よって各相の H, S が分かれば安定性を比較できる。

密度汎関数理論に基づく第一原理計算は通常 $T = 0 \text{ K}$ で行われるので、ここでは $T = 0 \text{ K}$ における熱力学的安定性に議論を制限する。^{*10} この場合、

$$\Delta G = \Delta H \quad (T = 0 \text{ K}) \quad (2.4)$$

であり、 S が不要となる。また H 自体よりもその差が重要であるので、いつでも元素単体を基準に考える方が都合が良い。従って最終的な結果を生成エンタルピーとして報告する。生成エンタルピーとは、生成物 (例えば XY) と元素単体 (例えば X, Y) の H の差である。本論文では H 等の量は常に原子当たりで規格化して考えるものとする。例えば $X + Y \rightarrow XY$ の例では、

$$\Delta H_{X+Y \rightarrow XY} = H_{XY} - [0.5H_X + 0.5H_Y] \quad (2.5)$$

とする。

*9 ここで言う「相」は単相状態に限らず、2 相平衡状態等も含むものとする。

*10 有限温度に議論を拡張する場合は電子状態に加えてフォノン分散の計算を行い、 S についてはフォノンの成分が支配的であると考えて自由エネルギーを計算する方法が用いられる。フォノンの計算は電子状態計算と比較して計算コストが高く、本研究では実施できていない。また $T = 0 \text{ K}$ であってもフォノンの零点振動エネルギーを考慮する余地があるが、これについても同様に考慮できていない。具体的な数値の例としては CsCl 型 AlIr の原子当たりの生成エントロピーの計算例があり [61]、調和近似の高温極限値が -0.048 meV/K 程度である。この場合、例えば 1000 K における生成ギブスエネルギーへの寄与は 48 meV 程度である。本研究で行った近似結晶に対する全エネルギーの計算結果は、 0.1 eV の桁までの精度なので (2.4.6 節)、現状の精度では S を考慮しても結論は変わらないと考えられる。

2.4.4.2 0 K におけるエンタルピーの計算法

エンタルピー H は全エネルギー E 、圧力 P 、体積 V を用いて、

$$H = E + PV \quad (2.6)$$

と表される。第一原理計算の結果としては、 V をある値に固定した時の E の値が得られるので、対応する P の値が分かれば良い。 P 、 V (および T) の関係を表す式は状態方程式と呼ばれる。状態方程式の関数形を仮定すれば、いくつかの異なる V で計算した E の値を用いてフィッティングを行い、状態方程式のパラメータを決定する事が出来る。状態方程式が決定出来れば、 P を計算する事が可能となる他、第一原理計算で直接計算していない V における値を推定する事が可能となる。

固体の状態方程式がどのような関数形であるかは自明では無く、 $T = 0$ K の表式に限っても多くの関数形が提案されている。Cohen 等 [62] は代表的な状態方程式の精度を系統的に比較した。結果として、Vinet 等 [63] の提案した方程式が、フィッティングに用いるパラメータ間の相関が弱く、多くの場合により良い推定値を与えると結論している。本研究では Cohen 等の報告に基づき、Vinet 等の状態方程式を一貫して用いた。Vinet 等の $T = 0$ K における状態方程式は

$$P(V) \equiv [3B_0(1-x)/x^2] \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(1-x) \right] \quad (T = 0 \text{ K}) \quad (2.7)$$

と定義されている [63]。ここで V_0 は $P = 0$ Pa における体積、 $x \equiv (V/V_0)^{1/3}$ 、 B_0 は $P = 0$ Pa における (等温) 体積弾性率 [$B \equiv -V(\partial P/\partial V)_T$]、 B'_0 は $P = 0$ Pa における体積弾性率の圧力微係数 [$B' \equiv (\partial B/\partial P)_T$] である。さらに

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (T = 0 \text{ K}) \quad (2.8)$$

を用いて式を変形する事で全エネルギー E と V の関係

$$E(V) = E_0 + \frac{4B_0V_0}{(B'_0 - 1)^2} - \frac{2B_0V_0}{(B'_0 - 1)^2} [5 - 3B'_0(1-x) - 3x] \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(1-x) \right] \quad (2.9)$$

を得る [62]。^{*11} ここで E_0 は $P = 0$ Pa における全エネルギーである。従って、最低 4 つの異なる V で計算した E の値を用い、 E - V 曲線のフィッティングを行う事で、 E_0 、 V_0 、 B_0 、 B'_0 の 4 つのパラメータを決定する事が出来る。

2.4.5 生成エンタルピーの計算条件

珪素置換モデルは Al-Si-Cu-Ir 四元系の化合物であるので、エンタルピーの基準として各元素の単体、すなわち fcc 構造のアルミニウム、銅、イリジウム、および diamond 構造の珪素を選択した。この他に無置換モデル、CsCl 型 AlIr を競合する相の候補として計算した。^{*12} 元素単体、および CsCl 型 AlIr に対する計算の詳細は付録 B にまとめた。

^{*11} Cohen 等の文献 [62] には誤植があり、(2.9) 右辺第 3 項の B_0V_0 の部分が、 V_0KT_{T0} ([62] では $P = 0$ K における体積弾性率の記号として K_{T0} を用いている) になっているので、注意が必要である。

^{*12} Al-Cu-Ir 系の状態図 [52] を考えると、この他に Al-Cu 系 γ_0 相、 Al_2CuIr 相、 Al_3Ir 相、および Al-Cu-Ir 系の D_1 相 (正三角形準結晶相) 等も競合相の候補と考えられる。2.4.7 節の結果を踏まえると、現状の計算精度ではこれらの相を考慮しても有意な議論が出来ないと考えられる。系統的な調査を行う為にはさらに高精度 (おそらく原子当たりの全エネルギーとして 1 meV 程度の精度) の計算を行う必要がある。

表 2.16 2.4.2 節の条件で計算した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (無置換モデル) の 0 K, 0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子。 ΔE_0 は E_0 と、 $R_{\min}K_{\max}$ が 0.5 だけ小さい時 (1 つ上の行) の E_0 との差。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)	E_0 (eV)	ΔE_0 (eV)	B_0 (GPa)	B'_0
5	1.570	-127445.8	—	137	5
5.5	1.544	-127446.2	-0.45	153	5
6	1.532	-127446.5	-0.23	162	4
6.5	1.526	-127446.6	-0.11	164	4
7	1.524*	-127446.6*	-0.05	165*	4*

* 拙著論文 [1] より引用。

この節の無置換モデル、および珪素置換モデルの全エネルギーの計算には東京大学情報基盤センタースーパーコンピューティング部門の HA8000 クラスタシステムを利用した。

2.4.6 状態方程式の計算結果と考察

■元素単体、CsCl 型 Allr 元素単体、および CsCl 型 Allr の状態方程式のパラメータは付録の表 B.2, B.3, B.4, B.5, B.6 に掲載した。

■無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] 表 2.16 に基底関数の数を決めるパラメータ $R_{\min}K_{\max}$ を系統的に変化させた時の状態方程式のパラメータの収束の様子を、図 2.25 に $R_{\min}K_{\max} = 7$ における状態方程式のフィッティング結果を示す。ここでは $P = 0$ Pa における (原子当たりの) 体積 (V_0) ではなく格子定数 (a_0) を用いているが、両者の関係は

$$V_0 = a_0^3/248 \quad (2.10)$$

である。図から明らかな様に全ての点 (全 5 点) を通る状態方程式が得られた。 a_0 は実験の格子定数 [49] よりも 1% 程小さいが、これは局所スピン密度近似を用いた場合の典型的な傾向 [64] と良く対応する。 $P = 0$ Pa における安定性の評価において重要なパラメータは E_0 である。 $R_{\min}K_{\max}$ を 0.5 増やした時の E_0 の変化 (ΔE_0) に着目すると、 ΔE_0 は $R_{\min}K_{\max}$ を 0.5 増やすごとに半分以下になっている。この傾向がさらに $R_{\min}K_{\max}$ を増やしても継続すると仮定すれば、 $R_{\min}K_{\max} \rightarrow \infty$ における収束値と $R_{\min}K_{\max} = 7$ の値との差の絶対値は、公比が 0.5 の無限級数を考える事で、0.05 eV 以下であると推定できる。この事から $R_{\min}K_{\max} = 7$ における E_0 の値は 0.1 eV の桁まで正しいと判断した。

■珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] 表 2.17 に $R_{\min}K_{\max} = 5, 6, 7$ における状態方程式のパラメータを、図 2.26 に $R_{\min}K_{\max} = 7$ における状態方程式のフィッティング結果を示す。 V_0 と a_0 の関係は (2.10) と同一である。図から明らかな様に全ての点 (全 5 点) を通る状態方程式が得られた。無置換モデルと比較すると a_0 は 6 pm ほど小さく、体積弾性率 (B_0) は 9 GPa ほど大きい。このモデルに関しては、詳細にパラメータの収束の様子を調べる事が出来ていないが、 $R_{\min}K_{\max}$ を 5 から 6、6 から 7 へと増やした時の値の変化が無置換モデルの場合と類似しており、同様の収束傾向を示す事が示唆される。この事から、 $R_{\min}K_{\max} = 7$ におけるパラメータは無置換のモデルと同程度の精度があると判断した。

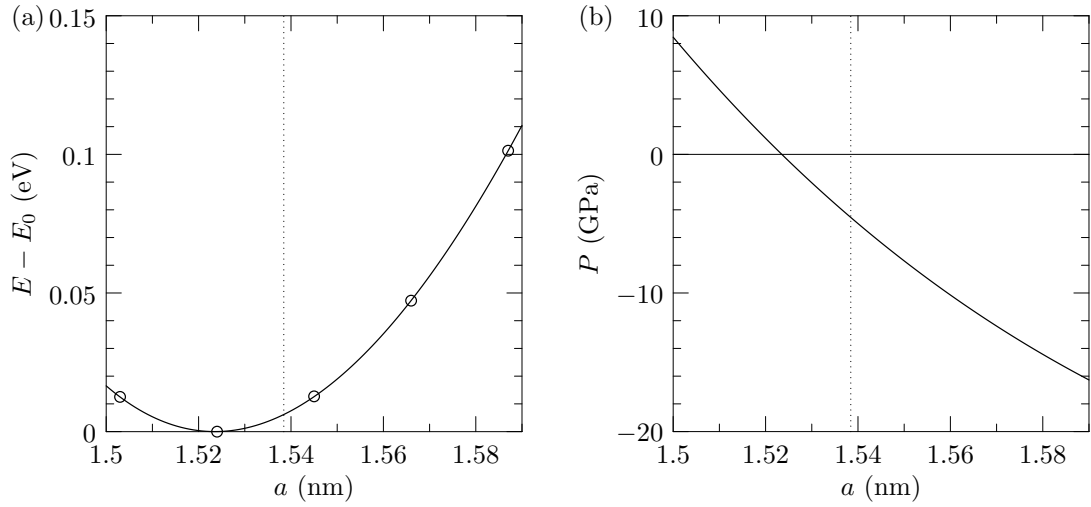


図 2.25 局所スピン密度近似 [36] で計算した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (無置換モデル) の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。丸印は第一原理計算で直接計算した値、実線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 2.16 の $R_{\min}K_{\max} = 7$ の値に対応する。点線は格子定数の実験値 [49] を示す。

表 2.17 2.4.2 節の条件で計算した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (珪素置換モデル) の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)	E_0 (eV)	B_0 (GPa)	B'_0
5	1.562	-127569.8	143	5
6	1.526	-127570.5	169	5
7	1.518	-127570.7	174	4

2.4.7 生成エンタルピーの計算結果と考察

■CsCl 型 AlIr CsCl 型 AlIr の生成エンタルピーの計算結果は付録 B にまとめた。この相に関しては生成エンタルピーの実験値が報告されており [65]、本研究での計算結果と良く一致する事が確かめられた。

■無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] 表 2.18 に無置換モデル、および同一組成の混合物相の 0 K、0 Pa における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH_0) の計算結果を示す。 ΔH_0 が負なので、無置換モデルは同一組成の元素単体の混合物よりも安定である。また、CsCl 型 AlIr と元素単体 (fcc Al、および fcc Cu) の 3 相平衡と比較しても ΔH_0 が低く、無置換モデルの方が安定である。図 2.27 に 0 K における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH) の圧力 (P) 依存性を示す。 $P \leq 10$ GPa の範囲では考慮したモデルの ΔH は P にほとんど依存せず、相対的な安定性は $P = 0$ Pa の場合と変わらない。

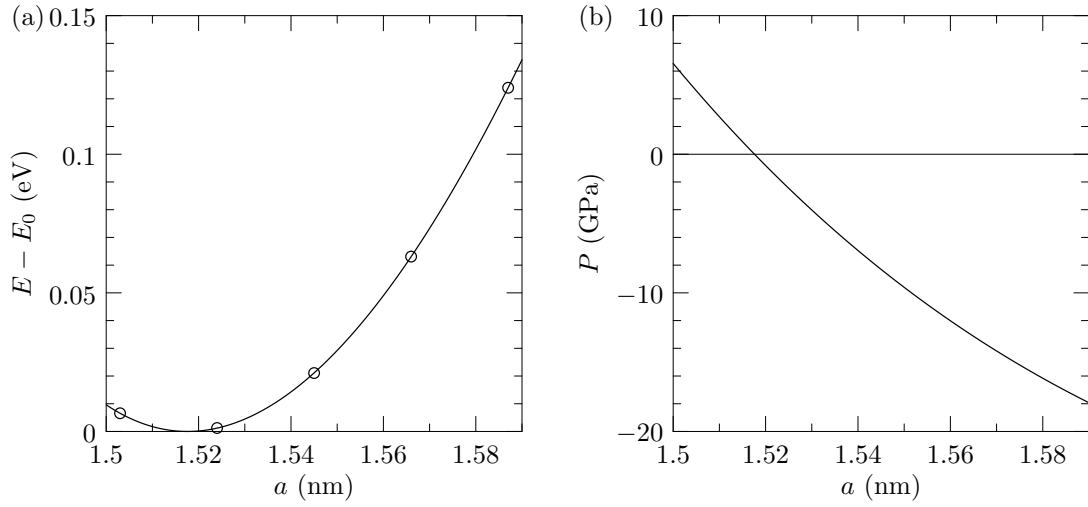


図 2.26 局所スピン密度近似 [36] で計算した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (珪素置換モデル) の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。丸印は第一原理計算で直接計算した値、実線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 2.17 の $R_{\min}K_{\max} = 7$ の値に対応する。

表 2.18 局所スピン密度近似で計算した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ モデル ($Fm\bar{3}$) および同一組成の混合物の 0 K、0 Pa における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH_0)。

Model	ΔH_0 (eV)
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)	-0.6*
CsCl-type AlIr + fcc Al + fcc Cu	-0.45

* 拙著論文 [1] より引用。

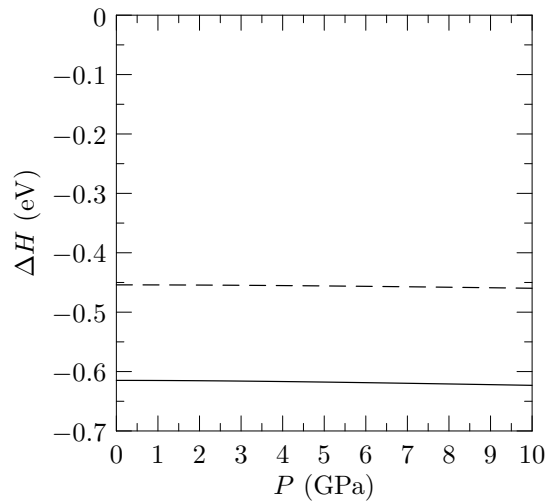


図 2.27 局所スピン密度近似で計算した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル、および同一組成の混合物の 0 K における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH) の圧力 (P) 依存性。実線は $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) の単相、破線は CsCl-type AlIr + fcc Al + fcc Cu の 3 相平衡。

表 2.19 局所スピン密度近似で計算した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ モデル ($Fm\bar{3}$) および同一組成の混合物の 0 K、0 Pa における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH_0)。

Model	ΔH_0 (eV)
$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)	-0.6
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) + CsCl-type AlIr + diamond Si + fcc Cu	-0.6
$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) + diamond Si + fcc Cu + fcc Ir	-0.5
CsCl-type AlIr + fcc Al + diamond Si + fcc Cu	-0.45

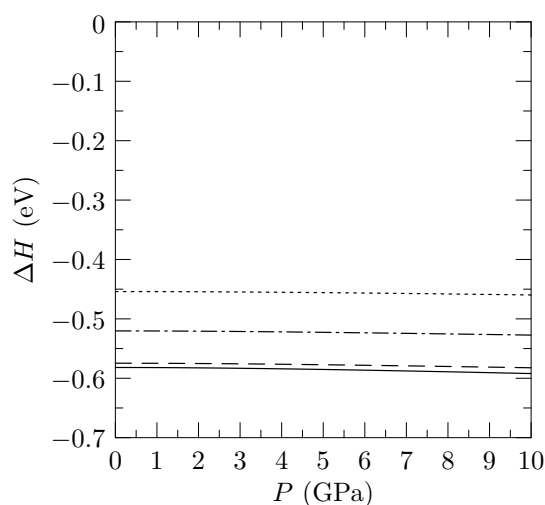


図 2.28 局所スピン密度近似で計算した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル、および同一組成の混合物の 0 K における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH) の圧力 (P) 依存性。実線は $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) の単相、破線は $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) + CsCl-type AlIr + diamond Si + fcc Cu の 4 相平衡、一点鎖線は $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) + diamond Si + fcc Cu + fcc Ir の 4 相平衡、点線は CsCl-type AlIr + fcc Al + diamond Si + fcc Cu の 4 相平衡。

■珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] 表 2.19 に珪素置換モデル、および同一組成の混合物相の 0 K、0 Pa における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH_0) の計算結果を示す。 ΔH_0 が負なので、珪素置換モデルは同一組成の元素単体の混合物よりも安定である。また CsCl 型 AlIr と元素単体 (fcc Al、diamond Si、および fcc Cu) の 4 相平衡、および無置換モデルと元素単体 (diamond Si、fcc Cu、および fcc Ir) の 4 相平衡と比較しても ΔH_0 は有意に低く、珪素置換モデルの方が安定である。無置換モデルと CsCl 型 AlIr、および元素単体 (diamond Si、および fcc Cu) の 4 相平衡の ΔH_0 は珪素置換モデルの ΔH_0 と同程度であり、相対的な安定性を議論する為には一層高精度の計算が必要である。図 2.28 に 0 K における原子当たりの生成エンタルピー (ΔH) の圧力 (P) 依存性を示す。無置換モデルの場合と同様、 $P \leq 10$ GPa の範囲では考慮したモデルの ΔH は P にほとんど依存せず、相対的な安定性は $P = 0$ Pa の場合と変わらない。

無置換モデルが同一組成の他のモデル (元素単体の混合物、および CsCl 型 AlIr と単体の混合物) の中で最も安定であるという結果は、実験的に Al-Cu-Ir 系 C_2 相が少なくとも 1073 K から 1373 K の温度範囲で

安定相である [52]^{*13}事から、概ね妥当な結果であると考えられる。ただし文献 [49] では C_2 相を含む試料を 573 K で 8 ヶ月間熱処理した結果、同一組成の単純立方格子の低温相に転移したと報告しており、ここで考えた面心立方格子のモデルは最安定構造ではない可能性が残されている。

珪素置換モデルは元素単体の組み合わせよりも安定であり、また考慮した相の組み合わせの中では最も安定なものの一つであったが、安定性を比較する対象相の数は必ずしも十分ではなく、熱力学的に最安定と成り得るかどうかの判断は出来ていない。脚注*12 にも記した通り、Al-Cu-Ir 系の状態図 [52] を考えると、Al-Cu 系 γ_0 相、 Al_2CuIr 相、 Al_3Ir 相、および Al-Cu-Ir 系の D_1 相 (正十角形準結晶相) 等が検討すべき競合相の候補である。しかしながら熱力学的な安定性をより詳細に議論する為には、いくつか課題がある。ここでは特に次の 3 項目を挙げる。まず現状の原子当たりの生成エンタルピーの計算精度は ± 0.05 eV 程度であると考えているが、本節の結果を踏まえると競合相との生成エンタルピー差を議論する為には現状よりも 1 桁、あるいは 2 桁高い精度で計算しなければならない。次に競合相の候補に準結晶相が存在するが、準結晶相に対しては通常の結晶を対象とする第一原理計算手法は適用出来ないので、全エネルギーを計算する為の何らかの代替手段を考える必要がある。また、実験的に未発見の相が存在する可能性もある。

2.5 小括

Al-TM-TM 系で数多く発見されている C_2 相 (1/0 立方晶近似結晶) に特に着目し、第一原理バンド計算手法を用いて半導体の候補材料の探索を行った。

2.2 節では実験的に決定された Al-Cu-Ir 系 C_2 相の構造モデル [49] を基に 4 種の理想化した構造モデルを作成、系統的にバンド計算を行い、モデルの選び方によりバンド構造がどの程度変化するのかを検討した。全てのモデルにおいてフェルミエネルギー近傍に明確なバンドギャップを見出す事が出来、また価電子バンド数はモデルにより異なるが、いずれのモデルの (スピン当たりの) 価電子バンド数も $58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$ という共通の式によって表現出来る事を見出した。この事はバンドギャップの形成機構が同一である事、またその機構がここで考えたモデルの違いによらず成り立つ堅牢なものである事を示唆している。全てのモデルのバンドギャップ近傍のバンドの大まかな構造は類似しており、バンドギャップエネルギーの値も ± 0.2 eV 程度の範囲で一致している事が確認出来たので、モデルの組成が実験で明らかにされている組成域 [52] と良く対応し、また対称性が高い $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを続く節の計算に用いるモデルを作成する為の基礎モデルとして選択した。

2.3 節では実験的に C_2 相が発見されている Al-Cu-Ir 系以外の 7 つの元素系の C_2 相に対する構造モデルを系統的に作成し、半導体となるモデルの探索を行った。作成した 9 つのモデルの内、6 つのモデルにおいてフェルミエネルギー近傍にバンドギャップを見出す事が出来た。この内さらに 4 つのモデルの価電子バンド数は Al-Cu-Ir 系の C_2 相と共通の式 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) で表現出来る事が分かった。この事はこれらのモデルにおけるバンドギャップ形成機構もまた Al-Cu-Ir 系 C_2 相におけるバンドギャップ形成機構と同一である事を示唆するものであり、様々な元素系の C_2 相に適用可能な普遍的な機構が存在すると期待出来る。次にバンドギャップの大きさを 2.2 節で計算した $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを含めて比較した。間接バンドギャップの最も大きなモデルは $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデルであるが、その値は 0.02 eV であり、残念ながら室温以上で熱電材料として使うには小さすぎる値である (0.15 eV 以上が望ましい [7])。一方、直接バンドギャップの最も大きなモデルは $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルであった。 $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルは間接バンドギャッ

^{*13} 融点は 1673 K 以上 [52, 66] 1773 K 以下 [49] である。

プも (負値ではあるが) $\text{Al}_{42}\text{Pd}_{12}\text{Ru}_8$ モデルに次ぐ値であり、また実験の構造モデル、組成との対応の良さ、および多くの C_2 相について共通に成り立っている価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) に従う事から、次の節の元素置換モデル作成の母材料、およびバンドギャップ形成機構解析のモデル材料として適していると判断した。

2.4 節では $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (無置換モデル) を基に、半導体となる為の必要条件から、アルミニウムの一部を珪素で置換した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル (珪素置換モデル) を考案した。バンド計算を行った結果、珪素置換モデルは半導体となる事が予測された。間接バンドギャップ値は 0.17 eV 程度であり、Sofa 等 [7] の提唱する最適なエネルギーギャップの室温における値 (≈ 0.15 eV) と同程度であった。そこで珪素置換モデルを実験的に作製可能かどうか検討する為に、生成エンタルピーの計算を行った。珪素置換モデルの原子当たりの生成エンタルピーは -0.6 eV であり、少なくとも元素単体の 4 相平衡状態よりも安定である事が予測された。さらに競合相として無置換モデル、および CsCl 型 AlIr を考慮した場合、珪素置換モデルは無置換モデル + 元素単体の 4 相平衡、および CsCl 型 AlIr + 元素単体の 4 相平衡よりも安定であり、無置換モデル + CsCl 型 AlIr + 元素単体の 4 相平衡とは数値的な精度の範囲内で同程度に安定である事が予測された。結果として、考慮した相の組み合わせの範囲では実現可能性は棄却されず、競合相が存在しなければ実現出来る可能性が残された。

第 3 章

珪素置換した Al-Cu-Ir 系 C₂ 相の作製、 および熱電特性の評価

第 2 章において Al-Cu-Ir 系 C₂ 相の一部のアルミニウムを珪素に置換する事で半導体が得られる可能性を示した。本章では実験的に珪素置換を試みた結果および C₂ 相の熱電特性について論ずる。最初に 3.1 節では C₂ 相への珪素固溶限を調べた結果を論ずる。3.2 節では作製した試料の内 C₂ 相単相のものについて熱電特性を評価した結果、および第 2 章でバンド構造を計算した無置換モデル [Al₃₉Cu₈Ir₁₅ (*Fm* $\bar{3}$)]、珪素置換モデル [Al₃₃Si₆Cu₈Ir₁₅ (*Fm* $\bar{3}$)] に対して熱電特性を計算した結果について論ずる。最後に 3.3 節に本章の結果、結論をまとめる。

3.1 C₂ 相への珪素固溶限の調査

3.1.1 概要

探索対象とする珪素置換した Al-Cu-Ir 系 C₂ 相は Al-Si-Cu-Ir 系に属する事になるが、当該の熱平衡状態図は報告されておらず、C₂ 相への珪素固溶限は未知であった。そこで Al-Cu-Ir 系 C₂ 相の単相域近傍の組成を中心に系統的に調査し、C₂ 相への珪素固溶限を調べた。第 2 章で考えた珪素置換した構造モデル (Al₃₃Si₆Cu₈Ir₁₅ モデル) の各元素のモル分率が $x_{\text{Al}} : x_{\text{Si}} : x_{\text{Cu}} : x_{\text{Ir}} \approx 0.532 : 0.097 : 0.129 : 0.242$ なので、単純には $x_{\text{Si}} \approx 0.10$ が目標となる。

3.1.2 実験手順

本研究では実験の目的に応じて 2 通りの試料作製過程を用いた。第 1 の過程では、秤量した元素粉末をアーク炉で溶解し、得られた合金試料を熱処理した。第 2 の過程では、アーク溶解後に試料を再度粉砕し、通電焼結法により緻密な円板状に仕上げた後、熱処理した。通電焼結を行った試料の粒径は数十 μm 程度で比較的小さく、走査電子顕微鏡内での組成分析が難しい場合がある。その為、組成分析を重視する場合には第 1 の過程を用いた。この過程では 0.5 g 程度の原料があれば十分である。試料の特性を評価する場合には緻密な試料を用いた方がよい。その為、最終的に熱電特性の評価を目指す場合には第 2 の過程を用いた。この過程では 1.0 g 程度の原料が必要である。作製した試料の相同定、組成分析には粉末 X 線回折法、エネルギー分散型 X 線分析法を用いた。試料の組成は先に作製した試料の評価結果を元に適宜設定した。

3.1.3 試料作製法

3.1.3.1 アーク溶解

まず構成元素単体の粉末^{*1}を秤量し、乾式で混合する。次に混合した試料を油圧プレス器^{*2}を用いて約 200 MPa の圧力で押し、直径約 10 mm の円板状に成形する。最後に成形した試料をアーク炉^{*3}内の水冷銅ハース上に設置し、アルゴン雰囲気下で溶解する。試料の蒸発を極力抑える為に、最小限の電流値で速やかに溶解する事が重要である。プレス成形の過程では試料粉末の成形型への付着による損失があり、概ね 97% 以上の収率であった。溶解の過程では試料の蒸発、銅ハースへの付着による損失があり、概ね 99.5% 以上の収率であった。

3.1.3.2 通電焼結

まずアーク溶解で作製した合金試料を超硬合金製の粉砕器、およびアルミナ製の乳鉢を用いて粉砕する。ここでは試料を粒径数十 μm 程度まで粉砕した。次に試料粉末を内径約 10.5 mm の円筒状のグラファイト製の型^{*4}に充填する。まずカーボンペーパー^{*5}で内壁を覆い、片側から直径約 10 mm の円柱状のグラファイト製のパンチ^{*6}を差し込む。次に直径約 10 mm の円板状に切り取ったカーボンペーパーを 5 枚程度重ね、前述のアーク溶解時に用いた油圧プレス器を用いて約 100 MPa の圧力で押し、ディスク状に仕上げる。作製したディスクをパンチとは逆側から挿入してパンチの底面に張り合わせ、その上に試料を充填する。もう 1 つのパンチを使って試料粉末を押し、その上からディスク、パンチの順に挿入して試料充填は完了。試料を充填した型を通電焼結装置^{*7}に設置し、アルゴン雰囲気、50 MPa から 90 MPa の一軸加圧下で焼結する。圧力は使用するダイ、パンチの耐圧^{*8}を考慮して出来る限り高い圧力に設定したが、試料が軟らかい場合など、より低い圧力に設定した方が良い場合もある。試料近傍温度、試料厚の変化を計測しながら徐々に温度を上昇させ、十分に焼結が進行したと判断したところで温度を下降させる。試料近傍温度はクロメル・アルメル熱電対、または放射温度計を用いて計測する。熱電対は室温から 1273 K 程度まで使用可能、放射温度計は 873 K 以上で使用可能である。焼結の途中で熱電対が断線するという不慮の事故が起こる危険性がある為、^{*9} 873 K 以下の温度域が特に重要では無い場合は放射温度計を用いた方が良い。試料厚は、概ね焼結の終盤では 5 K 上昇させる毎に 3 分から 10 分程度で時間変化がなくなるので、その時の値を記録する。試料近傍温度は試料の充填、熱電対、または放射温度計の設置の質によって測定値に誤差が生じる可能性があり、また最適な温度自体が試料組成に依存する為、最適条件が未知の試料の焼結の進行具合を判断する材料としては使い難い。そこで焼結の進行具合は主に試料厚の変化から判断する。理想的には、温度上昇に伴い試料厚が増大する温度、すなわち焼結に伴う試料厚の減少よりも熱膨張による試料厚の増大が上回る温度まで温度を上昇させる事が望まし

*1 株式会社高純度化学研究所、アルミニウム粉末 (99.99% 以上)、珪素粉末 (99.99% 以上)、銅粉末 (99.9%)、イリジウム粉末 (99.9%)。

*2 理研精機株式会社製 MSI-150。

*3 日新技研株式会社製 真空アーク溶解装置 NEV-ACD-05 型。

*4 富士電波工機株式会社、汎用ダイ HD-02、または高強度ダイ KD-02。

*5 富士電波工機株式会社、カーボンペーパー CP-01, CP-02, CP-03。

*6 富士電波工機株式会社、汎用パンチ HP-01、または高強度パンチ KP-01。

*7 住友石炭鉱業株式会社製 SPS-515S。

*8 汎用ダイ、パンチは 50 MPa、高強度ダイ、パンチは 90 MPa 以下で使用可能。

*9 この事故は実際に本研究の実験中に起こった。本研究では焼結機の出力を手動で制御していた為、放射温度計に切り替える事に対応する事ができたが、通常は試料近傍温度をフィードバックさせる自動昇温機能を使う為、安全装置が働いて緊急停止するか、最悪の場合何らかの誤動作につながる可能性がある。

い。この方法を用いる事で最適条件が未知の試料でも一回の焼結で最大限に緻密に仕上げる事が可能となる。しかし実際には試料厚が増大する温度に達するよりも早く試料の融点に達する様な判断が難しい場合もあるので注意が必要である。

3.1.3.3 熱処理

作製した試料をタンタル箔^{*10}に包み、アルゴン雰囲気下で石英管^{*11}に封入した後、電気炉内で熱処理する。熱処理後の冷却方法は炉冷とした。タンタル箔で試料を包むのは主に試料と石英管(特に珪素)との反応を防ぐ為である。熱処理温度は熱平衡に達するまでの時間を短くする為にはなるべく高温に設定する方が良いが、試料の組成により共存相と成り得る Al-Cu-Ir 系の D₁ 相(正十角形準結晶相)の融点が 1273 K 程度 [52] である事を考慮して 1073 K から 1223 K とし、最終的に 1173 K に統一して全ての試料を熱処理し直した。熱処理は 108 時間 から最大で計 348 時間 行った。

3.1.4 相同定、組成分析法

3.1.4.1 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折実験には基盤棟 BE1 室の共同 X 線回折装置^{*12}を用いた。X 線管球は Cu であり、Ni フィルターにより K β 線を除去する。K β 線の除去は完全では無く、K β 線由来のピークがわずかに観測される。

3.1.4.2 エネルギー分散型 X 線分析

X 線分析は基盤棟 BE1 室の共同走査電子顕微鏡^{*13} 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置を用いて行った。初期の実験では装置付属のソフトウェアを用いたスタンダードレス分析を行っていたが、必要な設備が整ってから標準試料を用いた分析を行った。標準試料には元素単体^{*14}を用い、同一条件で計測したスペクトルのピーク積分強度(試料、標準試料についてそれぞれ I 、 I_{std} とする)を装置に付属のソフトウェアを用いて評価した。ピーク積分強度を評価する特性 X 線としてアルミニウム、珪素、銅は K 線、イリジウムは M 線を用いた。ピーク積分強度から k レシオ ($k \equiv I/I_{std}$) を算出し、CITZAF コード^{*15}を用いて計算した補正因子をかけ、^{*16} 試料の組成を算出した。CITZAF コードによる補正因子の計算に必要なパラメータは各元素の k レシオ、加速電圧、^{*17} X 線の取り出し角^{*18} である。

3.1.5 試料作製の結果と考察

試料は次の様に適宜組成を設定し、計 14 個作製した。各試料の仕込み組成、熱処理温度、時間を表 3.1 に、候補相、分析組成を表 3.2 にまとめた。各試料の粉末 X 線回折パターンは付録 C にまとめた。相の名称は文献 [52] で使われているものを使用した。

^{*10} 竹内金属箔粉工業株式会社。

^{*11} 佳明サービス、透明石英管。

^{*12} 株式会社リガク、全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab。

^{*13} 日本電子株式会社、走査電子顕微鏡 JSM-6010LA。

^{*14} 日本電子株式会社、EDS 用標準アルミニウム、珪素、銅、イリジウム。

^{*15} NIST のホームページ (www.cstl.nist.gov/div837/Division/outputs/CITZAF_GUI/CITZAF_GUI.htm) より入手可能。

^{*16} 標準の Armstrong/Love Scott のアルゴリズムを用い、質量減衰係数には Heinrich の式を用いて計算されたものを用いた。

^{*17} 本研究では 15 keV に統一した。

^{*18} JSM-6010LA 付属の検出器の X 線取り出し角は 35 ° である。

■**試料 3、試料 4** Al-Cu-Ir 系の C_2 相単相の作製を目指し試料 3 を、珪素置換 (モル分率 $x_{Si} = 0.10$) した C_2 相単相の作製を目指し試料 4 を作製した。組成はアーク溶解時にアルミニウムが蒸発し損失する事を想定し、アルミニウムのモル分率を相対的に多めに設定した。ただし事前にプレス成形する事でアーク溶解時の収率が向上 (概ね 99.5% 以上) しているため、アルミニウムのモル分率を多めに設定する必要は無かったと考えられる。結果として、試料 3 は目的通り C_2 相単相であり、試料 4 は Al_3Ir 相 + 未同定相 1 + D_1 相の 3 相平衡となった。

■**試料 5、試料 7** 試料 4 は 3 相平衡であり、かつ未同定相 1 を含む為に、この段階で相同定が出来ていなかった。そこで、目的の C_2 相に最も組成に近い相 (Al_3Ir 相) の単相の作製を目指し試料 5 を作製した。結果として、試料 5 は Al_3Ir 相 + 未同定相 2 の 2 相平衡となったが、 Al_3Ir 相が主相であり、明確に同定できた。試料 7 ではさらに未同定相 2 の単相試料の作製を目指したが、結果として Al_3Ir 相 + D_1 相 + φ ? 相の 3 相平衡となり、未同定相 2 の単相試料作製には失敗した。試料 4、試料 5、試料 7 は目的とする C_2 相に対してアルミニウムのモル分率が多すぎる事がここまでの結果から明らかであるため、以降アルミニウムのモル分率の多い組成域では試料を作製していない。

■**試料 6** 珪素のモル分率を目標の $x_{Si} = 0.10$ から $x_{Si} = 0.03$ に減らし、 C_2 相単相の作製を目指した。結果として C_2 相単相が得られ、 C_2 相に珪素が固溶する事を確認できた。

■**試料 8、試料 9、試料 10** 珪素のモル分率を $x_{Si} = 0.10$ に固定し、アルミニウム、銅、イリジウムのモル分率を系統的に変化させ、珪素固溶限の特定を目指した。結果として、試料 8 は C_2 相 + 未知相 1 の 2 相平衡、試料 9 は Al_3Ir + 未同定相 1 + D_1 相の 3 相平衡、試料 10 は $Al_2CuIr + \gamma_0$ 相 + 未同定相 1 + C_2 相の 4 相平衡となり、珪素の固溶限がモル分率で $x_{Si} \approx 0.04$ 程度である事が明らかとなった。

■**試料 14、試料 15** 珪素の固溶限近傍で C_2 相の単相作製を目指した。結果として、試料 14 は C_2 相 + 未同定相 1 の 2 相平衡、試料 15 は C_2 相単相となった。

■**試料 11、試料 12** X 線回折パターンがデータベースに存在しない未同定相 1、 D_1 相の単相作製を目指し、試料 11、試料 12 を作製した。結果として試料 11 は未同定相 1 + 未同定相 3 + β 相の 3 相平衡、試料 12 は Al_3Ir 相 + D_1 相の 2 相平衡となった。

■**試料 13** 第 2 章で考えた $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルに対応する組成で C_2 相単相の作製を目指した。結果として C_2 相 + β 相 + Al_2CuIr 相の 3 相平衡となった。

■**試料 16** 試料 16 は熱電特性を評価する為に、試料 6 を再度アーク溶解した後、通電焼結を行い緻密な円板状に仕上げ直したものである。

結果として、試料 3、試料 6、試料 15、試料 16 が目的とする C_2 相の単相試料となった。また C_2 相への珪素固溶限はモル分率で $x_{Si} \approx 0.04$ である事が分かった。これは目的とする珪素濃度 ($x_{Si} \approx 0.10$) の半分以下である。珪素のモル分率を固溶限よりも多くした場合には、主として未同定相 1 が第 2 相として生成する。この未同定相 1 中では銅のモル分率は $x_{Cu} = 0.02$ よりも小さく、Al-Si-Ir 系の相にわずかに銅が固溶した相であると考えられる。Al-Si-Ir 系はこれまでに熱平衡状態図が報告されておらず、化合物の報告例も無い。

表 3.1 作製した試料の仕込み組成、熱処理温度、時間。複数回熱処理をした場合には時系列に従って左から → 記号で区切って記した。

試料番号	仕込み組成 (モル分率)				熱処理温度、時間
	x_{Al}	x_{Si}	x_{Cu}	x_{Ir}	
3	0.650	—	0.120	0.230	1073 K 120 時間 → 1223 K 120 時間 → 1173 K 108 時間
4	0.550	0.100	0.120	0.230	1073 K 120 時間 → 1223 K 120 時間 → 1173 K 108 時間
5	0.600	0.070	0.090	0.240	1223 K 42 時間 → 1173 K 108 時間
6	0.620	0.030	0.120	0.230	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
7	0.580	0.130	0.070	0.220	1173 K 96 時間 → 1223 K 118 時間 → 1173 K 108 時間
8	0.530	0.100	0.120	0.250	1173 K 89 時間 → 1173 K 108 時間
9	0.540	0.100	0.120	0.240	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
10	0.510	0.100	0.140	0.250	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
11	0.350	0.300	—	0.350	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
12	0.540	0.070	0.190	0.200	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
13	0.629	—	0.129	0.242	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
14	0.581	0.048	0.129	0.242	1173 K 96 時間 → 1173 K 108 時間
15	0.580	0.038	0.140	0.242	1173 K 108 時間
16	0.620	0.030	0.120	0.230	1173 K 108 時間

表 3.2 作製した試料の候補相、分析組成。分析組成の不確かさは k レシオに付随する不確かさと補正因子に付随する不確かさの合成とすべきであるが、補正因子に付随する不確かさについて十分な情報が得られていない為、ここでは k レシオに付随する不確かさのみが考慮されている。

試料番号	候補相	分析組成 (モル分率)				粉末 X 線回折パターン
		x_{Al}	x_{Si}	x_{Cu}	x_{Ir}	
3	C ₂	0.657(3)	—	0.117(2)	0.227(2)	表 C.1
6	C ₂	0.616(3)	0.027(2)	0.123(2)	0.234(1)	表 C.1
15	C ₂	0.583(3)	0.040(2)	0.136(2)	0.241(1)	表 C.1
16	C ₂	0.611(4)	0.028(1)	0.118(2)	0.243(1)	表 C.1
8	未同定相 1	0.401(7)	0.28(1)	0.013(5)	0.305(4)	表 C.2
	C ₂	0.587(6)	0.037(2)	0.149(4)	0.228(2)	
14	未同定相 1	0.401(5)	0.282(4)	0.003(1)	0.313(2)	表 C.2
	C ₂	0.593(3)	0.035(3)	0.130(2)	0.242(2)	
13	β	0.551(2)	—	0.125(3)	0.324(3)	表 C.3
	C ₂	0.631(4)	—	0.118(3)	0.250(1)	
	Al ₂ CuIr*	—	—	—	—	
10	Al ₂ CuIr	0.478(3)	0.015(2)	0.288(3)	0.219(2)	表 C.3
	γ_0^\dagger	0.36(2)	0.07(2)	0.50(2)	0.079(8)	
	未同定相 1	0.394(3)	0.287(5)	0.012(3)	0.308(2)	
	C ₂	0.586(4)	0.035(1)	0.153(3)	0.226(2)	
5	未同定相 2	0.590(2)	0.137(1)	0.063(1)	0.210(1)	表 C.4
	Al ₃ Ir	0.609(3)	0.064(2)	0.090(2)	0.237(2)	
12	Al ₃ Ir	0.571(2)	0.080(2)	0.109(2)	0.240(1)	表 C.5
	D ₁	0.534(4)	0.072(3)	0.201(3)	0.193(1)	
7	Al ₃ Ir	0.612(3)	0.061(2)	0.090(2)	0.237(2)	表 C.5
	D ₁	0.558(3)	0.074(3)	0.183(2)	0.185(1)	
	$\varphi^{?‡}$	0.582(3)	0.173(3)	0.026(3)	0.219(1)	
4	Al ₃ Ir	0.589(4)	0.076(1)	0.099(3)	0.236(1)	表 C.5
	未同定相 1	0.388(4)	0.294(8)	0.013(3)	0.305(3)	
	D ₁	0.554(2)	0.083(3)	0.176(2)	0.187(1)	
9	Al ₃ Ir	0.558(3)	0.090(3)	0.113(3)	0.239(1)	表 C.5
	未同定相 1	0.386(3)	0.292(6)	0.015(2)	0.307(2)	
	D ₁	0.535(3)	0.076(3)	0.204(3)	0.186(1)	
11	β	0.498(5)	0.054(6)	—	0.448(4)	表 C.6
	未同定相 3	0.239(3)	0.406(6)	—	0.354(2)	
	未同定相 1	0.367(1)	0.317(2)	—	0.317(1)	

* 粉末 X 線回折で観測されているものの、SEM 観察では分析可能な大きさのものが見つけられなかった。

† 含有量が少ない為か、粉末 X 線回折パターンにはピークが見出せておらず、 γ_0 相ではない可能性もある。ここでは組成、文献 [52] で報告されている Al-Cu-Ir 系における相平衡を考慮して、 γ_0 相とした。

‡ φ 相であるかどうか明確に同定できていないが、便宜的に $\varphi^{?}$ 相とした。

3.2 熱電特性の評価

3.2.1 概要

目的とする珪素濃度の試料は得られなかったが、C₂相の熱電特性を明らかにする為、単相の焼結体試料、試料 3, 15, 16 の熱電特性、および他の基礎的な特性を評価した。C₂相の熱電特性に関する実験的研究の報告は、Al-Pd-Ir 系 C₂相の抵抗率に関する報告 [67] のみであり、ゼーベック係数や熱伝導率は明らかにされていない。本研究では第一原理バンド計算手法を活用して高性能な熱電材料の探索を行うという戦略を採っているため、計算で予測される特性と実験的に得られる特性とがどの程度一致するのか、という知見は重要である。そこで、第 2 章でバンド構造を計算した無置換モデル [Al₃₉Cu₈Ir₁₅ (*Fm* $\bar{3}$)] および珪素置換モデル [Al₃₃Si₆Cu₈Ir₁₅ (*Fm* $\bar{3}$)] に対する熱電特性の計算も行い、実験結果との比較を行った。

3.2.2 実験手順

まず通電焼結、熱処理を施した円板状 (直径約 10 mm) の試料の寸法を測り、エコーメータ *¹⁹ を用いて音速の測定を行った。続いてレーザフラッシュ法*²⁰ により、熱拡散率、比熱の測定を行った。その後、円板状試料からおよそ 2 × 2 × 8 mm³ の直方体状の試料を切り出し、ゼーベック係数、電気伝導率を測定した。*²¹ 最後に試料片を粉砕し、乾式密度計*²²を用いて真密度の測定を行った。

3.2.3 各特性の評価方法

3.2.3.1 格子定数

格子定数は粉末 X 線回折法により評価した。内部標準試料として標準珪素粉末*²³ (295.7 K における格子定数 0.543123 ± 0.000008 nm、ただし記号 ± に続く数字は包含係数 2 に対応する拡張不確かさ) を用い、RIETAN-FP コード [68] を用いて回折パターンをフィッティングし、格子定数を評価した。フィッティングには 2θ = 70° から 2θ = 150° のプロファイルを用いた。

3.2.3.2 真密度

真密度の測定には気相置換法を用いた。測定には体積既知の二つの容器を用いる。それぞれを膨張室 (容積 V_{EX})、試料室 (容積 V_{CELL}) と呼ぶ事とする。膨張室には圧力計が設置されている。ガスボンベと膨張室、膨張室と試料室、試料室と排気口の間それぞれ弁があり、これらの弁を使って気相の流れを制御する。それぞれの弁を気相導入弁、膨張弁、排気弁と呼ぶ事にする。気相としては通常ヘリウムが用いられる。原理的には理想気体と見做せる気体であれば良い。すなわち気相は

$$PV = nRT \tag{3.1}$$

*¹⁹ KARL DEUTSCH 製 ECHO METER 1061 を使用。

*²⁰ アルバック理工株式会社製 TC-7000 を使用。

*²¹ アルバック理工株式会社製 ZEM-1 を使用。

*²² 株式会社島津製作所 アキュピック 1330 (Micromeritics 製) を使用。

*²³ National Institute of Standards and Technology (NIST)、粉末 X 線回折用ピーク位置標準試料 640d。

の関係を満たすものとする。ここで P は圧力、 V は容積、 n は気相のモル数、 R は気体定数、 T は温度である。 T は一定であると見做す。まず試料 (体積 V_{SMP}) を試料室に導入、密閉し、容器中を気相で数回置換する。5 回程度置換すると結果が安定する事が確かめられているので、本研究では全ての測定において置換を 10 回ずつ行った。置換後、気相導入弁を閉じ、膨張弁、排気弁を開けた状態で所望の圧力に達するまで排気、その後、排気弁を閉じ、圧力が安定した後、膨張弁を閉じ、再び圧力が安定するまで待つ。安定後の圧力を P_0 とし、この状態で試料室に存在する気相のモル数を n_0 とする。この時、両部屋の圧力が等しいと仮定する。すなわち、

$$P_0(V_{\text{CELL}} - V_{\text{SMP}}) = n_0RT \quad (3.2)$$

である。次に気相導入弁を開け、所望の圧力に達するまで気相を導入する。その後、気相導入弁を閉じて、圧力が安定するまで待つ。安定後の圧力を P_1 とし、この状態で膨張室に存在する気相のモル数を n_1 とする。すなわち、

$$P_1V_{\text{EX}} = n_1RT \quad (3.3)$$

である。最後に、膨張弁を開け圧力が安定した後、膨張弁を閉じ、再び圧力が安定するまで待つ。安定後の圧力を P_2 とする。この時、両部屋の圧力が等しいと仮定する。この状態で両部屋に存在する気相のモル数の和は $n_0 + n_1$ なので、

$$P_2(V_{\text{EX}} + V_{\text{CELL}} - V_{\text{SMP}}) = (n_0 + n_1)RT \quad (3.4)$$

となるが、(3.2)、(3.3) を代入し変形する事で、

$$V_{\text{SMP}} = V_{\text{CELL}} - \left(\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} - 1 \right) V_{\text{EX}} \quad (3.5)$$

を得る。

木村研究室で保有している装置では、膨張弁の密閉性が他の弁と比較して悪く (ただし装置の規格内)、その為に生ずる P_1 の測定値の不確かさが、多くの場合最終的な試料体積の不確かさの主要因となる。

3.2.3.3 音速

音速は超音波パルス反射法により評価した。超音波パルス反射法では、パルス状の超音波を試料の片面 (上面とする) に印加し、試料下面で反射され試料上面に戻るまでの時間 (Δt) を測定する。音速 (v_s) は Δt と試料厚み (d) から

$$v_s = \frac{2d}{\Delta t} \quad (3.6)$$

と算出できる。使用したエコーメータでは印加する超音波として縦波、横波が選択可能である。音速は立方晶であっても一般に等方的では無いが、本研究では多結晶試料を用いている為、様々な方位の音速を平均化した様な値を測定しているものと考えられる。

3.2.3.4 電気伝導率、ゼーベック係数

電気伝導率 (σ)、ゼーベック係数 (S) の評価にはそれぞれ直流四端子法、定常温度差法を用いた。円柱状試料 (長さ d 、断面積 A とする) を用い、長さ方向に直流電流 (電流密度 $J = I/A$) を流す様に設置する。また長さ方向に $d_p \approx 4 \text{ mm} < d$ の間隔を空けてクロメル・アルメル熱電対のプローブを試料側面に押し付け、起電力 (ΔV) および温度 (高温側温度 T_h 、低温側温度 T_c 、温度差 $\Delta T = T_h - T_c$) を測定する。

■直流四端子法による電気伝導率の評価 熱電材料の σ の測定においてはペルチェ効果による温度勾配の発生、それに伴うゼーベック効果による起電力の発生を考慮する事が重要となる。ZEM-1 では、直流電流を流し始めた直後の電位差の応答がペルチェ効果による温度の応答に比べ十分に速い事を利用し、直流電流を流し始めた直後に電位差を測定する。電流は測定毎に向きを逆転させ、前の測定中に発生した温度勾配を緩和している。ゼーベック効果による起電力は互いに逆方向に電流を流した場合の電位差を平均化する事で相殺される。 σ は

$$\sigma(T) = \frac{d_p}{A} \frac{I}{\Delta V(T)} \quad (3.7)$$

の關係を用いて算出する。ここで I は温度に依らず一定値を用いる。

■定常温度差法によるゼーベック係数の評価 開放条件 ($J = 0$) 下における

$$S(T) \approx \lim_{\Delta T \rightarrow 0} - \frac{\Delta V(T, \Delta T)}{\Delta T} \quad (3.8)$$

の關係が S を評価する上での基本的な式である。いくつか (n 点とする) の ΔT と ΔV の組 $[(\Delta T_i, \Delta V_i), i = 1, \dots, n]$ を標本とし、線形モデル

$$\Delta V(T, \Delta T) = -S(T)\Delta T + \Delta V_0 \quad (3.9)$$

を用いてフィッティングする事で S を評価する。ここで理想的には $\Delta V(T, 0) = \Delta V_0 = 0$ となるはずであるが、実際には有限の値が解析結果として得られる場合があり、この電位差は暗起電力と呼ばれる。線形モデルを用いて S を評価するのはこの暗起電力の影響を避ける為である。

3.2.3.5 熱伝導率

熱伝導率 (κ) は密度 (ρ)、熱拡散率 (α)、定圧比熱 (C_P) から

$$\kappa = \rho \alpha C_P \quad (3.10)$$

と算出できる。 α 、 C_P はレーザーフラッシュ法により評価した。

■レーザーフラッシュ法 レーザーフラッシュ法は板状試料 (厚さ L 、面積 S 、質量 $m = \rho LS$ とする) の片面 (位置 $x = 0$) にパルスレーザーを照射し (時刻 $t = 0$)、裏面 (位置 $x = L$) の温度履歴 $[T(L, t)]$ を測定する手法である。温度履歴を解析し α 、 C_P を評価する。レーザー照射後は試料内の熱伝導に伴う裏面の温度上昇が支配的であるが、十分に時間が経過すると試料内温度は均一になり、試料外への熱の流出による温度低下が支配的になる。最終的に試料温度が周囲の温度と一致したところで温度の時間変化がなくなる。本研究で用いた装置は波長 694 nm のルビーレーザーを用いている。レーザーパルス幅は 1 ms 程度である。試料表面が均一に加熱される様に、試料は平らで直径 10 mm 程度以内の円板状のものが良く、熱が輻射以外の経路で試料外へ流出する事を極力防ぐ為に真空雰囲気下で測定を行い、また装置との接触面積が極力狭くなる様に設置する。裏面温度は放射温度計*24 および耐熱性接着剤で接着した熱電対*25 を用いて測定した。放射温度計による測定値は主に温度変化の時間依存性が重要となる α の解析に使い、熱電対による測定値は主に温度変化の絶対値が重要となる C_P の解析に用いた。

*24 浜松ホトニクス株式会社製 InSb 光起電力素子 P5968-100。

*25 株式会社ニラコ製 Pt-13%Rh/Pt 熱電対。

■熱拡散率の評価法 まず最も基礎的な評価法としてハーフタイム法を説明し、次にハーフタイム法を改良した方法としてカーブフィッティング法を説明する。本研究での熱拡散率の評価にはカーブフィッティング法を用いた。

ハーフタイム法における解析モデルでは次の条件が仮定されている [69]。

1. レーザのパルス幅は裏面温度の応答時間に対し十分に短い (デルタ関数で近似できる)。*26
2. レーザは照射面に均一に照射される。
3. 観測中の試料外部への熱の流出は無視できる。
4. 試料は均質である。
5. 試料はレーザー、および輻射に対して不透明である。

これらの条件が満たされる時、試料裏面温度の時間変化は解析的に

$$T(L, t) - T_0 = \frac{Q}{C_p m} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 \alpha}{L^2} t\right) \right] \quad (3.11)$$

と求められる [69]。ここで $t = 0$ の試料温度 (位置 x によらない) を $T_0 \equiv T(x, 0)$ と表した。 Q は試料がレーザーから吸収した熱量である。この式から

$$T(L, \infty) - T_0 = \frac{Q}{C_p m} \quad (3.12)$$

であるが、 $T(L, t_{1/2}) - T_0 = [T(L, \infty) - T_0]/2$ となる様な時間 ($t_{1/2}$) を考えると

$$\frac{1}{2} = \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 \alpha}{L^2} t_{1/2}\right) \right] \quad (3.13)$$

の方程式が得られ、解は数值的に

$$\alpha \approx 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (3.14)$$

と求められている。よって試料裏面温度の履歴から $t_{1/2}$ を決定すれば、直ちに α を算出する事ができる。

本研究で扱う材料では先ほどの条件 3 は十分に満たされず、主として輻射によると考えられる試料温度の低下が無視できない。そこで解析モデルに輻射の効果を取り入れたカーブフィッティング法を用いる。本研究ではこの方法を実装したプログラム CFP32 [69] *27 を用いたので、CFP32 の実装に基づいて説明する。輻射による熱損失がシュテファン・ボルツマンの法則に従い、温度上昇幅が小さい $[T(t) - T_0 \ll T_0]$ とすれば、単位時間あたりに位置 x のある微小面積 d^2S から試料外へ流出する熱量は

$$4\epsilon\sigma_{SB}T_0^3[T(x, t) - T_0]d^2S \quad (3.15)$$

と書く事ができる。ここで ϵ は試料の放射率、 σ_{SB} はシュテファン・ボルツマン定数である。便宜的に試料の表面、裏面からの熱の流出を特徴付けるビオ数を

$$Y = 4\epsilon\sigma_{SB}T_0^3L/\kappa, \quad (3.16)$$

*26 パルス幅を τ として、 $\tau\pi^2\alpha/L^2 < 0.1$ ならばパルス幅の影響はほとんど無視できる [70]。本研究で用いた試料では概ね $\tau\pi^2\alpha/L^2 < 0.05$ であったのでこの仮定は全く問題無い。

*27 産業技術総合研究所のホームページ (www.nmij.jp/~mprop-stats/thermophys/homepage/research/cfp32/) より入手可能。

と定義する [69]。CFP32 の解析モデルでは試料表面、裏面の面積が試料側面の面積より十分に小さく、試料側面からの熱の流出が試料表面、裏面からの熱の流出に対して相対的に無視できるとし、試料側面からの熱の流出は無視している [69]。^{*28} また輻射による熱損失の効果は試料内部の熱伝導と比較して小さい ($Y \ll 1$) としている [69]。^{*29} この時、輻射による熱損失 (3.15) を考慮して近似的に求めた試料裏面の温度は

$$T(L, t) - T_0 \approx \frac{Q}{C_P m} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp\left(-X_n^2 \frac{\alpha}{L^2} t\right) \quad (3.17)$$

と表される [69]。ここで

$$A_n = 2(-1)^n X_n^2 (X_n^2 + 2Y + Y^2)^{-1}, \quad (3.18)$$

$$X_0 = (2Y)^{1/2} (1 - Y/12 + 11Y^2/1440), \quad (3.19)$$

$$X_n = n\pi + \frac{2}{n\pi} Y - \frac{4}{n^3 \pi^3} Y^2 + \left(\frac{16}{n^5 \pi^5} - \frac{2}{3n^3 \pi^3}\right) Y^3 + \left(-\frac{80}{n^7 \pi^7} + \frac{16}{3n^5 \pi^5}\right) Y^4 \quad (n \geq 1) \quad (3.20)$$

である [69]。カーブフィッティング法では α と Y をパラメータとし (3.17) と実測値の残差が小さくなる様にフィッティングを行う。 α はレーザ照射後の温度の時間変化のみで決まり、温度の絶対値は解析結果に影響しない。^{*30} その為、応答の速い放射温度計の測定値を用いて解析を行う。

■定圧比熱の評価法 $Y \ll 1$ かつ t が十分に大きい時 (3.17) は

$$T(L, t) - T_0 \sim \frac{Q}{C_P m} \exp\left(-2Y \frac{\alpha}{L^2} t\right) \quad (3.21)$$

とニュートンの冷却の法則に基づく温度変化に帰着する。そこで t が大きい領域でこの式を用いてフィッティングを行い、 $t = 0$ に外挿する事で、

$$\Delta T(T) \equiv \frac{Q(T)}{C_P(T) m} \quad (3.22)$$

を得る。ここで吸収熱量を $Q(T)$ 、定圧比熱を $C_p(T)$ と温度に依存し得る事を明示した。

まず室温 (T_{RT}) において比熱が既知のグラスシーカーボン製受光板 (質量 m_{GC} 、定圧比熱 C_P^{GC}) に比熱が既知のサファイア (質量 $m_{sapphire}$ 、定圧比熱 $C_P^{sapphire}$) を比熱が既知のシリコングリス (質量 m_{glue} 、定圧比熱 C_P^{glue}) を用いて貼りつけて測定を行い、

$$Q(T_{RT}) = \Delta T(T_{RT}) \left[C_P^{GC}(T_{RT}) m_{GC} + C_P^{sapphire}(T_{RT}) m_{sapphire} + C_P^{glue}(T_{RT}) m_{glue} \right] \quad (3.23)$$

の関係から $Q(T_{RT})$ を評価する。次に同一の受光板に測定試料を貼り付け同様に測定を行い、

$$C_P(T_{RT}) = \left[Q(T_{RT}) / \Delta T(T_{RT}) - C_P^{GC}(T_{RT}) m_{GC} - C_P^{glue}(T_{RT}) m_{glue} \right] / m \quad (3.24)$$

の関係から試料の $C_P(T_{RT})$ を評価する。同一の受光板を用いているので、 $Q(T_{RT})$ はサファイアの測定時と同量であると考えられる。グラスシーカーボン、サファイア、シリコングリスの比熱は JIS R 1611-2010 に

^{*28} 本研究で用いた試料では試料表面、裏面の面積 (いずれも S) の和と、側面積 ($2L\sqrt{\pi S}$) の比 ($2L\sqrt{\pi S}/2S = L\sqrt{\pi/S}$) が 0.15 程度であったので、この仮定については検討の余地があると考えられる。

^{*29} 本研究で用いた試料では概ね $Y \approx 0.05$ 程度であったので、妥当な仮定であると考えられる。

^{*30} これは温度の測定値と真の温度の関係が線形である限りにおいて正しい。放射温度計の測定値は実際の温度に対して一般に非線形であり、解析結果に影響を及ぼし得る。文献 [69] では放射温度計の非線形性の効果を検討しており、用いる放射温度計の特性にも依存するが同程度の誤差が生じるとすると、最大で 6% 程度の誤差が生じる可能性がある。

掲載されているデータの 293.15 K 付近の値を概ね再現する近似式

$$C_P^{GC}(T) \approx 0.7007 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} + (T - 293.15 \text{ K}) \times 0.0029 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad (3.25)$$

$$C_P^{\text{sapphire}}(T) \approx 0.7638 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} + (T - 293.15 \text{ K}) \times 0.0022 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad (3.26)$$

$$C_P^{\text{glue}}(T) \approx 1.51 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} + (T - 293.15 \text{ K}) \times 0.002 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad (3.27)$$

があらかじめ装置付属の解析プログラムに登録されており、本研究ではこれらの値をそのまま用いた。

室温以外の高温域ではグラッシーカーボンを使用せず、試料に直接レーザを照射する。同一の受光面にレーザを照射する限り吸収熱量 $Q(T)$ が温度に依らないとすれば、*31 任意の温度の定圧比熱 $C_P(T)$ は

$$C_P(T) \approx \frac{\Delta T(T_{\text{RT}})}{\Delta T(T)} C_P(T_{\text{RT}}) \quad (3.28)$$

の関係から評価できる。本研究では室温以外の定圧比熱はこの方法で評価した。

3.2.3.6 その他の物理量

ここまでで説明した物理量と、ある種のモデルを組み合わせる事で、その他の有用な物理量を算出する事が出来る。

■体積弾性率 試料を等方的な弾性体であると見做すと、縦波 (l)、横波 (t) の音速 ($v_{s,l}$, $v_{s,t}$)、および密度 (ρ) を用いて、体積弾性率 (B) を

$$B = \rho \left(v_{s,l}^2 - \frac{4}{3} v_{s,t}^2 \right) \quad (3.29)$$

と算出する事が出来る。 B は第一原理計算において、全エネルギーの体積依存性から算出できる量であり、比較的容易に実験と計算で比較できるパラメータである。

■デバイ温度、最小格子熱伝導率 フォノン分散についてデバイモデルを仮定すると、縦波 (l)、横波 (t) の音速 ($v_{s,l}$, $v_{s,t}$)、および原子数密度 (ρ_{atom}) から、各分枝に対応するデバイ温度 (Θ_l , Θ_t) を

$$\Theta_{(l,t)} = \frac{\hbar v_{s,(l,t)}}{k_B} (6\pi^2 \rho_{\text{atom}})^{1/3} \quad (3.30)$$

と算出する事が出来る。更に Cahill 等 [71] のモデルに基づき最小格子熱伝導率 ($\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}$) を

$$\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}(T) = \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B \rho_{\text{atom}}^{2/3} \sum_i v_{s,i} \left(\frac{T}{\Theta_i} \right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (3.31)$$

と算出できる (i に関する和は一つの縦波、二つの横波分枝について行う)。 $\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}$ は固体に欠陥を導入した場合に、格子熱伝導率をどこまで低減できるのかを見積もる為の有用なパラメータである。 $\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}$ はデバイ温度以上の温度域でほぼ一定値に漸近するが、高温での近似式は

$$\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}(T) \sim \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B \rho_{\text{atom}}^{2/3} \sum_i v_{s,i} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{48} \left(\frac{\Theta_i}{T} \right)^2 + \frac{1}{1440} \left(\frac{\Theta_i}{T} \right)^4 \right] \quad (3.32)$$

である。この近似式は $T \geq \Theta_i/3$ では誤差が 5% 以下であり、デバイ温度が 900 K 程度以下の材料であれば、室温以上で実用上問題無く使える。

*31 熱膨張が顕著な場合には温度によって受光面積が変化するので吸収熱量は温度に依存する。また放射率 (吸収率) が温度に依存する場合にも吸収熱量は温度に依存する。熱膨張の影響は付録 D で検討しており、十分に小さいと考えられる。放射率の温度変化については十分な情報が得られていないが、本研究では小さいと仮定し、一定値として比熱を算出している。この仮定の妥当性については付録 E で検討している。

3.2.4 熱電特性の計算法

バンド計算の結果に基づく熱電特性の計算はいくつかの仮定の下で行われる。本研究では、リジッドバンド近似、フェルミ・ディラック統計、緩和時間近似の線形ボルツマン方程式、緩和時間一定近似を用いている。以下の節ではこれらの概説を含め、熱電特性の計算法について説明する。

3.2.4.1 リジッドバンド近似

電子の化学ポテンシャル (μ) や温度 (T) が変化しても軌道エネルギー ($\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$) が変化しないとする近似をリジッドバンド近似と呼ぶ。式で表せば、

$$\frac{\partial \varepsilon_{n,\mathbf{k}}(\mu, T)}{\partial T} \approx 0 \quad (3.33)$$

および、

$$\frac{\partial \varepsilon_{n,\mathbf{k}}(\mu, T)}{\partial \mu} \approx 0 \quad (3.34)$$

である。以下リジッドバンド近似を仮定し、 $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ の変数を省略する。

3.2.4.2 電子数と化学ポテンシャル、温度の関係

リジッドバンド近似の下でエネルギー ε 以下の単位体積当たりの状態数 $[N(\varepsilon)]$ は、単位体積当たりの状態密度

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon) \right] d^3\mathbf{k} \quad (3.35)$$

を用いて

$$N(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} D(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (3.36)$$

と表す事が出来る。ここで $\int_{\text{BZ}} \dots d^3\mathbf{k}$ は第一ブリルアンゾーンに渡る体積分を表す。任意の μ 、 T に対応する単位胞当たりの電子数 (N) はフェルミ・ディラック統計を仮定すれば、^{*32}

$$N/V = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu, T) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} N(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.37)$$

と表される。 V は単位胞の体積、 $f(\varepsilon, \mu, T)$ はフェルミ・ディラック分布関数である。最後の式は 2 番目の式を部分積分し、軌道エネルギーには最小値が存在して $N(-\infty) = 0$ となる事、および $f(\varepsilon)$ が指数関数的に零に漸近する事を用いて導出した。 $\partial f(\varepsilon, \mu, T)/\partial \varepsilon$ が μ 近傍の $k_B T$ の程度のエネルギー範囲でのみ大きな値を持つ関数である為、実際の計算に便利な表式である。 N 、 T が先に分かっている場合に対応する μ を計算する場合には、この関係を逆に解く事になる。

^{*32} フェルミ・ディラック統計に従うのは相互作用しないフェルミ粒子なので、一般にはフェルミ・ディラック統計に従わない。しかしながら、次に述べるボルツマン方程式の枠組みでは、相互作用しない仮想粒子の系を考え、この仮想系が、外場に対してどの様に応答するのかという問題を扱う事になる。このような仮想系として、フェルミ・ディラック統計に従う電子系をいつでも用意する事が出来る。相互作用が外場に対して十分に弱ければ結果には影響しない。逆に相互作用が強い場合にはボルツマン方程式の散乱項として考慮する事が出来るが、一般には解く事が難しい問題となる。

3.2.4.3 緩和時間近似の線形ボルツマン方程式に基づく熱電係数

本研究では立方晶固体のみを扱う為、熱電係数はスカラーとして扱って良いが、ここでは一般の場合に利用可能なテンソルの形式でまとめる。電場 (\mathbf{E})、温度勾配 ($-\nabla T$) に対する、電流密度 (\mathbf{J})、熱流密度 (\mathbf{Q}) の線形応答を考える。ボルツマン方程式を緩和時間近似の下で解く事で、これらの関係として

$$J_i = \sum_j K_{ij}^{(0)} E_j + \sum_j K_{ij}^{(1)} (-\nabla T)_j \quad (3.38)$$

$$Q_i = T \sum_j K_{ij}^{(1)} E_j + T \sum_j K_{ij}^{(2)} (-\nabla T)_j + \sum_j \kappa_{ij}^{\text{lat}} (-\nabla T)_j \quad (3.39)$$

を得る。ここで

$$K_{ij}^{(m)} = \left(-\frac{k_B}{|e|} \right)^m \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^m \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right] \sigma_{ij}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.40)$$

および

$$\sigma_{ij}(\varepsilon) = \frac{|e|^2}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon) \tau_{n,\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{n,\mathbf{k}})_{ij} \right] d^3\mathbf{k} \quad (3.41)$$

とした。 $\sigma_{ij}(\varepsilon)$ は伝導度スペクトルと呼ばれる。 $|e|$ は素電荷、 $\tau_{n,\mathbf{k}}$ は緩和時間、 $\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \equiv (1/\hbar) \partial \varepsilon_{n,\mathbf{k}} / \partial \mathbf{k}$ は群速度、 \otimes はテンソル積である。また κ_{ij}^{lat} は格子熱伝導率であるが、ここでは具体形を扱わない。

オームの法則

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j \quad (\nabla T = \mathbf{0}) \quad (3.42)$$

と比較して、電気伝導率 (σ_{ij}) は

$$\sigma_{ij} = K_{ij}^{(0)} \quad (3.43)$$

と、ゼーベック係数 S_{ij} の定義式

$$E_i = -\sum_j S_{ij} (-\nabla T)_j \quad (\mathbf{J} = \mathbf{0}) \quad (3.44)$$

と比較して、 S_{ij} は

$$S_{ij} = \sum_k (K^{(0)})_{ik}^{-1} K_{kj}^{(1)} \quad (3.45)$$

と、ペルチェ係数 Π_{ij} の定義式

$$Q_i = \sum_j \Pi_{ij} J_j \quad (\nabla T = \mathbf{0}) \quad (3.46)$$

と比較して Π_{ij} は

$$\Pi_{ij} = T \sum_k K_{ik}^{(1)} (K^{(0)})_{kj}^{-1} = T S_{ji} \quad (3.47)$$

と表される事が分かる。^{*33} 熱伝導率 (κ_{ij}) は熱電材料の分野では通常

$$Q_i = \sum_j \kappa_{ij} (-\nabla T)_j \quad (\mathbf{J} = \mathbf{0}) \quad (3.48)$$

と、零電流の境界条件で定義されている。ここでは“零電場”条件における熱伝導率を電子と格子の寄与に分け、

$$Q_i = \sum_j (\kappa_{ij}^{\text{el}} + \kappa_{ij}^{\text{lat}}) (-\nabla T)_j \quad (\mathbf{E} = \mathbf{0}) \quad (3.49)$$

と表し、 κ_{ij}^{el} を電子熱伝導率と呼ぶ事にする。すると κ_{ij}^{el} は

$$\kappa_{ij}^{\text{el}} = TK_{ij}^{(2)} \quad (3.50)$$

と表される。零電流条件での熱伝導率 (以降これを単に熱伝導率、あるいは全熱伝導率と呼ぶ事にする) は

$$\kappa_{ij} = T \left[K_{ij}^{(2)} - \sum_{kl} K_{ik}^{(1)} \left(K^{(0)} \right)_{kl}^{-1} K_{lj}^{(1)} \right] + \kappa_{ij}^{\text{lat}} = \kappa_{ij}^{\text{el}} - \sum_{kl} \Pi_{ik} \sigma_{kl} S_{lj} + \kappa_{ij}^{\text{lat}} \quad (3.51)$$

と表される。ここで第2項 (便宜的にペルチェ項と呼ぶ事にする) は、熱電係数がスカラーで表される場合に $T\sigma S^2$ の様に書かれる事が多いが、わざわざペルチェ係数を使って記述したのは、その物理的な意味を明確にする為である。すなわち、この項は次の様に解釈できる。まず j 方向の温度勾配 $[(-\nabla T)_j]$ によって l 方向に熱起電力 $[-\sum_j S_{lj} (-\nabla T)_j]$ が生じる。この熱起電力は電気伝導率を通じて k 方向に電流 $[-\sum_{lj} \sigma_{kl} S_{lj} (-\nabla T)_j]$ を生じさせ、この電流に伴うペルチェ効果によって i 方向に熱流 $[-\sum_{lkj} \Pi_{il} \sigma_{kl} S_{lj} (-\nabla T)_j]$ が生じる。最後に性能指数 z は ∇T の方向 ($\widehat{\nabla T} \equiv \nabla T / |\nabla T|$) の関数として

$$z(\widehat{\nabla T}) = \frac{\sum_{i,j,k,l} (\widehat{\nabla T})_i \Pi_{ij} \sigma_{jk} S_{kl} (\widehat{\nabla T})_l}{T \sum_{i,j} (\widehat{\nabla T})_i \kappa_{ij} (\widehat{\nabla T})_j} \quad (3.52)$$

と表される。 $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ はバンド計算の結果として分かっているのので、 $\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}}$ と $\tau_{n,\mathbf{k}}$ を計算出来れば、熱電係数の計算が可能となる。

3.2.4.4 群速度の計算法

スピン軌道相互作用を含むハミルトニアンに対応する速度演算子は

$$\hat{\mathbf{v}} = -\frac{i\hbar}{m} \hat{\nabla} + \frac{|e|\hbar}{4mc^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \times (\hat{\nabla} \hat{V}) \quad (3.53)$$

である [72]。ここで $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ はパウリ演算子を要素に持つベクトルである。群速度 ($\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}}$) はその定義から \mathbf{k} に対する摂動に伴う一次摂動エネルギーと関係があり、 $\hat{\mathbf{v}}$ を用いて

$$\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n,\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{v}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle \quad (3.54)$$

^{*33} (3.47) の最後の式変形では $K^{(m)}$ が対称テンソルであることを用いた。

と表される。^{*34} すなわち状態 $\psi_{n,\mathbf{k}}$ に対する \hat{v} の期待値を計算すれば良い。スピン軌道相互作用を含まない場合の導出は参考文献 [74] の付録 E を参照。スピン軌道相互作用を含む場合でも (3.54) の関係が得られる [72]。

3.2.4.5 緩和時間一定近似

$\tau_{n,\mathbf{k}}$ に対して状態に依らない一定値 (τ) を用いる近似を緩和時間一定近似と呼ぶ事にする。 $\tau_{n,\mathbf{k}}$ を第一原理的に計算する事は一般に非常に計算コストが高いため、多くの場合、最も粗い近似として緩和時間一定近似が用いられる。Scheidemantel 等 [75] はこの近似を用いて代表的な熱電材料である Bi_2Te_3 の熱電特性を計算し、概ね実験と良く対応する結果を得ている。本研究では、この緩和時間一定近似を用いた。緩和時間一定近似が実際にどのような近似になっているのかを考える。まず正しい $\tau_{n,\mathbf{k}}$ が既知であるとし、3.2.4.3 節で定義した各 $K_{ij}^{(m)}$ に対応して有効緩和時間を

$$\langle \tau \rangle_{ij}^{(m)} \equiv \frac{\int_{\text{BZ}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \tau_{n,\mathbf{k}} (\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \mu)^m (\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{n,\mathbf{k}})_{ij} \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{n,\mathbf{k}}} \right] \right\} d^3\mathbf{k}}{\int_{\text{BZ}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \mu)^m (\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{n,\mathbf{k}})_{ij} \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{n,\mathbf{k}}} \right] \right\} d^3\mathbf{k}} \quad (3.55)$$

と定義する。 $\langle \tau \rangle_{ij}^{(m)}$ は m やテンソル成分 (ij) 毎に異なる事に注意が必要である。各熱電係数と $\langle \tau \rangle_{ij}^{(m)}$ の関係は、 $\sigma_{ij} \propto \langle \tau \rangle_{ij}^{(0)}$, $\sum_k \sigma_{ik} S_{kj} \propto \langle \tau \rangle_{ij}^{(1)}$, $\kappa_{ij}^{\text{el}} \propto \langle \tau \rangle_{ij}^{(2)}$ である。緩和時間一定近似というのはこの $\langle \tau \rangle_{ij}^{(m)}$ が m, i, j に依存しない、すなわち $\langle \tau \rangle_{ij}^{(m)} \approx \tau$ と仮定したものであると解釈できる。すなわち緩和時間一定近似では、必ずしも $\tau_{n,\mathbf{k}}$ が状態に依らない一定値であるという仮定はしていない事が分かる。

緩和時間一定近似下では τ と各熱電係数の関係は、 $\sigma_{ij} \propto \tau$, $S_{ij} \propto \tau/\tau = 1$, $\kappa_{ij}^{\text{el}} \propto \tau$ となる。従って、 σ_{ij}/τ , S_{ij} , $\kappa_{ij}^{\text{el}}/\tau$ は τ に依存せず、 τ の具体的な値を指定しなくても計算が可能である。ここで新たに有効ローレンツ数を

$$L_{ij} \equiv \frac{1}{T} \sum_k \sigma_{ik}^{-1} \kappa_{ij}^{\text{el}} = \sum_k (K^{(0)})_{ik}^{-1} K_{kj}^{(2)} \quad (3.56)$$

と定義すれば、これは緩和時間一定近似下では S_{ij} と同様に τ に依存しない為、扱い易い。全熱伝導率 κ_{ij} は L_{ij} を用いて

$$\kappa_{ij} = T \sum_k \sigma_{ik} (L_{kj} - \sum_l S_{kl} S_{lj}) + \kappa_{ij}^{\text{lat}} \quad (3.57)$$

と表す事が出来る。ここで $\sum_k \Pi_{ik} \sigma_{kl} = \sum_k \sigma_{ik} S_{kl}$ を用いた。

ここで議論を本研究で対象とする立方晶固体に限定し、熱電係数がスカラーで表される場合を考える。緩和時間一定近似下で無次元性能指数は

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} = \left[\frac{L - S^2}{S^2} + \frac{\kappa^{\text{lat}}/\tau}{S^2(\sigma/\tau)T} \right]^{-1} \quad (3.58)$$

^{*34} この表式は軌道エネルギーが縮退していない場合に正しい。縮退している場合には縮退のある場合の摂動論に従って計算を行う必要がある。また二次摂動を考えれば有効質量テンソルを計算する事が出来、ホール係数やネルンスト係数の計算が出来るようになるが、補強平面波法では IBS (incomplete basis-function set) の影響を考慮する必要があり [73]、現状では実装出来ていない。

と表される。従って zT は κ^{lat}/τ を未知パラメータとして表す事が出来る。しかしながら、特に τ の値について解釈が難しいので、次の様に變形する。有効フェルミ速度を

$$v_F^2 = \frac{\int_{\text{BZ}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{n,\mathbf{k}}} \right] \right\} d^3\mathbf{k}}{\int_{\text{BZ}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{n,\mathbf{k}}} \right] \right\} d^3\mathbf{k}} \quad (3.59)$$

と、有効フェルミ状態密度を

$$D_F = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{n,\mathbf{k}}} \right] \right\} d^3\mathbf{k} \quad (3.60)$$

と、そして有効平均自由行程を $l_F = \tau v_F$ と定義すれば、 $\sigma = (|e|^2/3) D_F v_F l_F$ と表す事が出来る。これらを用いて (3.58) を書き直せば

$$zT = \left[\frac{L - S^2}{S^2} + \frac{3\kappa^{\text{lat}}/l_F}{S^2 |e|^2 D_F v_F T} \right]^{-1} \quad (3.61)$$

となり、 κ^{lat}/l_F を未知パラメータと考える事が出来る。

3.2.4.6 ケミカルポテンシャルの温度依存性、電子系の定積比熱

熱電特性の計算で用いた伝導度スペクトル $[\sigma(\varepsilon)]$ を単位体積当たりの状態密度 $[D(\varepsilon)]$ に置き換える事で、他の有用な物理量を計算する事が出来る。

$$D^{(m)} = (-k_B)^m \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^m \left[-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right] D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.62)$$

とすると、電気伝導率と類似の式から

$$D_F = D^{(0)} \quad (3.63)$$

を得るが、これは (3.60) で定義した有効フェルミ状態密度である。ゼーベック係数と類似の式からは

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_V = \frac{D^{(1)}}{D^{(0)}} \quad (3.64)$$

を得るが、これは V 一定の条件下での μ の温度微係数に一致する。同様に全熱伝導率と類似の式からは

$$C_V^{\text{el}} = T \left[D^{(2)} - \frac{(D^{(1)})^2}{D^{(0)}} \right] \quad (3.65)$$

を得るが、これは電子系の定積比熱に一致する。

3.2.5 実験結果と考察

3.2.5.1 格子定数、真密度、音速

表 3.3 に試料 3, 15, 16 の格子定数、真密度、音速の値をまとめた。格子定数については既に報告例 [49, 52, 76] があるので、それらの値も引用し同表に掲載した。

表 3.3 室温、大気圧下における C₂ 相単相試料の珪素のモル分率 (x_{Si})、格子定数 (a)、真密度 (ρ)、縦波の音速 ($v_{s,l}$)、横波の音速 ($v_{s,t}$)、の実験値、および文献値。珪素のモル分率は表 3.2 のデータを再掲。

試料番号	x_{Si}	a (nm)	ρ (g/cm ³)	$v_{s,l}$ (km/s)	$v_{s,t}$ (km/s)
3	—	1.5390(2)	7.8(2)	5.64(2)	2.99(1)
16	0.027(2)	1.53765(3)	7.8(4)	5.65(2)	3.03(1)
15	0.040(2)	1.53683(3)	8.3(2)	5.62(2)	3.00(1)
Al _{0.60} Cu _{0.15} Ir _{0.25} [*]	—	1.53928(6) [*]	—	—	—
Al _{0.63} Cu _{0.15} Ir _{0.22} [†]	—	1.5395(2) [†]	—	—	—
Al _{0.641(1)} Cu _{0.133(2)} Ir _{0.226(2)} [‡]	—	1.53844(2) [‡]	—	—	—

^{*} Grushko 等 [76]。

[†] Kapush 等 [52]。

[‡] Dshemuchadse 等 [49]。

先行研究の結果を総合すると、格子定数はアルミニウム、銅、イリジウムのモル比によって変化する事が分かる。無置換試料 ($x_{\text{Si}} = 0$) の格子定数は 1.5384 nm から 1.5395 nm の範囲に分布しており、試料 3 の格子定数はちょうどこの範囲の midpoint 付近の 1.5390(2) nm であった。珪素を固溶させた試料 15、試料 16 の格子定数の値はいずれもこの範囲の値よりも有意に小さく、珪素濃度の高い試料ほど格子定数が小さい傾向がある。

試料 3 と比較して試料 15 の真密度が大きい、これは試料 15 の方がイリジウム濃度が高い事から妥当であると考えられる。試料 16 の真密度は、測定に用いた粉末の分量が少なかった為、他の試料と比較出来るだけの十分な精度が得られていない。

音速の値は縦波、横波とも、いずれの試料も同程度の値であった。これらの値は、これまでに Al 基準結晶で最も高い熱電性能指数の得られている Al(-Ga)-Mn-Pd 系正二十面体準結晶の典型的な音速の値、6.521(10) km/s (縦波)、3.292(3) km/s (横波) [77]、あるいは 6.69 km/s (縦波) 3.36 km/s (横波) [5] と比較すると、縦波については 15% 程度、横波については 10% 程度小さい値である。音速が小さいほど格子熱伝導率が小さくなる為、熱電材料では音速は小さい方が良い。

3.2.5.2 電気伝導率

図 3.1 に電気伝導率の評価結果を示す。いずれの試料も電気伝導率の温度係数は負である。珪素を固溶させていない試料 3 の電気伝導率が最も高い。試料 15 と 16 では、試料 16 の方が珪素濃度が低い、電気伝導率は試料 15 の方が高く、単純に珪素濃度で電気伝導率の大小を整理する事は出来ない。先行研究の Al-Pd-Ir 系 C₂ 相の室温における電気伝導率の値 (2330 S/cm[67]) と比較すると、珪素を固溶させた試料 15 と 16 の電気伝導率の室温外挿値は 30% ほど大きく、試料 3 の電気伝導率の室温外挿値は 2 倍程度である。特に試料 3 の電気伝導率は文献 [67] に記述されている様々な元素系の 1/0 近似結晶の室温における電気伝導率 (最大値は Al-Fe-Pd 系 1/0 近似結晶^{*35}の 3330 S/cm) のどの値よりも大きい。

^{*35} 文献 [67] には C₂ 相であるかどうか判断できる記述がないが、組成式 Al₆₅Fe₅Pd₃₀ と状態図 [43] を比較すると C₂ 相である可能性が高い。

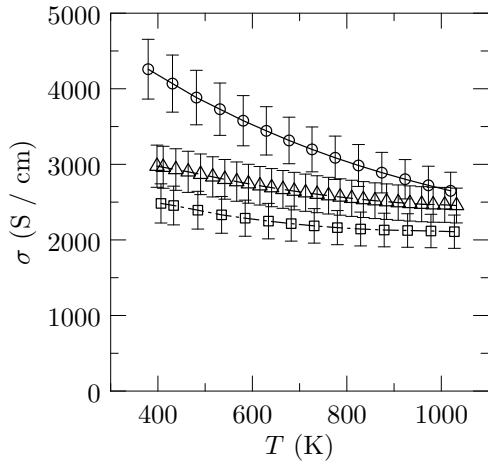


図 3.1 電気伝導率 (σ) の実験値の温度 (T) 依存性。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。

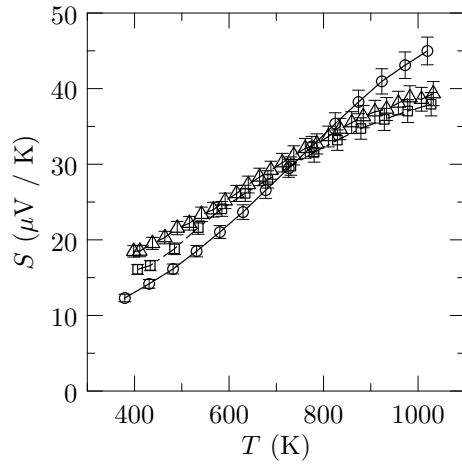


図 3.2 ゼーベック係数 (S) の実験値の温度 (T) 依存性。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。

3.2.5.3 ゼーベック係数

図 3.2 にゼーベック係数の評価結果を示す。いずれの試料もゼーベック係数の符号は全温度域で正であり、室温から 1000 K にかけて値が単調に上昇する金属的な温度依存性である。珪素を固溶させた試料 15 と 16 のゼーベック係数はほとんど同一の値である。試料 3 のゼーベック係数は 700 K 程度までは試料 15、16 よりも小さいが、800 K 以上では大小が逆転する。

3.2.5.4 定圧比熱、熱拡散率、熱伝導率

図 3.3 に気体定数 R で規格化し、無次元化した定圧比熱の評価結果を示す。室温での値は試料によらず同程度であり、古典的な値 $3R$ に概ね一致している。後述 (表 3.6) する様に縦波分枝のデバイ温度は試料によらず 685 K 程度、横波分枝のデバイ温度は試料によらず 365 K 程度なので、室温におけるデバイモデルの比熱はおおよそ $2.6R$ であるが、実験値はこれよりもわずかに大きい。試料 15 と 16 の定圧比熱は全温度域で同程度の値であるが、試料 3 の定圧比熱は高温でより増大している。ただし温度が上がるにつれて定圧比熱が上昇する傾向の妥当性には検討の余地がある。3.2.3.5 節に記した通り、この定圧比熱の値は吸収熱量に温度依存性が無いと仮定して評価した結果であり、付録 E で検討しているが、実際には定圧比熱ではなく、吸収熱量の増大を見ている可能性がある。

図 3.4 に熱拡散率の評価結果を示す。いずれの試料も熱拡散率の温度係数は正である。全温度域で試料 3 の熱拡散率が最も大きい。試料 15 と 16 の熱拡散率は 600 K 程度まではほとんど同一の値であるが、600 K から 1000 K までの間に試料 15 の熱拡散率の方がより増大する。

図 3.5 に熱伝導率の評価結果を示す。全温度域で試料 3 の熱伝導率が最も大きい。試料 3 の熱伝導率が高温で大きく増大しているのは、定圧比熱の増大が支配的であるが、定圧比熱の増大自体の妥当性について先に述べた通り検討の余地がある。試料 15、16 の熱伝導率は室温付近では同程度の値であるが、試料 15 の方が高温で大きく増大する。試料 15 と 16 では定圧比熱の値が全温度域で同程度であったので、この差は主に熱拡散率の違いによる。

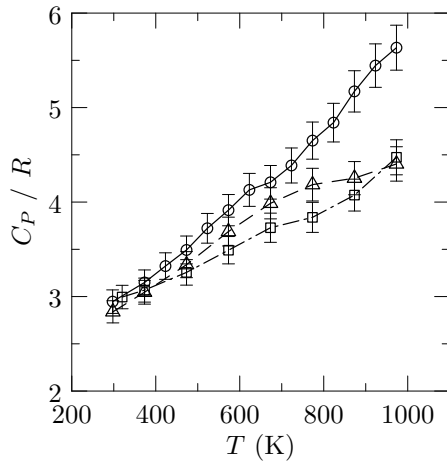


図 3.3 定圧比熱 (C_P) の実験値の温度 (T) 依存性。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。値は気体定数 R で規格化し無次元化してある。この結果は 3.2.3.5 節に記した通り、吸収熱量に温度依存性が無いと仮定して評価した結果であり、その妥当性については付録 E で検討しているが、室温以外の高温度域で過大評価となっている可能性がある。

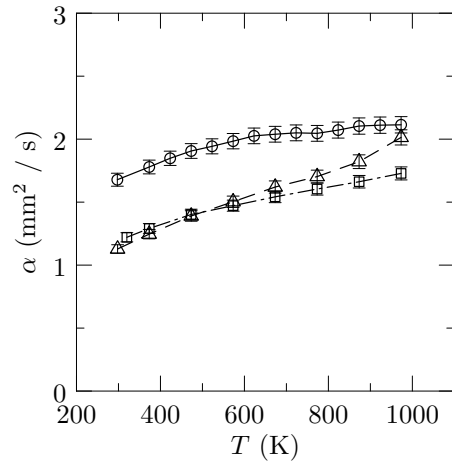


図 3.4 熱拡散率 (α) の実験値の温度 (T) 依存性。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。

3.2.5.5 無次元性能指数

図 3.6 に無次元性能指数 (zT) の評価結果を示す。全温度域で全ての試料の zT が同程度であり、温度の上昇とともに増大する。金属的な特性であるので、 zT の傾向は概ね $zT \approx S^2/L_0$ の近似式で説明出来る。ここで S はゼーベック係数、 L_0 はヴィーデマン・フランツ則におけるローレンツ数 ($\pi^2 k_B^2/3|e|^2$) である。半導体的な大きな S が実現できていない為、 zT の値は最大で 0.05 程度と小さい。

3.2.6 計算結果と考察

無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)], および珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] の熱電特性、および関連する物理量の温度および電子ドーパ数依存性の計算結果をまとめる。ここでの計算は $8 \times 8 \times 8$ のグリッド上で波数ベクトルをサンプルし、非自己無撞着的に計算した状態を用いて行った。ここで、両モデルの電子ドーパ数を統一的に扱う為に、元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$)^{*36} を仮定して単位胞当たりの有効価電子数を定め、電子ドーパ数の代わりに用いる。^{*37} 無置換モデル、珪素置換モデルの電子ドーパ無しの場合の有効価電子数はそれぞれ 110、116 となる。

*36 ここではイリジウムの $4f$ 軌道は価電子軌道として考えていない。

*37 この有効価電子数は第 2 章で見出した価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) に基づいている。この規則は価電子バンド数自体が遷移金属の d 軌道の数だけ変動する事を意味し、遷移金属数が異なると価電子バンドを完全に占有する為に必要な電子数が変わってしまうが、その影響をあらかじめ元素の価電子数の方に押し込んだ事に相当する。

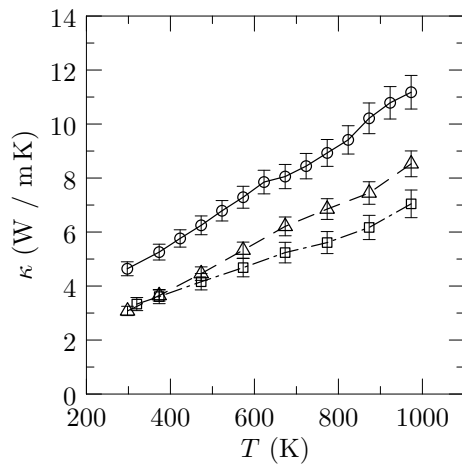


図 3.5 熱伝導率 (κ) の実験値の温度 (T) 依存性。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。この結果は 3.2.3.5 節に記した通り、吸収熱量に温度依存性が無いと仮定して評価した定圧比熱を用いて算出した結果であり、その妥当性については付録 E で検討しているが、室温以外の高温域で過大評価となっている可能性がある。

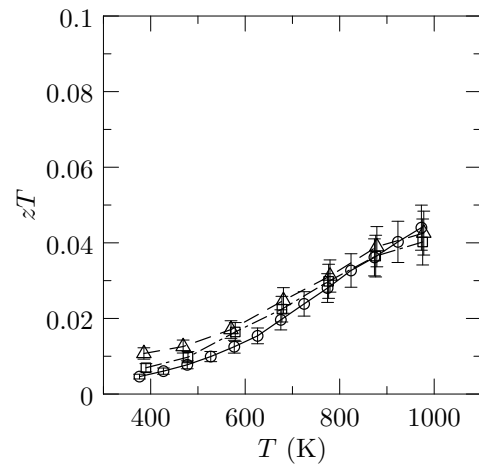


図 3.6 無次元性能指数 (zT) の実験値の温度 (T) 依存性。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。この結果は 3.2.3.5 節に記した通り、吸収熱量に温度依存性が無いと仮定して評価した定圧比熱を用いて算出した結果であり、その妥当性については付録 E で検討しているが、室温以外の高温域で過小評価となっている可能性がある。

3.2.6.1 電気伝導率、有効フェルミ状態密度、有効フェルミ速度

図 3.7 に無置換モデルの、図 3.8 に珪素置換モデルの電気伝導率の計算結果を示す。この計算では有効緩和時間の値を仮定して行っているため絶対値には任意性があるが、有効価電子数依存性や、温度依存性については参考にできる。いずれのモデルでも有効価電子数 115 以上、117 以下の領域では、有効価電子数 115 以下、あるいは 117 以上の領域と比べ電気伝導率が相対的に小さな値となる。これはこの領域にバンドギャップがあり、状態密度が低くなる為である。電気伝導率が極小となる有効価電子数 116 近傍では電気伝導率は温度とともに上昇する非金属的な振舞いである。この領域と無置換モデルの有効価電子数 112 以下の領域を除く領域では電気伝導率は温度の上昇とともに減少する。

図 3.9 に無置換モデルの、図 3.10 に珪素置換モデルの有効フェルミ速度の計算結果を示す。有効フェルミ速度はいずれのモデルでも有効価電子数 116 近傍以外のほとんどの電子ドープ領域でゆるやかな有効価電子数依存性を持ち、温度依存性はほとんど無い。有効価電子数 116 近傍では特に低温ほど値が減少しているが、電気伝導率の場合と比較するとわずかな減少であると言える。

図 3.11 に無置換モデルの、図 3.12 に珪素置換モデルの有効フェルミ状態密度の計算結果を示す。有効フェルミ状態密度の有効価電子数依存性は電気伝導率の有効価電子数依存性 [図 3.7(b)、図 3.8(b)] と酷似しており、また有効フェルミ速度が有効価電子数にも温度にもほとんど依存しない事から、電気伝導率の有効価電子数、および温度依存性は主に有効フェルミ状態密度の有効価電子数、温度依存性に由来していると言える。

3.2.6.2 ゼーベック係数

図 3.13 に無置換モデルの、図 3.14 に珪素置換モデルのゼーベック係数の計算結果を示す。両モデルの結果を比較すると、有効価電子数 115 以下、あるいは 117 以上の領域では両者のゼーベック係数はほとんど一

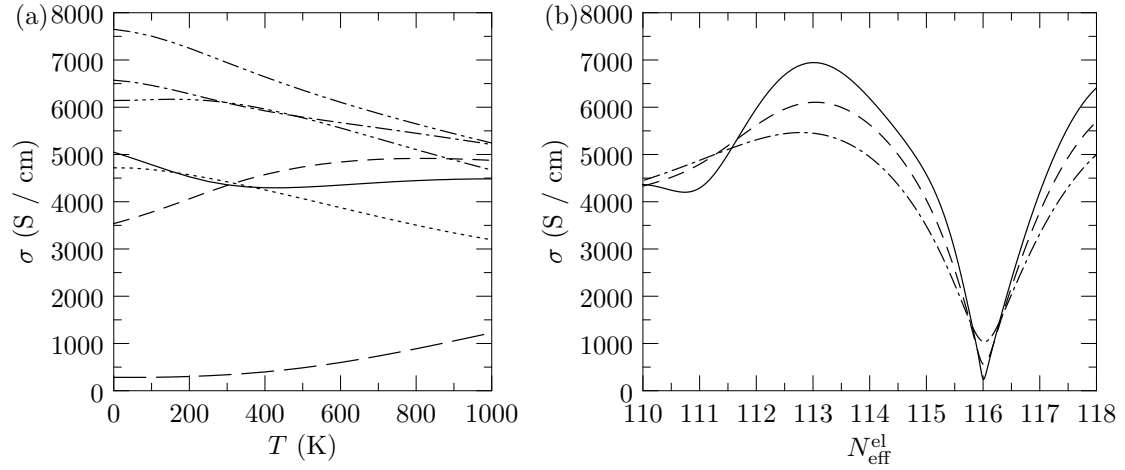


図 3.7 無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の電気伝導率 (σ) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。この計算では仮に有効緩和時間を 10 fs に設定している。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

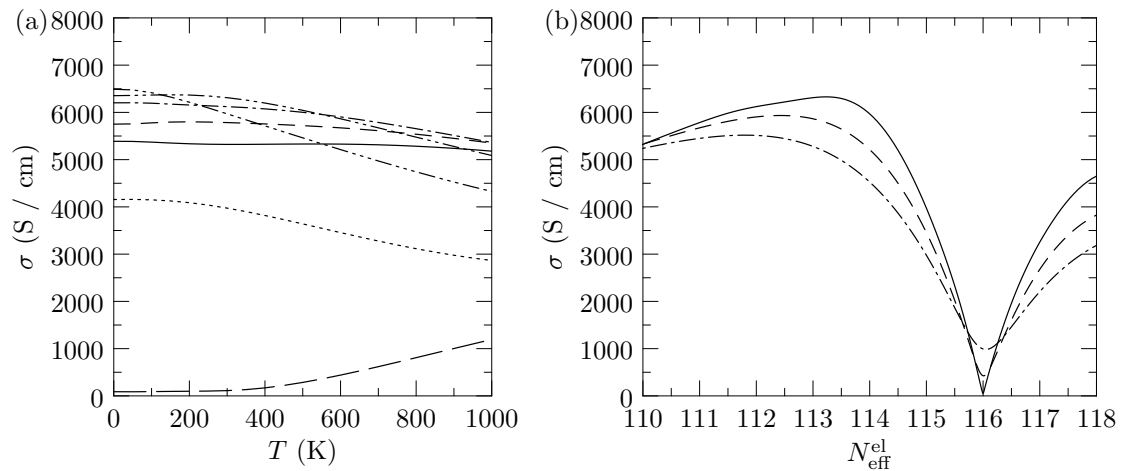


図 3.8 珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の電気伝導率 (σ) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。この計算では仮に有効緩和時間を 10 fs に設定している。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

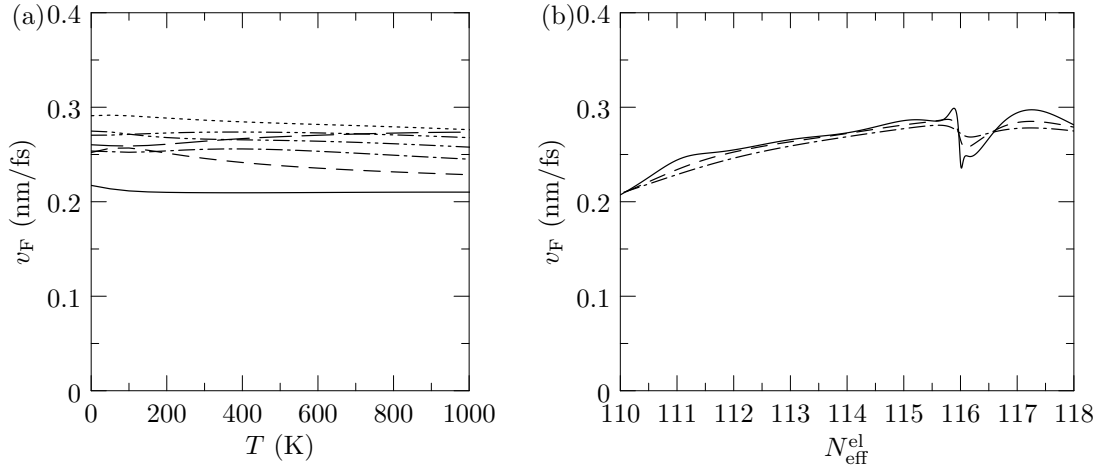


図 3.9 無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の有効フェルミ速度 (v_F) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーピング数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

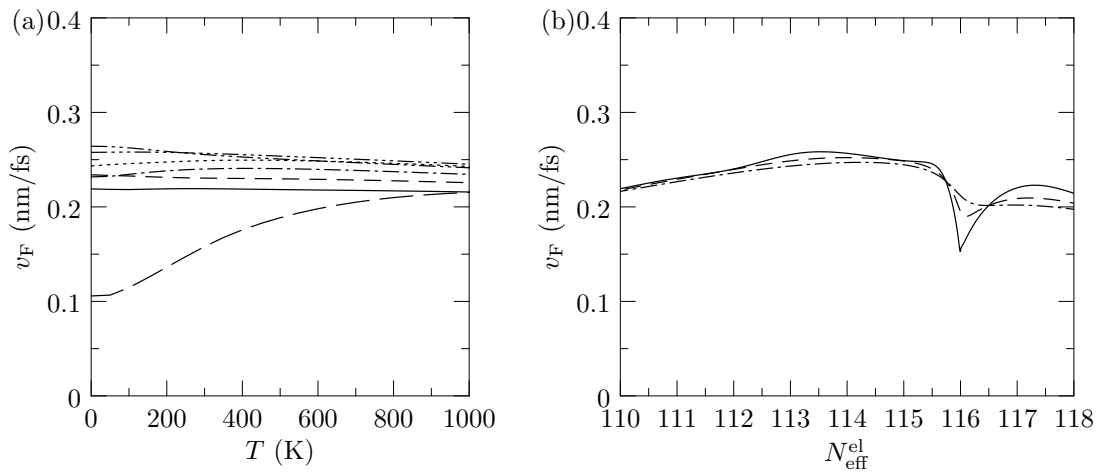


図 3.10 珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の有効フェルミ速度 (v_F) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーピング数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

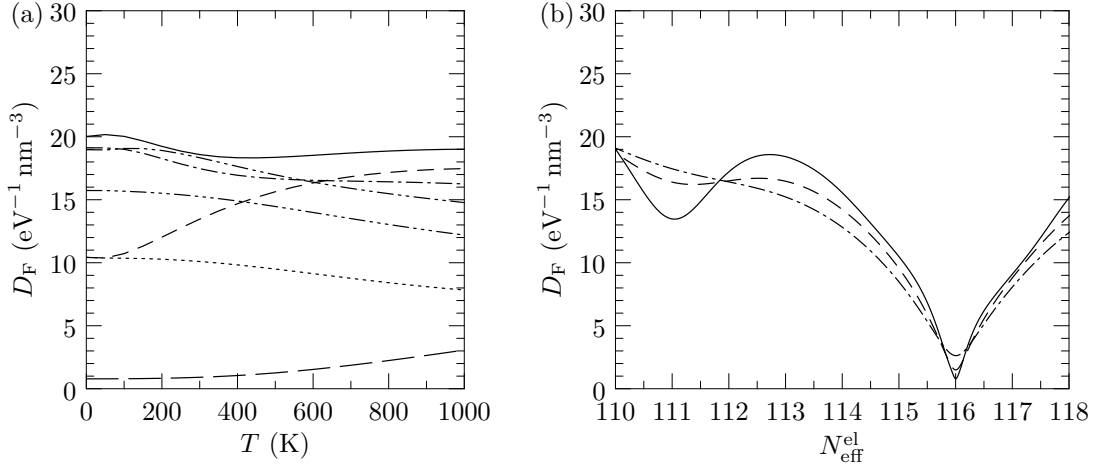


図 3.11 無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の有効フェルミ状態密度 (D_F) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

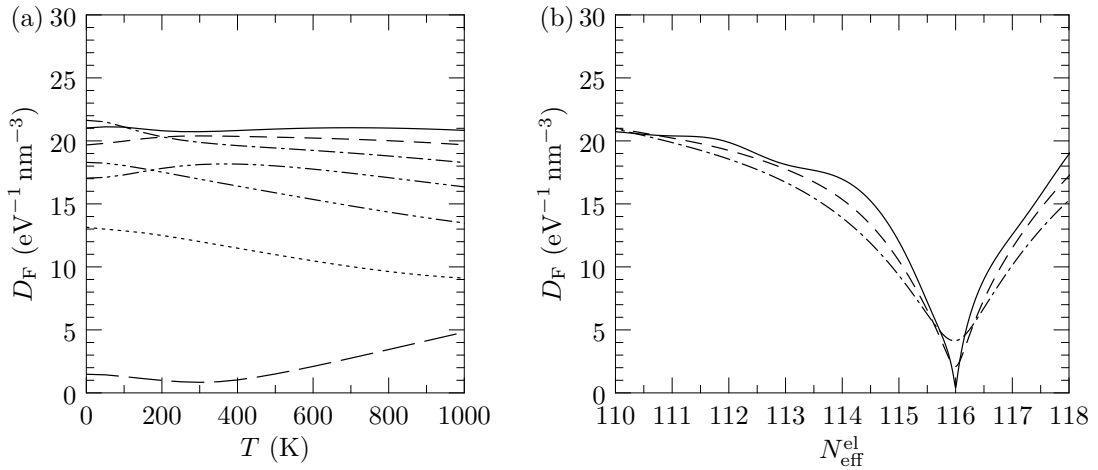


図 3.12 珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の有効フェルミ状態密度 (D_F) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

致している。この領域では概ね温度に比例してゼーベック係数の絶対値が増大する金属的な温度依存性を示す。有効価電子数 115 以上、117 以下の領域 (バンドギャップ近傍) で両モデルとも正負の極大値を持つ。無置換モデルではゼーベック係数の絶対値の最大値が 140 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度である。珪素置換モデルのゼーベック係数の絶対値の最大値は、900 K では無置換モデルと同程度であるが、温度が低くなるにつれ増大し、300 K では 250 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度である。この差はバンドが半金属的であるか、半導体的であるかの違いによるものである。900 K で同程度の値になってしまうのは、キャリアのエネルギー分布がエネルギーギャップの大きさと比較して大きくなり、エネルギーギャップ近傍の状態の寄与が相対的に小さくなる為である。有効価電子数 116 近傍でのゼーベック係数の温度依存性はそれ以外の電子ドープ領域とは異なり、低温域で絶対値が大きく増大した後、温度の上昇とともにゼーベック係数の絶対値は徐々に減少する。この振舞いは珪素置換モデルの方がより顕著で、半導体に特徴的な温度に反比例する温度依存性を示している。

3.2.6.3 有効ローレンツ数

図 3.15 に無置換モデルの、図 3.16 に珪素置換モデルの有効ローレンツ数の計算結果を示す。ゼーベック係数の場合と同様に有効価電子数 115 以下、117 以上の電子ドープ領域では両モデルの有効ローレンツ数はほとんど一致している。またこの領域の有効ローレンツ数はヴィーデマン・フランツ則の値 ($\pi^2 k_B^2 / 3 |e|^2$) にほぼ一致しており、この領域ではヴィーデマン・フランツ則が成り立っていると考えて良い。有効価電子数 115 以上、117 以下の電子ドープ領域では有効ローレンツ数はヴィーデマン・フランツ則の値よりも大きな値となるが、その最大値は珪素置換モデルの方が無置換モデルよりも大きく、温度が下がるほど大きくなる。

3.2.6.4 熱伝導率

図 3.17 に無置換モデルの、図 3.18 に珪素置換モデルの熱伝導率の計算結果を示す。電気伝導率の場合と同様に、この計算では有効緩和時間の値を仮定して行っているため絶対値には任意性があるが、有効価電子数依存性や、温度依存性については参考にできる。また格子熱伝導率を考慮していないので、ここでの熱伝導率は電子熱伝導率とペルチェ項の和である。両モデルの熱伝導率は有効価電子数依存性、温度依存性とも類似している。熱伝導率は概ね温度に比例して増大する。300 K では有効価電子数 116 近傍でそれ以外の電子ドープ領域と比較して相対的に小さな値となるが、これは電気伝導率の場合と同様、この領域で状態密度が低い事に由来する。同じ電子ドープ領域で温度が上昇すると、電気伝導率の場合には見られないピーク構造が現れるが、これはこの領域で有効ローレンツ数が大きくなる事と、この領域を中心としてゼーベック係数の正負のピークがある為、ピークの裾の部分の熱伝導率がペルチェ項により減少する事に由来する。このピーク構造の発達は、有効価電子数 116 近傍での熱伝導率の温度依存性に顕著に顕れ、高温で急峻に熱伝導率が増大する。

3.2.6.5 電子系の定積比熱

図 3.19 に無置換モデルの、図 3.20 に珪素置換モデルの電子系の定積比熱の計算結果を示す。両モデルで有効価電子数依存性、温度依存性とも類似している。絶対値に着目すると、図では気体定数 R で規格化しているが、有効価電子数 110 から 118 の領域で、900 K 以下では $0.1R$ 以下であり、古典的な格子の定積比熱 $3R$ と比較すると 3% 程度以下である。従って、電子系の定積比熱は格子の定積比熱と比較して十分に小さいと考えて良い事が確認出来た。

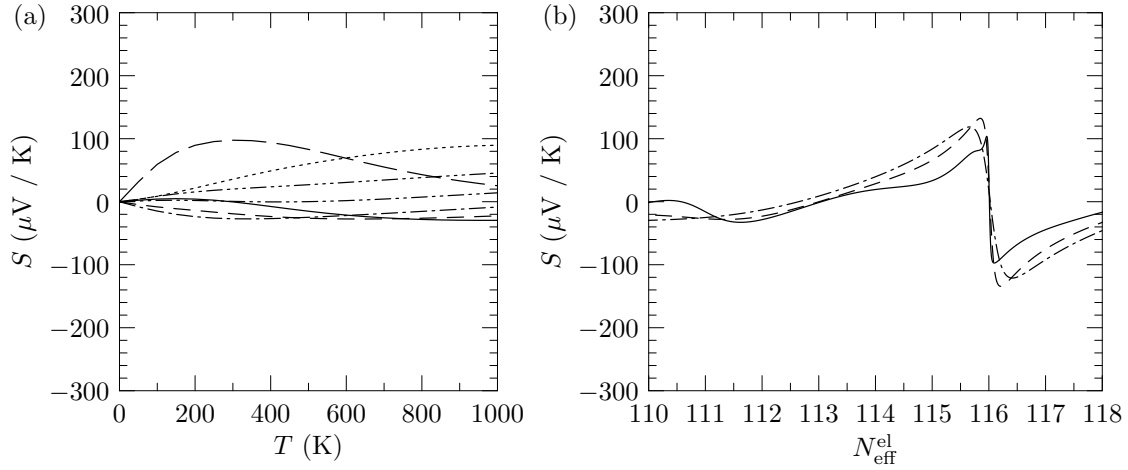


図 3.13 無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ のゼーベック係数 (S) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K で S が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

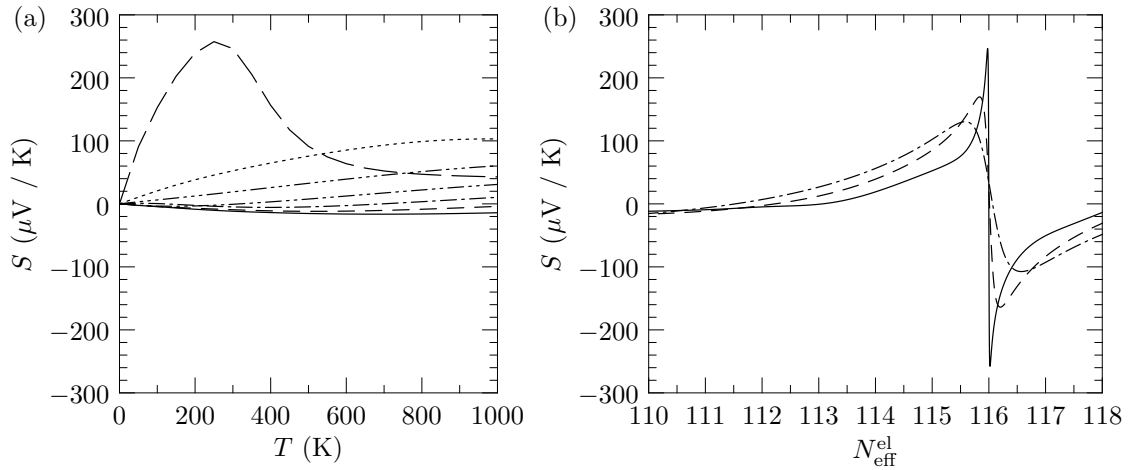


図 3.14 珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ のゼーベック係数 (S) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K で S が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

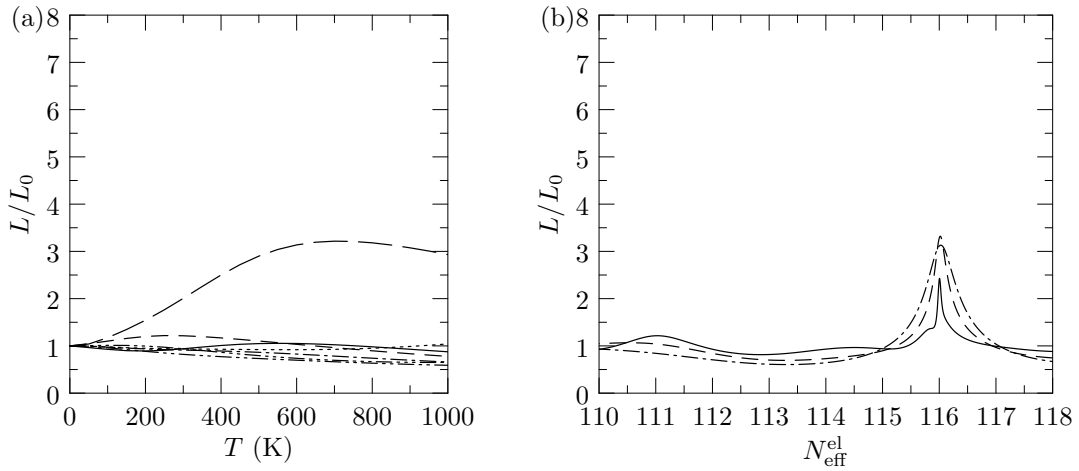


図 3.15 ヴィーデマン・フランツ則のローレンツ数 ($L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3 |e|^2$) で規格化した無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] の有効ローレンツ数 (L) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。ここで k_B はボルツマン定数、 $|e|$ は素電荷である。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

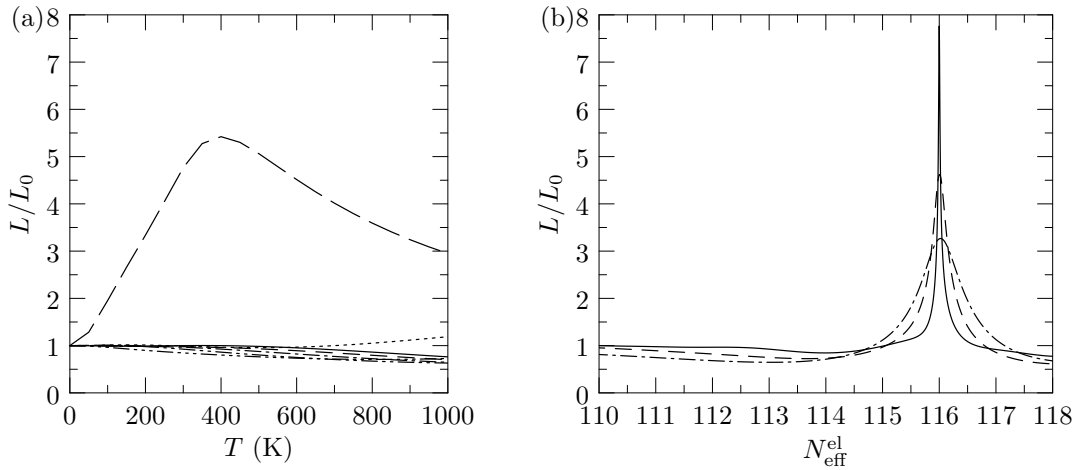


図 3.16 ヴィーデマン・フランツ則のローレンツ数 ($L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3 |e|^2$) で規格化した珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] の有効ローレンツ数 (L) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。ここで k_B はボルツマン定数、 $|e|$ は素電荷である。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーブ数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

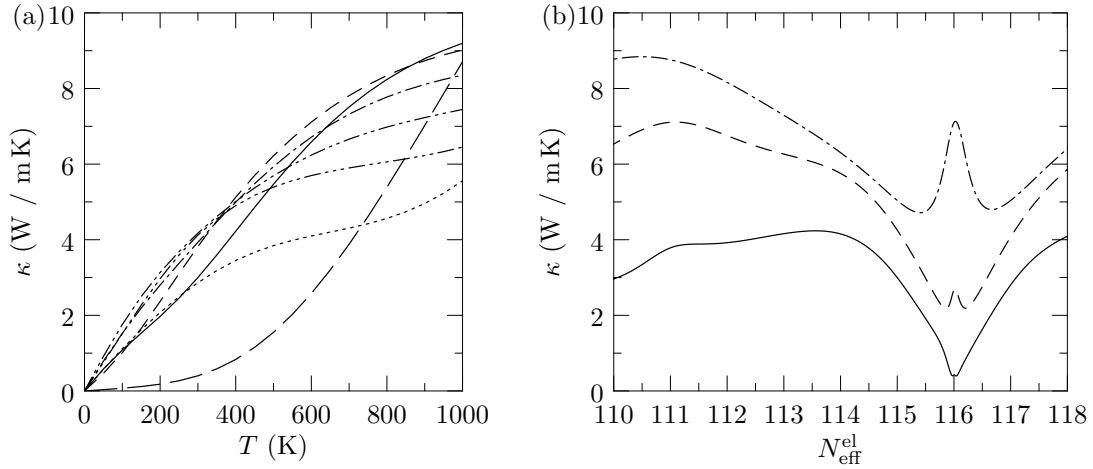


図 3.17 無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の熱伝導率 (κ) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。この計算では仮に有効緩和時間を 10 fs に、格子熱伝導率を 0 W/mK に設定している。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーピング数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

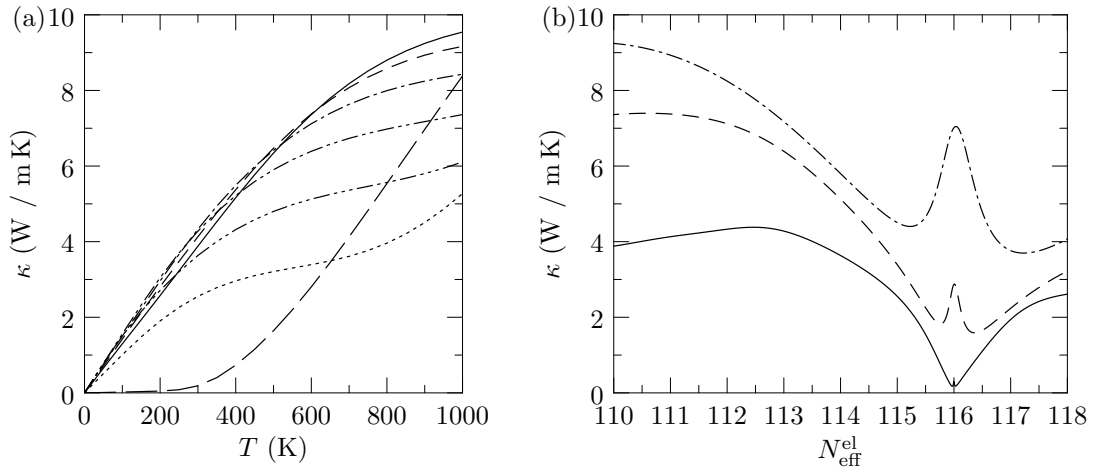


図 3.18 珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の熱伝導率 (κ) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。この計算では仮に有効緩和時間を 10 fs に、格子熱伝導率を 0 W/mK に設定している。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーピング数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

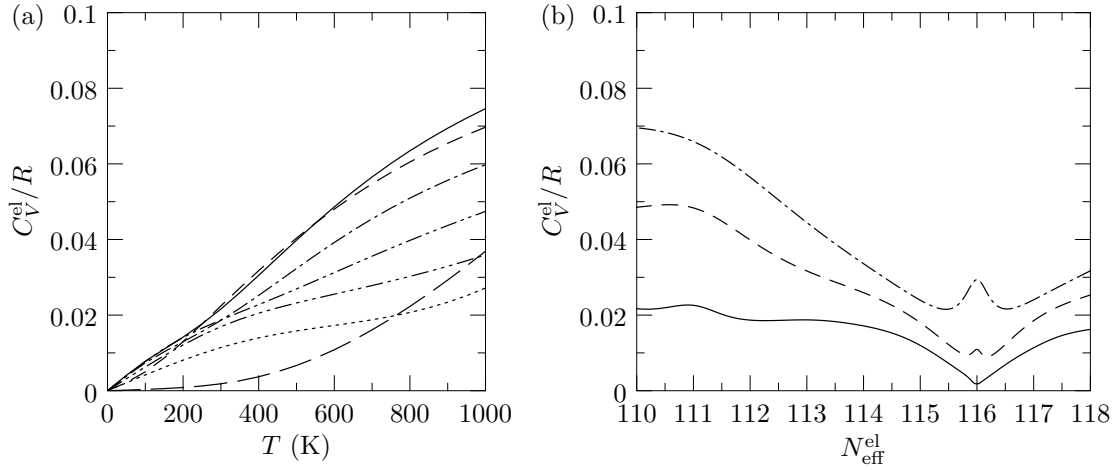


図 3.19 気体定数 R で規格化した無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の電子系の定積比熱 (C_V^{el}) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーピング数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

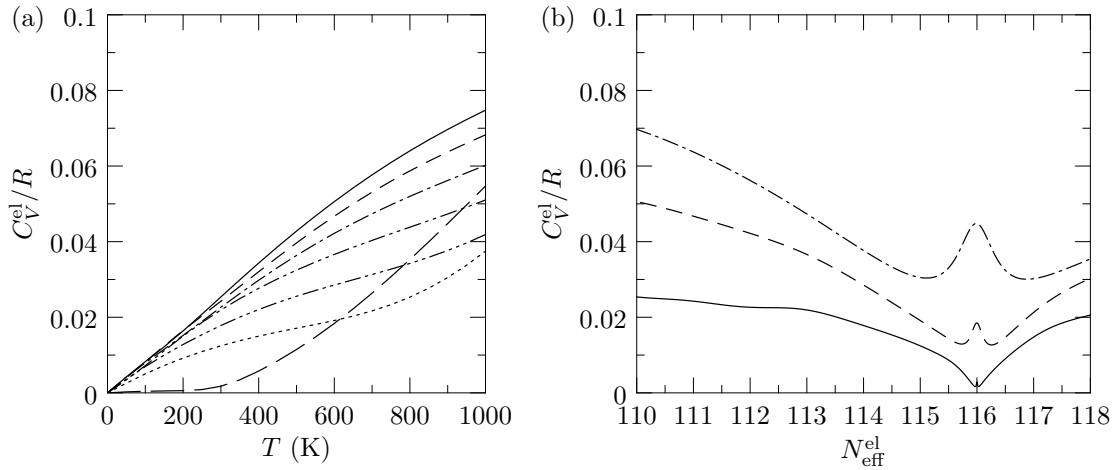


図 3.20 気体定数 R で規格化した珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ の電子系の定積比熱 (C_V^{el}) の (a) 温度 (T) 依存性、(b) 単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。図 (a) において、実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 110$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 111$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 112$ 、二点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113$ 、三点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114$ 、点線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 115$ 、長破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} \approx 116$ (300 K でゼーベック係数が最大となる電子ドーピング数) に、図 (b) において、実線は $T = 300$ K、破線は $T = 600$ K、一点鎖線は $T = 900$ K に対応する。 $N_{\text{eff}}^{\text{el}}$ は元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 d 軌道数] $\times 2$) を仮定して算出した。

3.2.7 実験結果と計算結果の比較と考察

3.2.7.1 格子定数、体積弾性率の実験値と計算値の比較

珪素置換した試料の方が無置換の試料よりも格子定数が小さい(表 3.3)という傾向は、第 2 章の第一原理計算の結果(表 2.16、および表 2.17)と一致する。計算値は局所スピン密度近似 [36] を用いて計算したもので、系統的に過小評価される傾向があり [64]、実験値との絶対値の比較は出来ない。そこで珪素のモル分率の変化 $\Delta x_{\text{Si}} = 0.01$ 当たりの格子定数の変化に着目すると、計算値ではおよそ -0.6 pm であるが、無置換の試料 3 と珪素を固溶させた試料 15 の場合には $-0.5(1)$ pm、試料 3 と珪素を固溶させた試料 16 の場合には $-0.5(1)$ pm であり、この傾向は定量的にも良く一致していると言える。

表 3.4 には真密度と音速から算出した体積弾性率の値、およびその因子毎の比を無置換試料と珪素を固溶させた試料、および計算に用いた無置換モデルと珪素置換モデルについて算出しまとめた。計算モデルの体積弾性率は実験値よりも最大で 13% 程度大きく、局所(スピン)密度近似では体積弾性率の値を概ね 15% 程度過大評価する [64] 傾向と一致する。計算では珪素置換モデルの体積弾性率が無置換モデルの体積弾性率より 5% 程度大きいのが、試料 3 と試料 15 の結果はその様な関係になっている。試料 6 については密度同様(3.2.5.1 節)、大小を比較出来るだけの精度が得られていない。計算に用いた構造モデルの密度は、無置換モデル $[\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ が 8.34 g/cm^3 、珪素置換モデル $[\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})]$ が 8.45 g/cm^3 であり、珪素置換モデルの方が 1% 程度大きいだけであり(表 3.4)、体積弾性率が 5% 程度大きいのは音速の違い(表 3.4)によるものと考えられる。一方、実験の試料 3 と試料 15 の場合は、試料 15 の密度が 7% 程高い(表 3.4)のに対し、音速はほとんど変わらない(表 3.4)ので、体積弾性率の違いは密度に由来すると言える。よって体積弾性率と珪素濃度との関係については実験と計算で一致しているとは言えない。より詳細に議論する為には、実験ではアルミニウム、銅、イリジウム比の異なる試料を系統的に作成し、珪素濃度以外の要因を詳しく調べる必要があり、計算では珪素を異なるサイトへ置換させたモデル、あるいは異なる組成のモデルについて系統的に調べる必要がある。

3.2.7.2 単位胞当たりの原子数、有効価電子数

表 3.5 に実験の試料、および計算モデルの単位胞当たりの各元素の原子数、有効価電子数をまとめた。計算のモデルはいずれも単位胞当たり 62 原子で、銅が 8 個、イリジウムが 15 個、残りがアルミニウムと珪素である。単位胞当たりの原子数は、試料 16 についてはあまり精度が良くないが、いずれも概ね計算のモデルと一致している。

イリジウムの個数に着目すると、試料 15、16 はおよそ 15 個で、計算モデルと良く対応が付く。一方試料 3 の単位胞当たりのイリジウム数は 15 個よりも有意に少なく、およそ 14 個という結果であった。単結晶構造解析で決定された Dshemuchadse 等 [49] の構造モデルでは、アルミニウムや銅については部分占有サイトがあるので、単位胞当たりの原子数が変化しても良いと考えられるが、イリジウムは全てのサイトが完全に占有されており、単位胞当たり 1 個も欠損するという事は考えにくい。しかしながら構造モデルのイリジウムのモル分率が 0.244 であるのに対し、彼女等の報告している EPMA による組成分析の結果ではイリジウムのモル分率が 0.226(2) である。EPMA の結果を基に単位胞当たりの原子数を 62 として単位胞当たりのイリジウム数に換算するとおよそ 14 個である。従って Al-Cu-Ir 系 C_2 相の構造モデルは、特に単位胞当たりのイリジウム数について再検討する余地があると考えられる。

試料 3 は、計算の無置換モデルと比較すると、銅とイリジウムが少なくてアルミニウムが多く、珪素を固

表 3.4 室温、大気圧下における C_2 相単相の試料 3、15、16 の、および 0 K、0 Pa における計算に用いた無置換モデル [$Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$)]、珪素置換モデル [$Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] の珪素のモル分率 (x_{Si})、体積弾性率 (B)、 B の比 [B_{rel} 、実験試料については試料 3 との比 ($B/B_{試料 3}$)、計算モデルについては無置換モデルとの比 ($B/B_{無置換モデル}$)]、密度の比 [ρ_{rel} 、実験試料については試料 3 との比 ($\rho/\rho_{試料 3}$)、計算モデルについては無置換モデルとの比 ($\rho/\rho_{無置換モデル}$)]、 $B = \rho A$ の因子 $A = v_{s,1}^2 - (4/3)v_{s,t}^2$ ($v_{s,1}$ は縦波の音速、 $v_{s,t}$ は横波の音速) の比 [A_{rel} 、実験試料については試料 3 との比 ($A/A_{試料 3}$)、計算モデルについては無置換モデルとの比 ($A/A_{無置換モデル}$)]。実験試料に対する値は表 3.3 の真密度と音速のデータを用いて算出、珪素のモル分率は表 3.2 のデータを再掲。計算モデルの B の値は表 2.16、表 2.17 のデータを再掲、 A 因子は B と密度から算出した。

試料番号	x_{Si}	B (GPa)	B_{rel}	ρ_{rel}	A_{rel}
3	—	154(3)	—	—	—
16	0.027(2)	154(7)	1.00(5)	1.01(6)	0.99(2)
15	0.040(2)	162(4)	1.05(3)	1.07(3)	0.98(2)
無置換モデル	—	165	—	—	—
珪素置換モデル	0.097	174	1.05	1.01	1.04

溶させていないものの無置換モデルよりも有効価電子数が多くなる結果となった。珪素を固溶させた試料 15、16 の有効価電子数は試料 3 と同程度かそれよりも少ない結果となった。しかしながら有効価電子数を分析組成、格子定数、真密度から算出する方法では、格子定数は相対的に高精度に決定できるが、分析組成、真密度の不確かさを低減する事が難しく、十分な精度が得られない。特に真密度測定では試料の粒界部等に酸化物相が形成している様な場合、測定結果は酸化物相との平均になってしまい、必ずしも目的とする相の密度を測定できていない(過小評価している)可能性がある。試料中にどの程度酸化物相が存在するのかは現状の実験結果からは明らかではないが、特に試料 16 は、一度作製した試料(試料 6)を再溶解した後、焼結してペレット状に仕上げた試料であり、他の試料と比較して酸化物が多く存在している可能性がある。

3.2.7.3 ゼーベック係数の実験値と計算値の比較

図 3.21 (a) にゼーベック係数の実験値と、いくつかの有効価電子数における無置換モデルの計算値を示した。3つの試料のゼーベック係数は、概ね有効価電子数 113.5、114.0 における計算値の間の値である。特に有効価電子数 113.8 における計算値は、試料 15、16 のゼーベック係数と温度依存性を含めて良く一致している。また図 3.21 (b) にゼーベック係数の実験値と、いくつかの有効価電子数における珪素置換モデルの計算値を示した。3つの試料のゼーベック係数は、概ね有効価電子数 113.2、113.8 における計算値の間の値である。特に有効価電子数 113.5 における計算値は、試料 3 のゼーベック係数と温度依存性を含めて良く一致している。いずれのモデルを用いた場合でも概ね有効価電子数は 114 程度と見積もられ、分析組成等から算出した値と比較すると、試料 16 の有効価電子数はわずかに少ないが、概ね一致している。元々珪素置換を行ったのは、半導体的なバンド構造を実現する事と、有効価電子数を増やして 116 に近づける事が目的であったが、有効価電子数を増加させる事に限れば、アルミニウム、銅、イリジウムの比を変える事でも実現出来る可能性がある。実際、試料 3 は珪素を含まないが、珪素を含む他の試料と同程度の有効価電子数が実現している。問題はアルミニウム、銅、イリジウム比によって有効価電子数を調整した場合、半導体的なバンド構造が実現出来るのかどうかであるが、興味深いのは、珪素を固溶させていない試料 3 のゼーベック係数が珪素置換モデルによって

表 3.5 C₂ 相単相試料、および計算に用いた無置換モデル [Al₃₉Cu₈Ir₁₅ (*Fm*3̄)]、珪素置換モデル [Al₃₃Si₆Cu₈Ir₁₅ (*Fm*3̄)] の基本単位胞当たりの原子数 [アルミニウム (N_{Al})、珪素 (N_{Si})、銅 (N_{Cu})、イリジウム (N_{Ir})、合計 (N_{atom})]、および基本単位胞当たりの有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$)。これらの値は表 3.2 の分析組成、表 3.3 の格子定数、真密度のデータを用い、元素当たりの有効価電子数としてアルミニウムに対し +3、珪素に対し +4、銅に対し +1、イリジウムに対し -1 ([真の価電子数] - [価電子 *d* 軌道数] × 2) を仮定して算出した。

試料番号	N_{Al}	N_{Si}	N_{Cu}	N_{Ir}	N_{atom}	$N_{\text{eff}}^{\text{el}}$
3	40.7(8)	—	7.2(2)	14.0(3)	62(1)	115(2)
16	37(1)	1.7(1)	7.1(2)	14.6(4)	60(2)	109(3)
15	36.9(7)	2.5(1)	8.6(2)	15.2(3)	63(1)	114(2)
無置換モデル	39	—	8	15	62	110
珪素置換モデル	33	6	8	15	62	116

良く表現されており、逆に珪素を固溶させた試料 15、16 のゼーベック係数が無置換モデルによって良く表現されている点である。これは一見矛盾している様に思えるが、ゼーベック係数の計算では、“珪素を固溶させた”という化学的な情報を陽に反映している訳ではなく、結果として得られるバンド構造の違いを反映しているだけであるので、必ずしも矛盾している訳ではない。単純には試料 3 のバンド構造が珪素置換モデルのバンド構造に、また逆に試料 15、16 のバンド構造が無置換モデルのバンド構造に類似しているという事を示唆している。試料 15、16 の単位胞当たりの珪素数は 3 つよりも少ないので (表 3.5)、単位胞当たりの珪素数が 6 の珪素置換モデルよりも無置換モデルに類似しているというのは自然な結果であると考えられる。試料 3 のバンド構造が無置換モデルと異なる原因としては、前述の単位胞当たりのイリジウム数の影響が考えられ、イリジウムが欠損した結果のバンド構造が、偶然珪素置換モデルのバンド構造に類似したものになったと推察される。この点についてより詳細に議論する為には、実験では単位胞当たりのイリジウム数の異なる試料を系統的に作製して、そのゼーベック係数を比較する事、計算ではイリジウム数を減らしたモデルについて系統的にバンド計算を行う事が必要である。

3.2.7.4 有効緩和時間、有効平均自由行程

ゼーベック係数の実験値を概ね再現できる有効価電子数を見積もる事が出来たので、さらに電気伝導率の比較を行う事で、有効緩和時間、有効平均自由行程を評価する。図 3.22 (a) に電気伝導率の実験値と、有効価電子数 113.8 の無置換モデルについていくつかの有効緩和時間を仮定して計算した結果を示した。3 つの試料の電気伝導率は、概ね有効緩和時間 4 fs、7 fs における計算値の間の値である。また図 3.22 (b) に電気伝導率の実験値と、有効価電子数 113.5 の珪素置換モデルについていくつかの有効緩和時間を仮定して計算した結果を示した。有効緩和時間の範囲は無置換モデルと比較した場合と同程度で、3 つの試料の電気伝導率は、概ね有効緩和時間 4 fs、7 fs における計算値の間の値である。図 3.23 には実験値と計算値が一致する様に決定した有効緩和時間の逆数の温度依存性を、また図 3.24 には対応する有効平均自由行程の温度依存性を示した。無置換モデルを仮定した場合と珪素置換モデルを仮定した場合とで大きな違いは無い。試料 3 の有効緩和時間の逆数は温度にほぼ比例して増大している。有効緩和時間の逆数が温度に比例して増大するのは単純には音響フォノン散乱の効果であると考えられるが、試料 15、16 において同様の傾向が見られていない点を考慮して検討する必要がある。有効平均自由行程は概ね 1 nm から 2 nm の間であり、格子間隔の程度であった。

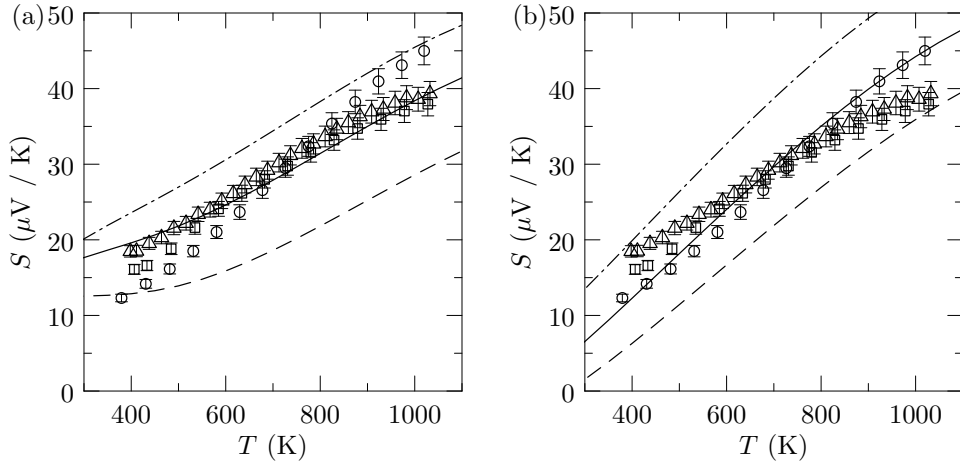


図 3.21 ゼーベック係数 (S) の実験値と (a) 無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)], および (b) 珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] の様々な有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) における計算値の比較。実験値は図 3.2 のデータを再掲。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。図 (a) において実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113.8$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113.5$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 114.0$ の計算値に、図 (b) において実線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113.5$ 、破線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113.2$ 、一点鎖線は $N_{\text{eff}}^{\text{el}} = 113.8$ の計算値に対応する。

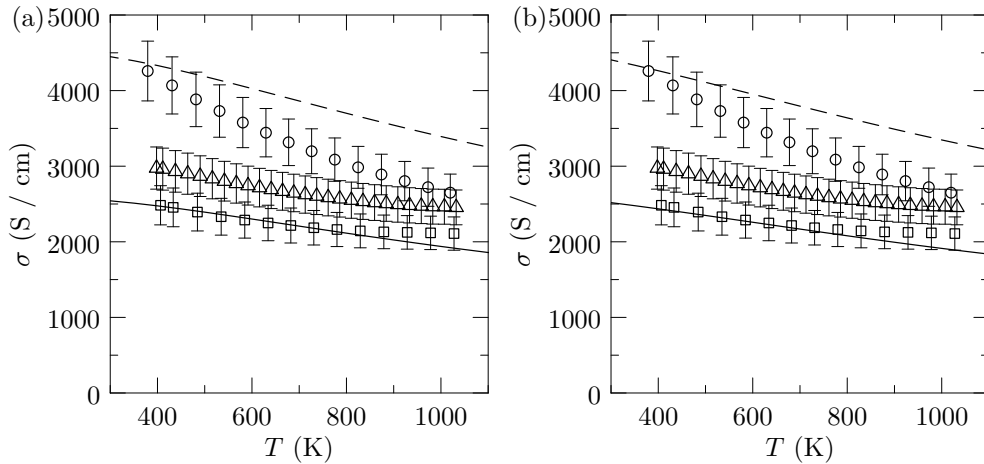


図 3.22 電気伝導率 (σ) の実験値と (a) 有効価電子数 113.8 の無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)], および (b) 有効価電子数 113.5 の珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$)] の様々な有効緩和時間 (τ) における計算値の比較。実験値は図 3.1 のデータを再掲。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に、実線は $\tau = 4$ fs、破線は $\tau = 7$ fs の計算値に対応する。

3.2.7.5 格子熱伝導率

表 3.6 に室温における格子熱伝導率、デ바이温度、最小格子熱伝導率の値をまとめた。ここでは電気伝導率の実験値を再現できる計算モデルの電子熱伝導率と熱伝導率のペルチェ項の和を使用して格子熱伝導率を算出したが、有効ローレンツ数がほとんどヴィーデマン・フランツ則の値に一致 (3.2.6.3 節) しているので、単純にヴィーデマン・フランツ則を仮定して算出しても同程度の値が得られる。格子熱伝導率の値は 2 W/mK 以

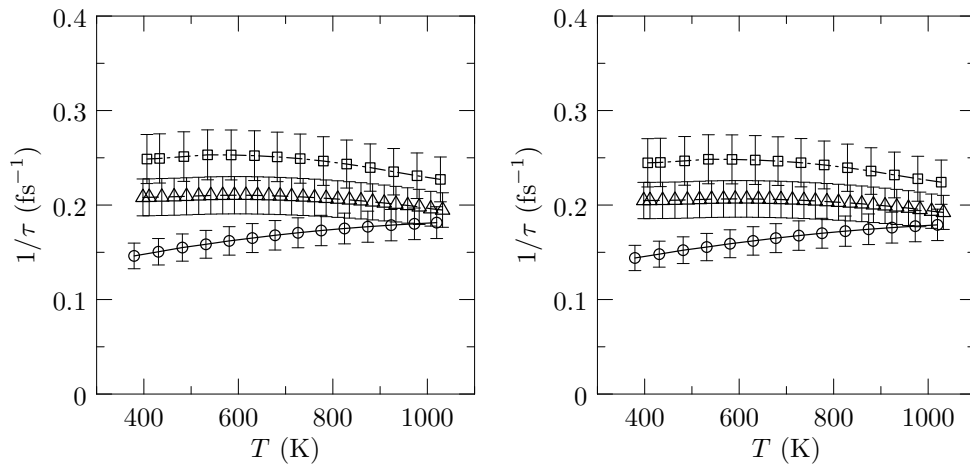


図 3.23 電気伝導率の実験値と (a) 有効価電子数 113.8 の無置換モデル $[Al_{39}Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ 、および (b) 有効価電子数 113.5 の珪素置換モデル $[Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ の計算値が一致する様に決めた有効緩和時間 (τ) の逆数。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。

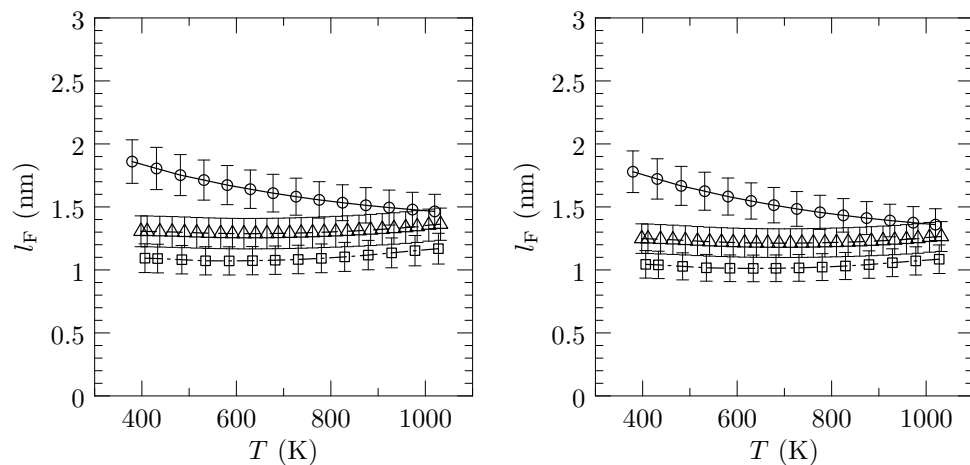


図 3.24 電気伝導率の実験値と (a) 有効価電子数 113.8 の無置換モデル $[Al_{39}Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ 、および (b) 有効価電子数 113.5 の珪素置換モデル $[Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ の計算値が一致する様に決めた有効平均自由行程 (l_F)。丸印は試料 3、三角印は試料 15、四角印は試料 16 に対応する。

下の小さな値である。Cahill 等 [71] のモデルで算出した最小格子熱伝導率と比較すると最大で 0.8 W/mK だけ大きな値である。最小格子熱伝導率は格子が乱れた状態を仮定しているため、この値が必ずしも格子熱伝導率の最低値の良い近似になっているとは限らない。実際、Takagiwa 等 [5] は Al-Ga-Pd-Mn 系正二十面体準結晶の一部の試料について、最小格子熱伝導率の半分以下の格子熱伝導率を報告している。ここではヴィーデマン・フランツ則が仮定されており、その妥当性について疑問が残されているが、その試料では全熱伝導率が最小格子熱伝導率よりも低い為、格子熱伝導率が最小格子熱伝導率よりも低くなり得る事は示されているものと考えられる。

表 3.6 室温、大気圧下における C₂ 相単相試料の格子熱伝導率 (κ^{lat})、縦波分枝のデバイ温度 (Θ_1)、横波分枝のデバイ温度 (Θ_t)、最小格子熱伝導率 ($\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}$)。格子熱伝導率は、実験の熱伝導率から、電気伝導率を再現する計算モデルの電子熱伝導率と熱伝導率のペルチェ項の和を引く事で算出した。デバイ温度と最小格子熱伝導率は表 3.2 の分析組成、および表 3.3 の真密度、音速のデータを用いて算出した。

試料番号	κ^{lat} (W/mK)	Θ_1 (K)	Θ_t (K)	$\kappa_{\text{min}}^{\text{lat}}$ (W/mK)
3	1.7(4)	686(14)	364(8)	0.95(3)
16	1.6(3)	680(35)	364(19)	0.94(7)
15	1.1(3)	688(17)	368(9)	0.97(3)

3.2.7.6 限界熱電性能指数

実験的に得た熱電特性の値と、計算モデルの熱電特性とを比較する事で、電子系の有効平均自由行程 (l_F) と、格子熱伝導率 (κ^{lat}) の現実的な値を見積もる事が出来た。これらの値を基に、半導体的な近似結晶の限界熱電性能指数の現実的な値の試算を行った。図 3.25 に 300 K における、図 3.26 に 600 K における、そして図 3.27 に 900 K における無次元性能指数の有効価電子数依存性を、 κ^{lat}/l_F 比として、 1.0×10^9 W/m² K、 0.5×10^9 W/m² K、 0.2×10^9 W/m² K、 0.0 W/m² K を仮定して計算した結果を示す。例えば $\kappa^{\text{lat}} = 1.0$ W/mK で、 $l_F = 1.0$ nm であれば、 $\kappa^{\text{lat}}/l_F = 1.0 \times 10^9$ W/m² K であるが、これは本研究で作製した試料で概ね実現出来ている値である。また試料 3 は室温で $l_F \approx 2.0$ nm 程度であるので、最小格子熱伝導率 ≈ 1.0 W/mK が達成出来れば、 $\kappa^{\text{lat}}/l_F = 0.5 \times 10^9$ W/m² K となる。さらに Takagiwa 等 [5] の報告例にある様に、最小格子熱伝導率の半分以下の格子熱伝導率を元素置換等で実現する事が出来れば、 $\kappa^{\text{lat}}/l_F = 0.2 \times 10^9$ W/m² K 程度となる。 $\kappa^{\text{lat}}/l_F = 0.0$ W/m² K は、格子熱伝導率を無視できる極限であり、フォノン間のウムクラップ散乱が支配的な状況では格子熱伝導率が温度に反比例して減少するので、高温域で実現出来る可能性がある。

無置換モデルと珪素置換モデルを比較すると、300 K、600 K では、珪素置換モデルの方が無次元性能指数が高いが、900 K では両者の差は顕著では無い。これはキャリアのエネルギー分布が広がり、エネルギーギャップ近傍の状態の寄与が相対的に小さくなる為であり、Sofa 等 [7] の提唱する最適なバンドギャップ値 (900 K でおよそ 0.5 eV) を満たしていない影響の顕れである。

次に珪素置換モデルの κ^{lat}/l_F の値に対する無次元性能指数の変化を見ると、300 K では κ^{lat}/l_F の値が小さくなるに従い、無次元性能指数は急激に増大するが、900 K では κ^{lat}/l_F の値が変わってもあまり無次元性能指数の値は変わらない。これは (3.61) を見れば明らかで、 κ^{lat}/l_F を含む項の分母に温度 (T) がある為、相対的にこの項の寄与が小さくなるからである。その為、一般に低温域で高い性能を持つ材料を見つける事が、高温域で高い性能を持つ材料を見つける事よりも相対的に難しい。

珪素置換モデルと同様なバンド構造を持つ半導体近似結晶が得られた場合、 κ^{lat}/l_F の値として比較的現実的な 0.5×10^9 W/m² K 程度の値が実現出来るとすれば、キャリア濃度を調整する事で、無次元性能指数の限界値は 300 K で 0.4 程度、600 K で 0.6 程度、900 K で 0.5 程度となり、さらに κ^{lat}/l_F を 0.2×10^9 W/m² K 程度まで低減する事が出来れば 300 K で 0.8 程度、600 K で 0.8 程度、900 K で 0.6 程度に性能が向上する。実際の性能は実現するバンド構造に依存する為これらの値はあくまで参考値であるが、半導体を実現する事が出来れば、実用化の目安である 1.0 に近い無次元性能指数を、特に高性能材料の実現が難しい室温付近におい

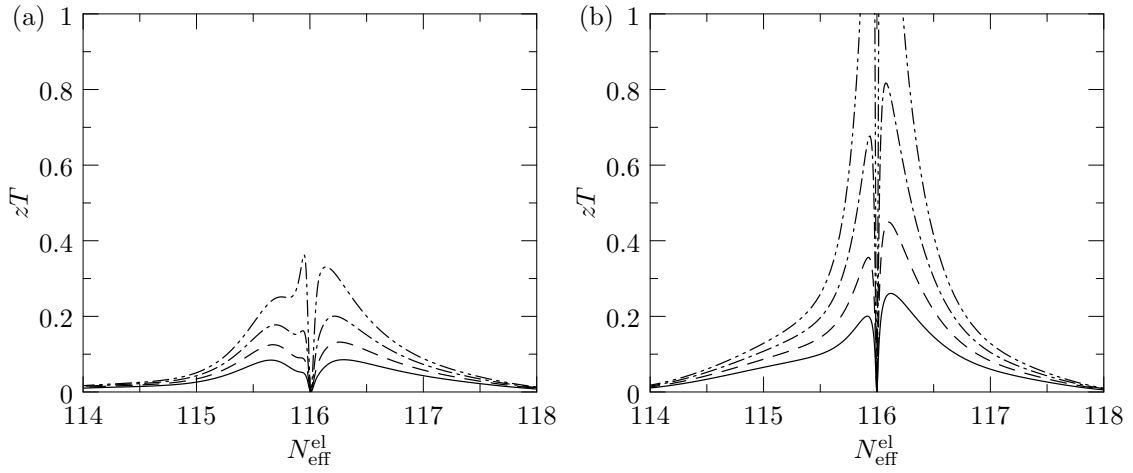


図 3.25 (a) 無置換モデル $[Al_{39}Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ 、および (b) 珪素置換モデル $[Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ の様々な κ^{lat}/l_F 比 (κ^{lat} は格子熱伝導率、 l_F は有効平均自由行程)、温度 $T = 300$ K における無次元性能指数 (zT)。実線は $\kappa^{lat}/l_F = 1.0 \times 10^9$ W/m² K、破線は $\kappa^{lat}/l_F = 0.5 \times 10^9$ W/m² K、一点鎖線は $\kappa^{lat}/l_F = 0.2 \times 10^9$ W/m² K、二点鎖線は $\kappa^{lat}/l_F = 0.0$ W/m² K に対応する。

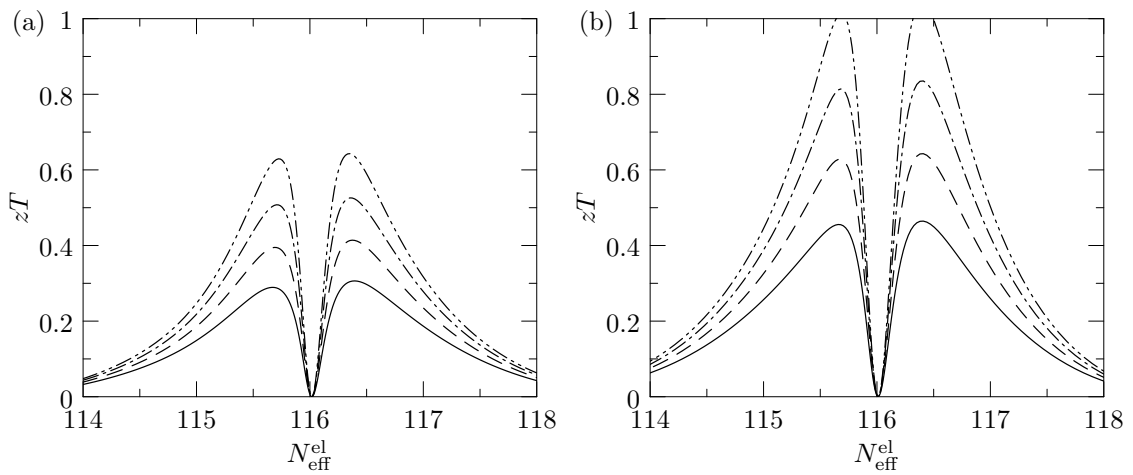


図 3.26 (a) 無置換モデル $[Al_{39}Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ 、および (b) 珪素置換モデル $[Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15} (Fm\bar{3})]$ の様々な κ^{lat}/l_F 比 (κ^{lat} は格子熱伝導率、 l_F は有効平均自由行程)、温度 $T = 600$ K における無次元性能指数 (zT) の有効価電子数 (N_{eff}^{el}) 依存性。実線は $\kappa^{lat}/l_F = 1.0 \times 10^9$ W/m² K、破線は $\kappa^{lat}/l_F = 0.5 \times 10^9$ W/m² K、一点鎖線は $\kappa^{lat}/l_F = 0.2 \times 10^9$ W/m² K、二点鎖線は $\kappa^{lat}/l_F = 0.0$ W/m² K に対応する。

でも実現出来る可能性があると考えられる。

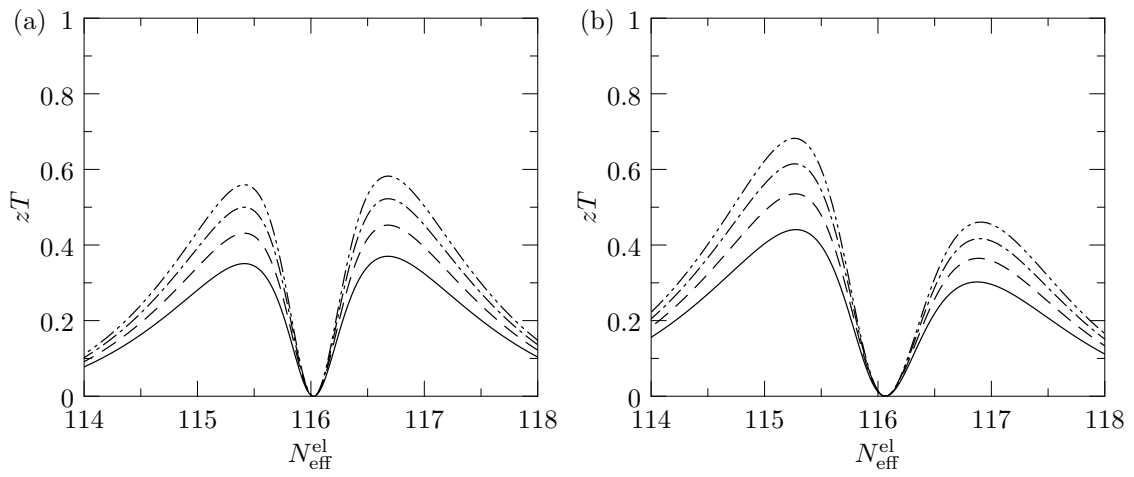


図 3.27 (a) 無置換モデル [$\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})$], および (b) 珪素置換モデル [$\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15} (Fm\bar{3})$] の様々な $\kappa^{\text{lat}}/l_{\text{F}}$ 比 (κ^{lat} は格子熱伝導率、 l_{F} は有効平均自由行程)、温度 $T = 900 \text{ K}$ における無次元性能指数 (zT) の計算値の有効価電子数 ($N_{\text{eff}}^{\text{el}}$) 依存性。実線は $\kappa^{\text{lat}}/l_{\text{F}} = 1.0 \times 10^9 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ 、破線は $\kappa^{\text{lat}}/l_{\text{F}} = 0.5 \times 10^9 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ 、一点鎖線は $\kappa^{\text{lat}}/l_{\text{F}} = 0.2 \times 10^9 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ 、二点鎖線は $\kappa^{\text{lat}}/l_{\text{F}} = 0.0 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ に対応する。

3.3 小括

第2章において見出した“Al-Cu-Ir系C₂相の一部のアルミニウムを珪素に置換する事で半導体が得られる可能性”を検証する為、実験的に珪素置換を試みた。またC₂相単相試料の熱電特性を実験的に評価し、計算値との比較を行った。

3.1節では常圧、1173 Kの条件下でAl-Si-Cu-Ir系のAl-Cu-Ir系C₂相近傍の組成域で状態図を調べた。目的とする珪素濃度はモル分率で0.10であったが、Al-Cu-Ir系C₂相への珪素の固溶限はモル分率で0.04程度である事が明らかとなった。固溶限を超えた場合、主としてAl-Si-Ir系の第2相が生成するが、Al-Si-Ir系では化合物の報告例がなく、第2相の相同定は出来ていない。目的とする珪素濃度は実現出来なかったが、C₂相単相の焼結体試料として組成式Al_{0.66}Cu_{0.12}Ir_{0.23}(試料3)、Al_{0.61}Si_{0.03}Cu_{0.12}Ir_{0.24}(試料16)、Al_{0.58}Si_{0.04}Cu_{0.14}Ir_{0.24}(試料15)の計3つの試料を作製出来た。

3.2節ではC₂相単相の焼結体試料の熱電特性を実験的に評価し、第一原理バンド計算で得たバンド構造(無置換モデルの半金属的なバンド構造、および珪素置換モデルの半導体的なバンド構造)を用いて計算した結果と比較し検討した。計算の結果では有効価電子数116近傍で、半金属的なバンド構造の無置換モデルでは最大140 μV/K程度、半導体的なバンド構造の珪素置換モデルでは最大250 μV/K程度のゼーベック係数が得られる可能性を見出した。実験の結果は室温付近の10 μV/K程度から1000 K付近の40 μV/K程度まで温度の上昇とともに単調に増加する金属的な特性であった。計算結果と比較した結果、ゼーベック係数の実験値はいずれの試料も有効価電子数が114程度であるとすれば良く説明出来る事が分かった。従って半導体の実現出来ない場合でも、有効価電子数をさらに増やす事が出来ればゼーベック係数を増大出来る可能性がある。また珪素を含まない試料3(組成式Al_{0.66}Cu_{0.12}Ir_{0.23})の有効価電子数が珪素を含む試料と同程度であった事から分かる様に、有効価電子数はアルミニウム、銅、イリジウム比の調整によっても制御出来る。問題はアルミニウム、銅、イリジウム比によって有効価電子数を調整した結果半導体的なバンド構造が得られるのかどうかであるが、試料3のゼーベック係数の温度依存性が半金属的なバンド構造の無置換モデルよりもむしろ半導体的なバンド構造の珪素置換モデルを用いて計算した結果と良く対応している事から、アルミニウム、銅、イリジウム比の調整によっても半導体の実現出来る可能性が残されていると考えられる。また電気伝導率と熱伝導率の実験値と計算値を比較する事で、計算において未知パラメータである電子の有効平均自由行程と、格子熱伝導率の値を見積もった。有効平均自由行程は1 nmから2 nmと見積もられたが、これは格子定数程度の大きさである。室温における格子熱伝導率は2 W/m K以下の比較的低い値であった。最後に有効平均自由行程と格子熱伝導率の値を参考に、珪素置換モデルと同様な半導体的なバンド構造が実現した場合の、現実的な熱電性能指数の限界値を見積もった。結果として、高性能材料の実現が難しい室温付近においても現実的なパラメータの範囲で実用化の目安である $zT = 1$ に近い性能が得られる可能性がある事が分かった。

第 4 章

A1 基近似結晶におけるバンドギャップ形成機構の解析の為の基礎的なモデルの構築

本研究ではまず 1/0 近似結晶に分類される C_2 相に対して系統的にバンド計算を行い、半導体候補材料を探索、結果として半導体となるモデル [$Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル] を見出した (第 2 章)。しかしながら実験的な検証を行った結果、想定した近似結晶は実現出来ない事が明らかとなった (第 3 章)。今後新たな半導体近似結晶の候補を探索しなければならないが、これまでの様な手探りの方法では効率が悪い。探索を効率的に進める為には、近似結晶においてバンドギャップが形成する機構を理解する必要があるが、特に将来 C_2 相以外の異なる型の近似結晶、あるいは準結晶についても検討出来る様に、共通の構造単位であるクラスターと関連付けてその機構を説明出来る事が望ましい。従ってバンドギャップの形成機構を明らかにするという問題は、価電子帯と、伝導帯の低エネルギー部分を形成するクラスターに帰属可能な軌道を明らかにし、それらがエネルギー的に十分に分離する条件を明らかにする問題に帰着される。

第 2 章において、バンドギャップを有する C_2 相のモデルの、ほとんどのものに対して適用可能な (スピン当たりの) 価電子バンド数に関する規則 ($58+5 \times [\text{遷移金属数}]$) を提示した。この様な規則が成り立つのは共通の価電子帯形成機構が存在する為であると考えた。著者等 [1] はこの規則の起源を明らかにする為に、 $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを例としてそのバンド構造を解析した。結果として価電子帯の形成をクラスターと関連付けて説明可能なモデル (これを本論文ではクラスターモデルと呼ぶ事とする) を見出し、また (スピン当たりの) 価電子バンド数に関する規則の内、58 の部分をさらに $4 \times [\text{クラスター数}] - [\text{クラスター間の強い共有結合数}]$ と分解、一般化出来る事を明らかにした。本論文ではこの規則を簡潔に $5t + 4c - b$ 則と呼ぶ事にする。ここで t 、 c 、 b はそれぞれ基本単位胞当たりの遷移金属数、クラスター数、クラスター間の強い共有結合数である。解析対象とした C_2 相の場合 $t = 23$ 、 $c = 16$ 、 $b = 6$ であり、(スピン当たりの) 価電子バンド数は $5 \times 23 + 4 \times 16 - 6 = 173$ と評価される。また $5t + 4c - b$ 則は C_2 相以外の 13 族元素・遷移金属間化合物、具体例として CsCl 型 AlIr、TiSi₂ 型 RuAl₂ [78]、CoGa₃ 型 RuGa₃ [79] にも適用出来る可能性がある事を提案した [1]。まず解析対象とした $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデル以外の化合物に $5t + 4c - b$ 則を適用する為には、クラスター数 (c) とクラスター間の共有結合数 (b) を知る必要があるが、その手掛かりとして次の 2 つの仮説を考えた。

- 遷移金属はクラスターの中心に位置する場合が多い。
- 0.3 nm 程度の近距離でクラスターが隣接する時、クラスター対当たり一つの強い共有結合を形成する。

これらの仮説に基づいて例示した化合物の (スピン当たりの) 価電子バンド数を評価すると、AlIr の場合は

$t = 1, c = 1, b = 3$ であり、(スピン当たりの) 価電子バンド数は $5 \times 1 + 4 \times 1 - 3 = 6$ 、 RuAl_2 の場合は $t = 2, c = 2, b = 4$ であり、(スピン当たりの) 価電子バンド数は $5 \times 2 + 4 \times 2 - 4 = 14$ 、 RuGa_3 の場合は $t = 4, c = 4, b = 2$ であり、(スピン当たりの) 価電子バンド数は $5 \times 4 + 4 \times 4 - 2 = 34$ となる。 AlIr はフェルミエネルギー (12 電子占有位置) 近傍に深い擬ギャップ (状態密度の落ち込み) があり、この擬ギャップよりも低エネルギーのバンドを価電子バンドとすればその数は (スピン当たり) 6 であり、適切に評価出来ていると考えられる。 RuAl_2 は (スピン当たりの) 価電子バンド数 14 の狭ギャップ半導体 [80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] であるので適切に評価出来ている。 RuGa_3 は (スピン当たりの) 価電子バンド数 34 の狭ギャップ半導体 [79] であるので、この場合も適切に評価出来ている。これら 3 つの化合物は 13 族元素・遷移金属間化合物における、半導体ではないがフェルミエネルギー近傍に擬ギャップを持つ化合物と、半導体である化合物の典型例になっている。これらの化合物における価電子帯の形成を C_2 相と同一の機構で説明出来るとすれば、近似結晶や準結晶を含む 13 族元素・遷移金属間化合物におけるバンドギャップの形成機構を明らかにする為の良いモデルとなり得る。現状のモデルは基本的に価電子帯に対するものであり、バンドギャップの形成機構を議論する為には伝導帯の低エネルギー部分を含む様にモデルを拡張する必要がある。拡張の方法は今後試行錯誤していかなければならないが、その為の例題としても有効である。

以上を踏まえ、本章では次の二つの課題を扱う事とする。

1. CsCl 型 AlIr 、 TiSi_2 型 RuAl_2 、 CoGa_3 型 RuGa_3 における価電子帯の形成を C_2 相と同一の機構で説明可能であるという仮説の検証。
2. 伝導帯の低エネルギー部分を十分に表現出来るモデルへと拡張する為の方法の検討。

本章の構成は以下の通りである。4.1 節では本章を通じて用いる解析法について説明する。4.2 節では文献 [1] で提案した C_2 相に対する価電子帯形成のモデルを概説する。4.3 節は上述の課題 1 に対応し、CsCl 型 AlIr 、 TiSi_2 型 RuAl_2 、 CoGa_3 型 RuGa_3 のそれぞれのバンド構造を解析した結果を論ずる。4.4 節は上述の課題 2 に対応し、CsCl 型 AlIr を例題として伝導帯の低エネルギー部分を含む様にモデルの拡張を試みた結果を論ずる。最後に 4.6 節に本章の結果、結論をまとめる。

4.1 解析法

4.1.1 解析の手順

まず着目するバンドを再現出来る様にワニエ関数を構築する。ワニエ関数の構築には最局在ワニエ関数の方法 [58, 59, 88] を用いた。次に構築したワニエ関数をその中心位置によって分類する。ここまでの段階でワニエ関数の構築条件を模索し、最終的に主にクラスターに帰属可能なワニエ関数によって価電子帯を完全に再現出来る様にする。ワニエ関数をクラスター毎に分類した後、同一のクラスターに属するワニエ関数間の部分ハミルトニアン (オンサイトハミルトニアン) を対角化、およびクラスター中心位置の点群に基づき対称化する事で、クラスターに対する良い基底関数を得る。これらの基底関数はクラスターの軌道と呼ぶ事とする。個々のクラスターの軌道の対称性、軌道エネルギー、部分軌道角運動量成分、部分状態密度を調べる。これらの結果を基に、価電子帯の形成機構を考察する。

4.1.2 ワニエ関数の構築法

本研究ではワニエ関数の構築法として最局在ワニエ関数の方法 [58, 59, 88] を用いた。最局在ワニエ関数は“一般化”ワニエ関数の一種であり、“一般化”ブロッホ関数、あるいは“一般化”バンドと呼ぶべきものに対応付けられる。そこで“一般化”バンドと“通常の”バンドの関係を示した後で最局在ワニエ関数の構築法を概説する。

本節では実際の計算で用いる表式に合わせて有限周期の周期的境界条件を課した系での定式を示す。格子の基本並進ベクトル \mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$ のそれぞれの方向に N_i , $i = 1, 2, 3$ の周期で周期的境界条件を課すとすれば、対応する逆格子の基本並進ベクトル \mathbf{b}_i , $i = 1, 2, 3$ を用いて、可能な波数ベクトルの集合は $\{\mathbf{k} = (i_1 \mathbf{b}_1/N_1, i_2 \mathbf{b}_2/N_2, i_3 \mathbf{b}_3/N_3) \mid i_1 = 0, \dots, N_1 - 1, i_2 = 0, \dots, N_2 - 1, i_3 = 0, \dots, N_3 - 1\}$ と表される。これを波数ベクトルのサンプル点とする。全ての波数ベクトルに渡る総和は $\sum_{\{\mathbf{k}\}} \dots$ の様に表す。その他の集合の元に渡る総和も同様。サンプル点数は $N = N_1 N_2 N_3$ である。周期的境界条件を課した単位、すなわち並進ベクトル $N_i \mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, 3$ を基本並進ベクトルとする格子を超格子と呼ぶ事とする。便宜的にブロッホ関数は基本単位胞 (体積 V) 当たりで規格化するのに対し、ワニエ関数は全空間の有限近似である超格子 (体積 NV) 当たりで規格化するので、この違いを正確に扱う為に次の様な表記の約束をする。基本単位胞に渡る体積分は $\int_V \dots d^3 \mathbf{r}$ と表し、超格子に渡る体積分は $\int_{NV} \dots d^3 \mathbf{r}$ と表す。ブラケットを用いた記法では、右下の添え字で積分範囲を指定する。すなわち、

$$\langle \alpha | \dots | \beta \rangle_V \equiv \int_V \alpha^*(\mathbf{r}) \dots \beta(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (4.1)$$

等とする。

4.1.2.1 一般化バンド

“通常の”バンドとはバンド指標 (例えば n) に対応付けられる、ハミルトニアン固有状態であるブロッホ関数

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

等の集合 ($\{\psi_{n,\mathbf{k}}\}$ 等) であるとする。ここで $u_{n,\mathbf{k}}$ 等は格子の周期を持つ関数である。最局在ワニエ関数の方法では、波数ベクトル \mathbf{k} に依存するユニタリ行列 $U_{\mathbf{k}}$ を導入し、次のゲージ変換と呼ばれる変換

$$\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{n'} (U_{\mathbf{k}})_{n'n} u_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n'} (U_{\mathbf{k}})_{n'n} \psi_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

を考える [58]。変換されたバンド ($\{\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\}$ 等) を“一般化”バンド、対応するブロッホ関数を“一般化”ブロッホ関数と呼ぶ事にする。これに対して元々のバンド ($\{\psi_{n,\mathbf{k}}\}$ 等) と対応するブロッホ関数は“固有”バンド、“固有”ブロッホ関数と呼ぶ事にする。ユニタリ行列が恒等変換行列の場合、一般化バンドは元々の固有バンドに一致するので、一般化バンドというのは“通常の”バンドの概念を拡張したものである事が分かる。ブロッホ関数の規格直交性はゲージ変換に対して不変であり、

$$\langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{\psi}_{n',\mathbf{k}'} \rangle_V = \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (4.4)$$

が成り立つ。一方ハミルトニアンの行列要素は、固有ブロッホ関数に対しては

$$\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H} | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle_V = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (4.5)$$

と、バンド指標 (n, n')、波数ベクトル (\mathbf{k}, \mathbf{k}') のいずれに関しても対角であるが、一般化ブロッホ関数に対しては

$$\langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{n',\mathbf{k}'} \rangle_V = \sum_{n''} (U_{\mathbf{k}})_{n''n}^* (U_{\mathbf{k}'})_{n'n''} \varepsilon_{n'',\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (4.6)$$

となり、一般にバンド指標に関して対角では無い。

4.1.2.2 最局在ワニエ関数

バンド指標 n の一般化バンドに対応する“一般化”ワニエ関数は

$$\tilde{w}_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

と定義される関数であり [88]、 n と単位胞を表す格子ベクトル \mathbf{R} によって指定される (“通常の” ワニエ関数は固有バンドを用いた場合に相当する)。逆に一般化ブロッホ関数は一般化ワニエ関数の線形結合として

$$\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{R}\}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tilde{w}_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

と表される。異なる単位胞に属する一般化ワニエ関数間には

$$w_{n,\mathbf{R}+\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) = w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \quad (4.9)$$

の関係があるので、一つの単位胞の一般化ワニエ関数について関数形が求めれば、他の単位胞の一般化ワニエ関数は並進操作によって生成できる。^{*1} またこの定義で定められる一般化ワニエ関数は

$$\langle w_{n,\mathbf{R}} | w_{n',\mathbf{R}'} \rangle_{NV} = \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \quad (4.10)$$

の規格直交性を満たす。ここで \mathbf{R} に関する直交性には注意が必要である。ここでは有限周期の周期的境界条件下で議論を進めているので、ワニエ関数も超格子の周期を持つ周期関数になっている。その為この定義通りに内積を計算すると例えば $\langle w_{n,\mathbf{R}} | w_{n,\mathbf{R}+N_1\mathbf{a}_1} \rangle_{NV} = 1$ の様になる。この問題については付録 F で解説しているが、直交性が満たされる様にワニエ関数の長距離成分を切り取る操作が行われる。

一般化ワニエ関数は (4.3), (4.7) によりユニタリ行列 $\{U_{\mathbf{k}}\}$ の行列要素が具体的に決まれば一意に決まる。便宜的に $\{U_{\mathbf{k}}\}$ の行列要素を定める事を“ゲージを定める”と表現する事にする。Marzari 等 [58] は一般化ワニエ関数の空間的な局在性を基準にゲージを定める方法を考案した。この方法で構築した一般化ワニエ関数は最局在ワニエ関数 (Maximally-localized Wannier functions) と呼ばれている [58]。まず一般化ワニエ関数の広がりを表す汎関数を、位置演算子の分散として

$$\Omega[w_{n,\mathbf{R}}] \equiv \langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV} - \langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV} \cdot \langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV} \quad (4.11)$$

^{*1} “バンド”とは \mathbf{k} と \mathbf{r} で指定される [例えば $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 等と表現できる様な] 六次元空間のスカラー場であると考えられる事も出来るが、 \mathbf{r} のみで指定される三次元空間のスカラー場であるワニエ関数 $[w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ 等] には、この六次元の情報が全て含まれている事になる。なぜなら異なる単位胞に属するワニエ関数は (4.9) により次々と生成する事が出来、バンドに属する全てのブロッホ関数は (4.8) によりそれらのワニエ関数の線形結合として表す事が出来るからである。従ってワニエ関数とは“バンド”の顔の様なものであると言える。

と定義する [58]。計算に必要な行列要素は有限差分近似で

$$\langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV} \sim \frac{1}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{\{\mathbf{p}\}} w_{\mathbf{p}} \{1 - |(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn}|^2 + [\text{Im} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn}]^2\} \quad (4.12)$$

$$\sim \frac{1}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{\{\mathbf{p}\}} w_{\mathbf{p}} \{-2\text{Re} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn} + [\text{Im} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn}]^2\}, \quad (4.13)$$

$$\langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV} \sim -\frac{1}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{\{\mathbf{p}\}} w_{\mathbf{p}} \mathbf{p} \text{Im} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn} \quad (4.14)$$

という表式が導出されている [58]。 (4.14) の $\hat{\mathbf{r}}$ の期待値 ($\langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV}$ 等) はワニエ中心 (Wannier center) と呼ばれる [58]。ここで $\{\mathbf{p}\}$ は、 \mathbf{k} と隣接する波数ベクトル ($\mathbf{k} + \mathbf{p}$) との間の距離ベクトルの集合で、通常

$$\sum_{\{\mathbf{p}\}} w_{\mathbf{p}} p_{\alpha} p_{\beta} = \delta_{\alpha,\beta}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad \beta = 1, 2, 3 \quad (4.15)$$

が成立し得る最小の組み合わせが用いられる [58]。^{*2} $w_{\mathbf{p}}$ は \mathbf{p} に対応する重み係数であり、(4.15) が成り立つ様に選ぶ [58]。^{*3} $(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn}$ 等は隣接する波数ベクトルの一般化プロットホ関数間の重なり積分で、より一般にバンド間要素を含めて

$$(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn'} \equiv \langle \tilde{u}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{u}_{n',\mathbf{k}+\mathbf{p}} \rangle_V = \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} | \tilde{\psi}_{n',\mathbf{k}+\mathbf{p}} \rangle_V \quad (4.16)$$

と定義されている [58]。 $\text{Im} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn}$ の部分は対数関数が多価関数である為に一意に定まらないが、これは一般化ワニエ関数が超格子の周期を持つ周期関数になっている事に対応する。ここでは $-\pi < \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k},\mathbf{p})} \leq \pi$ となる様に選ぶ事とする。^{*4} $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$ の期待値 ($\langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle_{NV}$ 等) に対しては (4.12) と (4.13) の 2 種類の近似式が与えられているが、本研究では近似精度の観点から (4.13) を採用した。最後に $J \times J$ のユニタリ行列 $\{U_{\mathbf{k}}\}$ を用いた J 本の“通常の”バンドから J 本の一般化バンドへのゲージ変換

$$\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^J (U_{\mathbf{k}})_{n'n} \psi_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad n = 1, \dots, J \quad (4.17)$$

を考える [58]。ここでバンド指標は最低エネルギーのバンドを 1 として順番に番号が付けられたものではなく、一般化ワニエ関数の構築に使用するバンドの中で改めて 1 から番号を付け直したものであるとする。この時、最局在ワニエ関数を構築する問題は

$$\min_{\{U_{\mathbf{k}}\}} \left(\frac{1}{J} \sum_{n=1}^J \Omega[w_{n,\mathbf{0}}] \right) \quad (4.18)$$

と定式化出来る。^{*5} ここで $\Omega[w_{n,\mathbf{R}}] = \Omega[w_{n,\mathbf{0}}], \forall \mathbf{R}$ なので、 \mathbf{R} に関する総和 (あるいは平均化) は明示的に行う必要は無い。ここまでの定式で最終的な一般化ワニエ関数を決定する本質的な条件は、「どのバンドを一般

^{*2} 参考文献 [58] では \mathbf{b} が使われている。本論文では \mathbf{b} は逆格子の基本並進ベクトルとして既に使われている為、 \mathbf{p} を使用した。

^{*3} 具体的な構成法は Mostofi 等の文献 [89] に詳述されている。

^{*4} 本研究では GFORTRAN の組み込み手続きである \log 関数で実装しており仕様上 $-\pi$ が出力され得る。しかしながらこれは大きな問題ではなく、そもそも $\text{Im} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn} \approx \pm\pi$ となるような条件下では、値の不連続性により計算が破綻すると思われる。この様な悪条件は一般化ワニエ関数をなるべく原点に近い単位胞で作成する事で回避できる [例えば全ての \mathbf{k}, \mathbf{p} について $\text{Im} \ln(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn} = 0$ となる時、ワニエ中心は原点に位置する] が、汎用性の観点からは悪条件の回避を使用者に委ねる様な実装は望ましくない。より適切な実装を検討する余地がある。

^{*5} 参考文献 [58] では $1/J$ の因子が無いが、最小化問題の目的関数としては等価である。この因子は、構築する一般化ワニエ関数の個数に依らず目的関数の値を同程度の大きさにする為に付け加えた。

化ワニエ関数の構築に用いるか」だけである。一般化ワニエ関数の構築に用いるバンドを指定するパラメータをバンド窓と呼ぶ事にする。

4.1.2.3 もつれた (entangled) バンドからの最適な部分空間の抽出 (disentanglement)

前節までに J 本のバンドから単位胞当たり J 個の一般化ワニエ関数を構築する方法をまとめた。実際の問題では興味のあるエネルギー領域のバンドが他の興味のないバンドと完全に分離しておらず、 J 本のバンドをうまく指定できない場合がある。例えば fcc Cu の占有エネルギー領域のバンドは $3d$ 軌道に由来する 5 本のバンドと自由電子的なバンドがもつれた構造になっているが、そこからうまく $3d$ 軌道由来の一般化ワニエ関数だけを構築したいという問題がある [59]。Souza 等 [59] は disentanglement と呼ばれる手法を導入し、この問題に対する一つの解決策を与えた。

まず (4.17) で考えたゲージ変換を拡張し、

$$\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^{J_{\mathbf{k}}} (V_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}})_{n'n} \psi_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad n = 1, \dots, J \quad (4.19)$$

の変換を考える。 $J_{\mathbf{k}}$ は部分空間の抽出に用いるバンド数で、一般に波数ベクトル \mathbf{k} に依存しても良い。ただし $J \leq J_{\mathbf{k}}, \forall \mathbf{k}$ でなければならない。また $V_{\mathbf{k}}$ は $J_{\mathbf{k}} \times J_{\mathbf{k}}$ のユニタリ行列、 $P_{\mathbf{k}}$ は $J_{\mathbf{k}} \times J$ の単位行列*6 である。行列 $\{U_{\mathbf{k}}\}$ による変換に先だって $\{V_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}\}$ による部分空間の抽出が行われる。抽出する部分空間を選択する基準として汎関数

$$\Omega_{\text{I}}[\{w_{n,\mathbf{R}}\}] = \frac{1}{JN} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{\{\mathbf{p}\}} w_{\mathbf{p}} \sum_{n=1}^J \left[1 - \sum_{n'=1}^J |(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn'}|^2 \right] \quad (4.20)$$

を考え [59]、 $\{V_{\mathbf{k}}\}$ をパラメータとして最小化

$$\min_{\{V_{\mathbf{k}}\}} (\Omega_{\text{I}}[\{w_{n,\mathbf{R}}\}]) \quad (4.21)$$

する事で最適な部分空間を抽出する [59]。この汎関数は $\{U_{\mathbf{k}}\}$ の選び方に依存しない (すなわちゲージ不変である) 事が証明されている [58] ので、 $\{V_{\mathbf{k}}\}$ のみを最適化すれば良い。

この汎関数の示す意味は次の様に考えれば理解できる。(4.20) 括弧内の第二項は、

$$0 \leq \sum_{n'=1}^J |(M_{\mathbf{k},\mathbf{p}})_{nn'}|^2 = \sum_{n'=1}^J |\langle \tilde{u}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{u}_{n',\mathbf{k}+\mathbf{p}} \rangle_V|^2 \leq 1 \quad (4.22)$$

であるが、これは一般化ワニエ関数の構築に使われる一般化ブロッホ関数について、ある \mathbf{k} 点の一般化ブロッホ関数の周期部分 $\tilde{u}_{n,\mathbf{k}}$ が、隣の $\mathbf{k} + \mathbf{p}$ 点にどの程度含まれているかを表す。(4.20) の括弧内は $\tilde{u}_{n,\mathbf{k}}$ が隣の $\mathbf{k} + \mathbf{p}$ 点に完全に含まれていれば最小値 0 になる。 J 個の一般化ブロッホ関数について総和をとっているので結局、ある \mathbf{k} 点の一般化ブロッホ関数の周期部分の集合 $\{\tilde{u}_{n,\mathbf{k}} | n = 1, \dots, J\}$ が張る部分空間と、隣の $\mathbf{k} + \mathbf{p}$ 点の一般化ブロッホ関数の周期部分の集合 $\{\tilde{u}_{n,\mathbf{k}+\mathbf{p}} | n = 1, \dots, J\}$ が張る部分空間がどの程度一致している

*6 例えば 3×2 であれば、

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

の形の行列を指す。

かをパラメータ化したものになっている。より定性的には、全ての一般化バンドが波数空間でなるべく滑らかに接続する事を要求する様な条件になっていると言える。この性質から (4.20) は smoothness と呼ばれている [88]。

Disentanglement を取り入れた一般化ワニエ関数の構築過程において、最終的な一般化ワニエ関数を決定する本質的な条件は「どのバンドから部分空間を抽出するか」と、「抽出する一般化バンドの本数」である。前者は改めてバンド窓と呼び、後者は単にワニエ関数の数と呼ぶ事にする。

4.1.2.4 凍結バンド窓

Disentanglement の過程で抽出される一般化バンドには必ずしも興味のある状態が完全に含まれるとは限らない。そこである特定の興味のあるブロッホ関数が、抽出される一般化バンドに必ず含まれる様に制約条件を設ける方法が考案された [59]。この条件を課された状態は凍結された (frozen) 状態であると呼ばれる [59]。凍結する状態は凍結バンド窓によって指定する。ある \mathbf{k} 点の凍結する状態の数を $J_{\mathbf{k}}^{(0)}$ とすると、 $J_{\mathbf{k}}^{(0)} \leq J, \forall \mathbf{k}$ でなければならない。便宜的に凍結バンド窓に含める状態のバンド指標を $1, \dots, J_{\mathbf{k}}^{(0)}$ とし、残りの凍結されない $J_{\mathbf{k}} - J_{\mathbf{k}}^{(0)}$ 個の状態のバンド指標を $J_{\mathbf{k}}^{(0)} + 1, \dots, J_{\mathbf{k}}$ とする。Disentanglement の過程では (4.20) のゲージ不変性の為、凍結された状態に対する変換行列は単位行列を考えれば良く、残りの状態に対する行列成分のみを最適化すれば良い。凍結バンド窓の指定は当然ながら最終的に構築される一般化ワニエ関数を決定する本質的な条件となる。

4.1.3 一般化ワニエ関数に対する各種パラメータの計算法

一般化ワニエ関数に対する各種パラメータの計算法をまとめる。一般化ワニエ関数は (4.3)、(4.7) により固有ブロッホ関数の線形結合として

$$w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n'} (U_{\mathbf{k}})_{n'n} \psi_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.23)$$

と表されるものとする。従って、固有ブロッホ関数に対して計算法が確立されている場合には、この関係を使う事で直ちに一般化ワニエ関数に対する表式が得られる。Disentanglement を行った場合は (4.19) の行列積 $V_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}$ の部分がここでの $U_{\mathbf{k}}$ に対応すると考えれば良い。

4.1.3.1 一般化ワニエ関数間のハミルトニアン of 行列要素

一般化ワニエ関数間のハミルトニアン of 行列要素は (4.5) と (4.23) を用いて

$$\langle \tilde{w}_{n,\mathbf{R}} | \hat{H} | \tilde{w}_{n',\mathbf{R}'} \rangle_{NV} = \frac{1}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \sum_{n''} (U_{\mathbf{k}})_{n''n}^* (U_{\mathbf{k}})_{n''n'} \varepsilon_{n'',\mathbf{k}} \quad (4.24)$$

と導出出来る [59, 88]。この式において、 \mathbf{R} と \mathbf{R}' は差の形でしか現れないので、 $\langle \tilde{w}_{n,\mathbf{R}} | \hat{H} | \tilde{w}_{n',\mathbf{R}'} \rangle_{NV} = \langle \tilde{w}_{n,\mathbf{0}} | \hat{H} | \tilde{w}_{n',\mathbf{R}-\mathbf{R}'} \rangle_{NV}$ の関係があり、例えば左側の一般化ワニエ関数に対しては $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ の場合だけを計算しておけば良い。実際の計算では一般化ワニエ関数は超格子の周期性を有する為、無限に離れた一般化ワニエ関数間にも有限の行列要素が計算される。この問題に対する処方箋は F 節で解説しているが、一般化ワニエ関数の長距離成分を強制的に切り取る事で解決する。この切り取る操作が結果に影響を及ぼさない様に十分に大きな周期の周期的境界条件を課す必要がある。一般化ワニエ関数間のハミルトニアン of 行列要素は、オンサイトハミルトニアン of 対角化、および次に説明するワニエ補間バンドの計算に用いる。

4.1.3.2 ワニエ補間バンド

ワニエ補間バンドとは、一般化ワニエ関数を基底とする強束縛近似のモデルを解いた結果得られるバンドである。ワニエ補間バンドの計算は、一般化ワニエ関数の集合に対応する各波数ベクトル毎の一般化ブロッホ関数の集合に対するハミルトニアンを対角化する事に帰着する。一般化ブロッホ関数に対するハミルトニアンの行列要素は既に (4.6) に与えた表式ではなく、(4.24) の空間的なカットオフを考慮した一般化ワニエ関数間の行列要素を元に計算し直す。すなわち (4.8)、(4.24) を用いて

$$\langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{n',\mathbf{k}} \rangle_V = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \tilde{w}_{n,\mathbf{0}} | \hat{H} | \tilde{w}_{n',\mathbf{R}} \rangle_{NV} \quad (4.25)$$

とする [59, 88]。 (4.6) を用いる場合、元々の波数ベクトルのサンプル点に含まれない波数ベクトルについては、ハミルトニアンの行列要素を計算する事が出来ないが、(4.25) では任意の波数ベクトルについてハミルトニアンの行列要素を計算出来る。すなわち、バンドを内挿補間する事が出来る。

4.1.3.3 一般化ワニエ関数に対する部分状態密度

(3.35) に与えた状態密度の表式は有限の周期的境界条件下では

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{NV} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle_{NV}}{N} \delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon) \quad (4.26)$$

と表される。ここで $\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle_{NV} / N$ の因子は恒等的に 1 になるので通常は省略されるが、部分状態密度を考える場合にはこの因子が必須となる。まず固有ブロッホ関数は (4.23) の逆変換を考えると

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{R}\}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n'} (U_{\mathbf{k}})_{nn'}^* \tilde{w}_{n',\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

と一般化ワニエ関数の線形結合で表現される。これを (4.26) に代入し、一般化ワニエ関数の規格直交性を使って整理すると

$$D(\varepsilon) = \sum_{n'} \left[\frac{1}{NV} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{n=1}^{\infty} |(U_{\mathbf{k}})_{nn'}|^2 \delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon) \right] \quad (4.28)$$

を得る。総和の中の因子は $|(U_{\mathbf{k}})_{nn'}|^2 = |\langle w_{n',\mathbf{R}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle|^2$ と表す事が出来るので、 n' は一般化ワニエ関数に関するバンド指標である。状態密度を n' 毎の成分の和として表す事が出来たので、各項を対応する一般化ワニエ関数に対する部分状態密度と解釈する事が出来る。

4.1.3.4 一般化ワニエ関数の部分軌道角運動量成分

一般化ワニエ関数の部分軌道角運動量成分の計算は次の様に行った。まず固有ブロッホ関数を平面波で展開する。展開係数を

$$c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{1}{V} \int_V e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (4.29)$$

とすると、固有ブロッホ関数は

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{G}\}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.30)$$

と展開される。ここで \mathbf{G} は逆格子ベクトルで、 $\{\mathbf{G}\}$ はその集合である。同様に一般化ワニエ関数の平面波展開は (4.23) に (4.30) を代入する事で

$$w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{\{\mathbf{G}\}} \left[\frac{1}{N} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n'} (U_{\mathbf{k}})_{n'n} c_{n',\mathbf{k}+\mathbf{G}} \right] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.31)$$

となる。部分軌道角運動量成分を計算する為には着目する位置を中心として球面調和関数展開する必要があるが、平面波は Rayleigh 展開と呼ばれる公式を用いて球面調和関数展開する事が出来る。点 \mathbf{r}_α を中心とする平面波の球面調和関数展開は

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\alpha} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.32)$$

である [60]。ここで $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は軌道角運動量量子数 l 、磁気量子数 m に対応する球面調和関数、 $j_l(r)$ は l 次の球ベッセル関数であり、位置 \mathbf{r} は \mathbf{r}_α を中心とする極座標系で $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ 、波数ベクトル \mathbf{k} は原点を中心とする極座標系で $\mathbf{k} = (k, \theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}})$ と表されるものとする。これを (4.31) に代入する事で、

$$w_{n,\mathbf{R}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l w_{n,\mathbf{R},lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.33)$$

の表式を得る [1]。従って一般化ワニエ関数 $w_{n,\mathbf{R}}$ の軌道角運動量量子数 l に対応する部分軌道角運動量成分 $q_l[w_{n,\mathbf{R}}]$ は

$$q_l[w_{n,\mathbf{R}}] = \sum_{m=-l}^l \int_0^{r_{\max}} w_{n,\mathbf{R},lm}^*(r) w_{n,\mathbf{R},lm}(r) r^2 dr \quad (4.34)$$

と計算出来る [1]。ここで r_{\max} は厳密には ∞ として良いが、実際の計算では一般化ワニエ関数が超格子の周期性を持つ為、その影響を避けられる程度に小さく、かつ一般化ワニエ関数の空間的広がりに対して十分に大きな値を設定する。

4.2 Al–Cu–Ir 系 C_2 相の価電子帯形成に対するクラスターモデル [1]

著者等 [1] は最局在ワニエ関数の方法を用いて、Al–Cu–Ir 系 C_2 相に対する $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルの半金属的なバンド構造を解析し、価電子帯と、一部の伝導帯のバンドの形成機構を説明可能なモデルを提案した。ここでは、導出されたモデルと前述した $5t + 4c - b$ 則の関係を概説する。本節の内容の詳細は [1] *7 において公表されている。

ワニエ関数はスピン自由度、スピン軌道相互作用を考慮せずに計算したバンドに対して構築された。まず始めに (スピン当たりの) 価電子バンド数が 173 である事に着目し、バンド窓を 173 個の価電子バンドに設定し、173 個の最局在ワニエ関数を構築した。結果としてワニエ関数は (基本単位胞当たり) 8 個の銅原子の位置近傍に 5 個ずつ (計 40 個) 収束し、残りの 133 個の内、127 個は特定の (基本単位胞当たり) 16 個の位置近傍に収束、さらに残りの 6 個はそれらの位置の中点近傍に収束した。この 16 個の位置には何らかの意味があると考え、それらの位置を中心とするクラスターを考えた。すると最後の 6 個のワニエ関数はクラスター間の結合性軌道と解釈出来るので、次に対応する反結合性軌道をモデルに含める事を試みた。

*7 概要のページは [dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.014703] である。

173 個の価電子バンドに対して凍結バンド窓を指定した上で、(バンド計算で計算された) 全ての伝導帯バンドをバンド窓に含めて 179 個のワニエ関数を構築した。この様にする事で、(4.22) に示した意味で価電子帯と関連の強いワニエ関数 6 個分の部分空間が、伝導帯のバンドから抽出される。結果として構築された全てのワニエ関数は、銅原子、あるいはクラスターの中心位置近傍に収束した。この結果は定性的には、結合性軌道と反結合性軌道の線形結合により、結合前のより局在した軌道を表す事が出来るので、伝導帯から反結合性軌道に相当する部分空間が抽出され、最局在化の過程でクラスター中心近傍に局在した軌道が構築されたと理解出来る。銅原子近傍に収束したワニエ関数は銅の 3d 軌道に由来する局在的な軌道である。その他の全ての軌道をクラスターに帰属出来たので、クラスター毎にオンサイトハミルトニアンを対角化し、クラスター中心の点群に基づいて対称化した。

図 4.1 にクラスターとクラスターの軌道を可視化した図を示す。クラスターは 4 種類あり、基本単位胞当たりの個数は O クラスターが 1、M₀ クラスターが 1、T クラスターが 2、M₂ クラスターが 12 である。軌道の個数と種類に着目すると、中心がアルミニウムの O クラスターは s 様軌道と、p 様軌道の計 4 つ、その他のクラスターは中心がイリジウムであり、それぞれに対し s 様軌道、p 様軌道、d 様軌道の計 9 つである。d 様軌道は、銅を中心とする軌道と同様に、イリジウムの 5d 軌道に由来するものと考えられる。その他にクラスター毎に s 様軌道、p 様軌道がある事になるが、これは単純金属クラスターのモデル [90] との類推で理解出来る。単純金属クラスターに対するポテンシャルのモデルとしては、調和振動子型ポテンシャルや、井戸型ポテンシャル、あるいはそれらの中間的なポテンシャルを考える事が出来るが、ポテンシャルの種類に依らず最低エネルギー状態から順に 1s、1p、1d、2s 軌道が現れる [90]。各クラスターを中心とする s 様軌道、p 様軌道は、1s 軌道、1p 軌道にそれぞれ対応すると考える事が出来る。部分状態密度を計算した結果、M₂ クラスターの p_y 様軌道を除くクラスターの軌道、および銅を中心とする軌道はほぼ価電子帯領域にしか寄与しておらず、この事から価電子軌道であると解釈出来る。M₂ クラスターの p_y 様軌道は価電子帯、伝導帯の両方に寄与がある [図 4.2 (a)]。M₂ クラスターの周りには 0.3 nm 程度の近い距離の位置にもう一つの M₂ クラスターが存在し、*⁸ p_y 様軌道はその隣接するクラスターの方を向いている [図 4.3 (a)]。隣のクラスターも等価な軌道を持っているので [図 4.3 (b)]、2 つの p_y 様軌道間で共有結合を形成し、結合性軌道 [図 4.3 (c)]、反結合性軌道 [図 4.3 (d)] に分裂する。結合性軌道はほぼ価電子帯のみに寄与しており [図 4.2 (b)]、一方で反結合性軌道はほぼ伝導帯のみに寄与している [図 4.2 (c)] 事から、p_y 様軌道が価電子軌道と伝導帯の軌道に分裂する機構は隣合う M₂ クラスター間の共有結合によって概ね説明出来たとと言える。

結局、価電子軌道の候補としては、遷移金属由来の d 軌道が 5 個ずつ (5t, t = 23)、クラスターに対して 1s 様軌道、1p 様軌道の計 4 個ずつ (4c, c = 16)、計 179 個の軌道を考えれば良く、またクラスター間の共有結合の数だけ反結合性軌道が生じ、それらは伝導帯に押し上げられる (-b, b = 6) と考える事が出来る。これが 5t + 4c - b 則の意味であり、価電子バンド数は 5 × 23 + 4 × 16 - 6 = 173 と適切に算出される。

*⁸ その他のクラスター間の距離は 0.4 nm 以上である [1]。

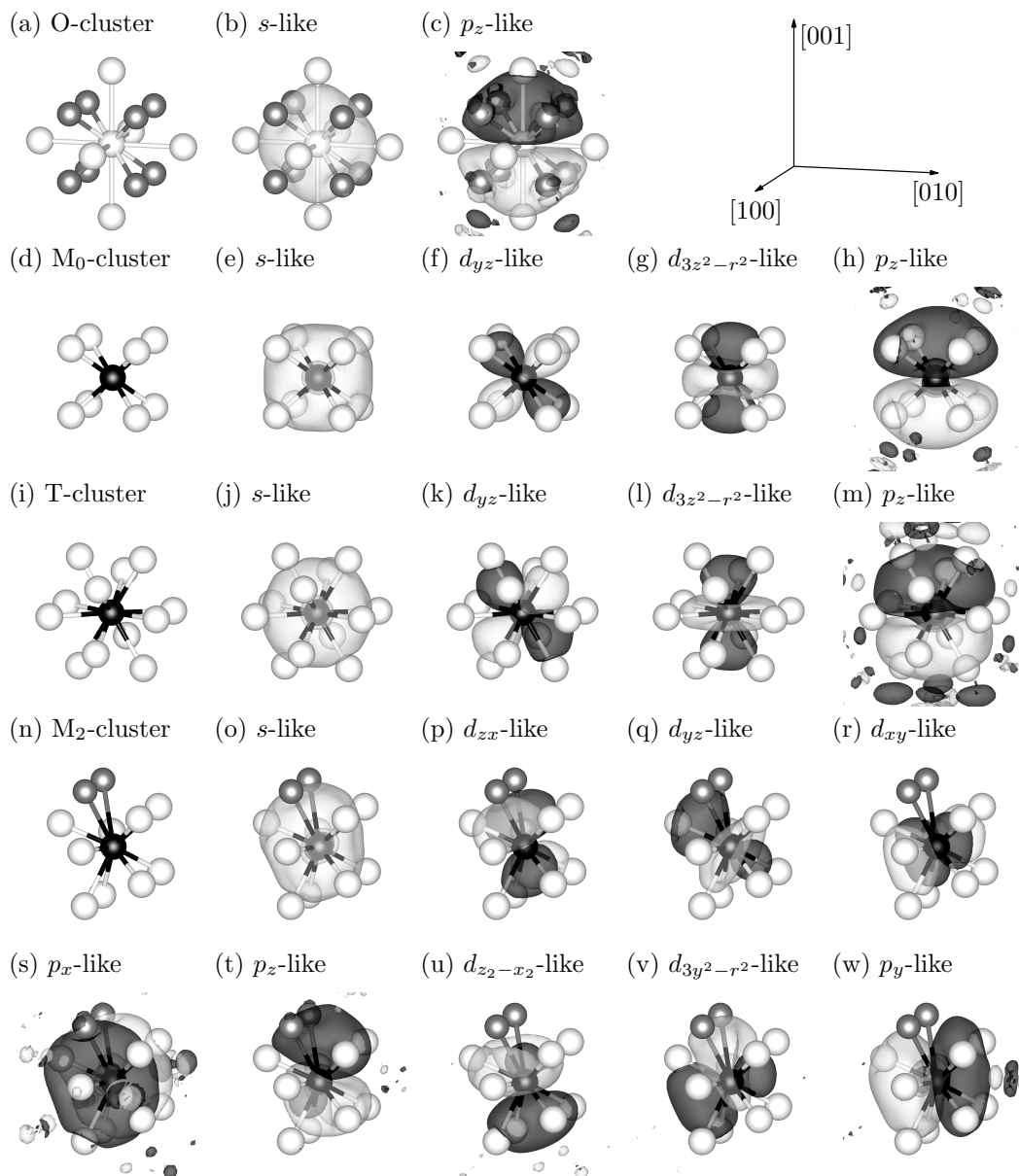


図 4.1 Al-Cu-Ir 系 C_2 相の $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルに対して構築した最局在ワニエ関数の中心位置から導いたクラスターと、それらのクラスターを中心とするクラスターの軌道 [1]。(a) O クラスター、(b, c) O クラスターの軌道、(d) M_0 クラスター、(e)–(h) M_0 クラスターの軌道、(i) T クラスター、(j)–(m) T クラスターの軌道、(n) M_2 クラスター、(o)–(w) M_2 クラスターの軌道。対称操作について独立な軌道のみを掲載している。縮重度は (c), (f), (h), (k), (m) の軌道が 3, (g), (l) の軌道が 2, それ以外が 1 である。軌道の名称 (s -like 等) は本論文における参照の為の便宜的なものであり、一般に異なる軌道成分が混成している。原子球、ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はイリジウム、灰球は銅、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA [91] を用いて描画した。

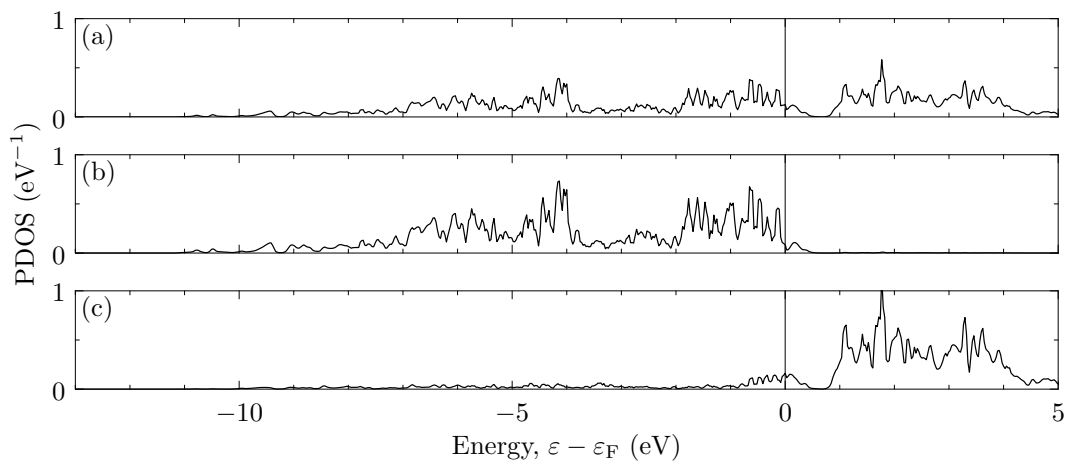


図 4.2 Al-Cu-Ir 系 C_2 相の $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルに対して構築したクラスターの軌道、およびクラスター間の結合性、反結合性軌道に対する部分状態密度 (PDOS) [1]。(a) M_2 クラスターの p_y 様軌道、(b) 隣り合う 2 つの M_2 クラスターの p_y 様軌道間の結合性軌道、(c) 反結合性軌道。

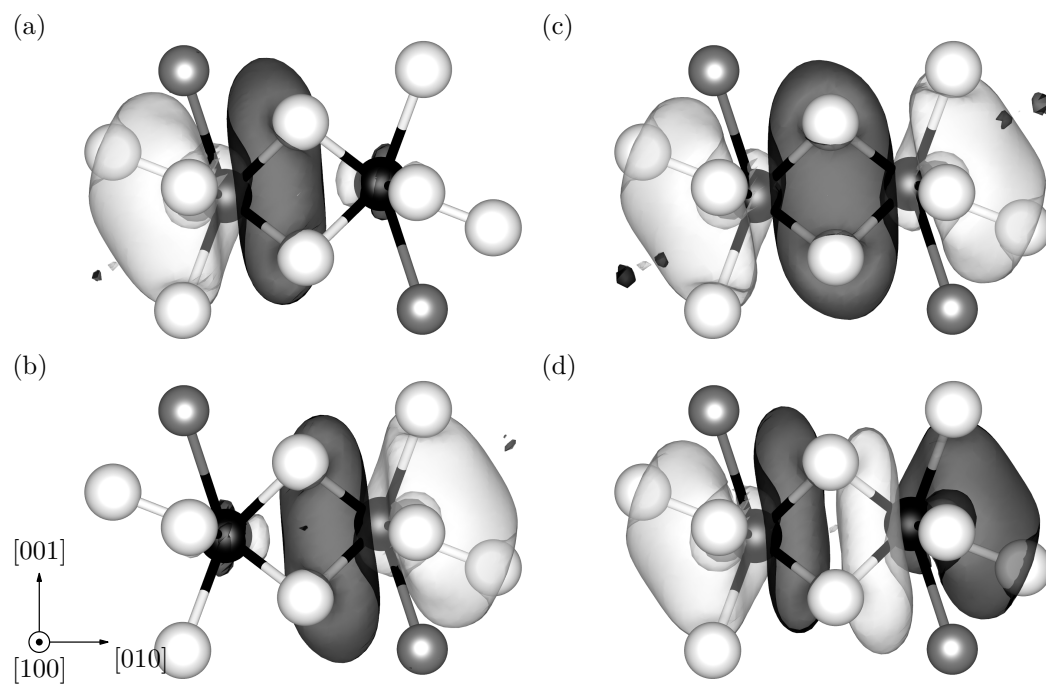


図 4.3 Al-Cu-Ir 系 C_2 相の $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルに対して構築したクラスターの軌道、およびクラスター間の結合性、反結合性軌道 [1]。(a) 左側の M_2 クラスターの p_y 様軌道、(b) 右側の M_2 クラスターの p_y 様軌道、(c) 隣り合う 2 つの M_2 クラスターの p_y 様軌道間の結合性軌道、(d) 反結合性軌道。原子球、ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はイリジウム、灰球は銅、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3 [91] を用いて描画した。

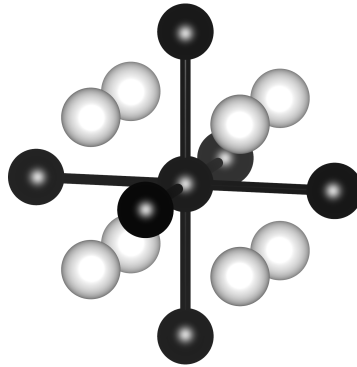


図 4.4 CsCl 型 AlIr のイリジウムを中心とする配位環境。ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はイリジウム、白球はアルミニウムに対応する。この図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

4.3 CsCl 型 AlIr、TiSi₂ 型 RuAl₂、CoGa₃ 型 RuGa₃ における価電子帯形成機構の解析

4.3.1 CsCl 型 AlIr

CsCl 型 AlIr の基本単位胞当たりの化学式は AlIr、価電子数は $3 \times 1 + 9 \times 1 = 12$ である。フェルミエネルギー近傍に深い擬ギャップ (状態密度の落ち込み) があり、この擬ギャップよりも低エネルギーのバンドを価電子バンドとすればその数は (スピン当たり) 6 である。図 4.4 にイリジウムを中心とする配位環境を示す。イリジウムの周囲には 0.26 nm の距離で、8 個のアルミニウムが立方体型に配位している。クラスターモデルの仮説に基づきイリジウムを中心とする IrAl₈ 単位をクラスターと考える事が出来る。また 0.30 nm 程の距離の位置には 6 個のイリジウムが配位しているが、これらのイリジウムの位置は中心のイリジウムの位置と結晶学的に等価であり、同様にクラスターの中心であると考えられる。ここで隣合うクラスター対は 4 個のアルミニウムから成る四角形の面を共有しており、また 1 個のアルミニウムは 8 個のクラスターに共有されている。0.3 nm 程の短い距離でクラスターが隣接しているので、クラスターモデルの仮説によれば強い共有結合を形成する事になる。クラスター対の数は基本単位胞当たり 3 である。基本単位胞当たりの遷移金属数 $t = 1$ 、クラスター数 $c = 1$ 、共有結合数 $b = 3$ より、価電子バンド数は $1 \times 5 + 1 \times 4 - 3 = 6$ と適切に評価される。本節では CsCl 型 AlIr のバンド構造を解析し、このモデルの妥当性を検証する。

4.3.1.1 計算条件

格子定数には 2 章で局所スピン密度近似 [36] 下で最適化した値 (表 B.6) を使い、 \mathbf{k} 点メッシュを改めて $16 \times 16 \times 16$ とした。スピン自由度、スピン軌道相互作用はここでは考慮していない。

4.3.1.2 ワニエ関数の構築

凍結バンド窓をエネルギーで -15 eV から -1 eV に指定し、単位胞当たり 9 個のワニエ関数を構築する設定とした。凍結バンド窓の範囲は、伝導帯の状態を含まない範囲でなるべく多くの価電子帯の状態を含む様に設定した。ワニエ関数の個数はクラスターモデルに基づき、イリジウムを中心とするクラスターに対し $s, p,$

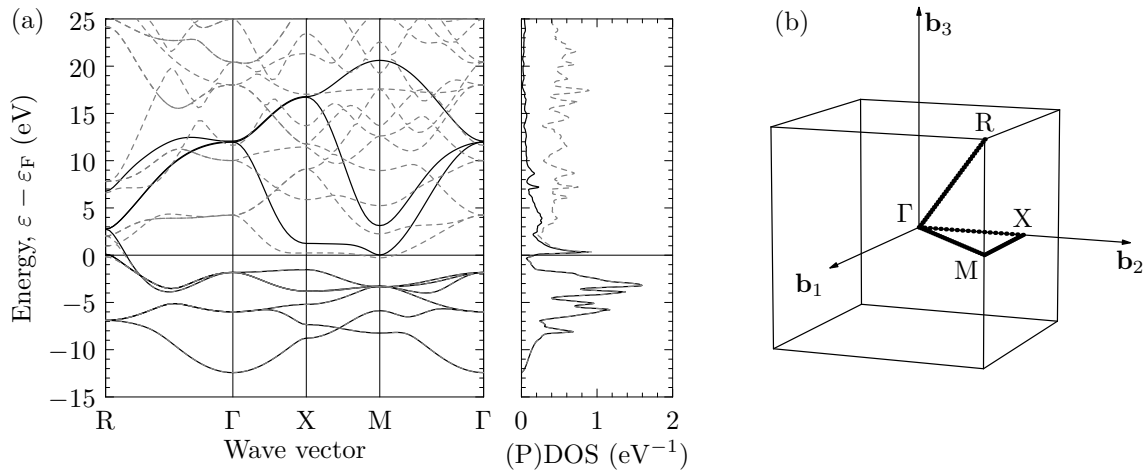


図 4.5 CsCl 型 AlIr の (a) バンド構造と状態密度 (DOS)、(b) 第一ブリルアンゾーン。図 (a) において点線は第一原理計算の結果得たバンド構造と状態密度に、実線は構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度 (PDOS) に対応する。波数ベクトルのラベルは図 (b) と対応している。図 (b) において点は図 (a) のバンド図の計算に用いた波数ベクトルのサンプル点に対応する。記号を付した波数ベクトルの座標は単位並進ベクトル (\mathbf{b}_i , $i = 1, 2, 3$) を基底とする座標系でそれぞれ $R = (0.5, 0.5, 0.5)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, 0.5, 0)$, $M = (0.5, 0.5, 0)$ である。

d 様軌道が構築されると推測して選んだ。

図 4.5 に構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと、構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度を、第一原理計算の結果として得た完全なバンド構造と状態密度とともに示す。価電子帯のバンドはほぼ完全に再現出来ている。伝導帯は、エネルギーが完全には一致していないが、最低エネルギーのバンドの形状を概ね再現できている。ワニエ関数は全てイリジウム位置近傍に収束したので、イリジウム位置の点群 ($m\bar{3}m$) に基づき、対称操作の表現を調べた (表 4.1、*spd model*)。表現の指標を計算した結果、9 個のワニエ関数は可約表現 $A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u}$ の基底となっている事が分かった。これは想定した s , p , d 軌道と適合する表現である。

表 4.1 CsCl 型 Allr のイリジウム位置の点群 ($m\bar{3}m$) の表現の指標、および可約表現の簡約結果。既約表現 ($A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$)、および回転群の既約表現を $m\bar{3}m$ に制限した表現 ($D^{(l)} \downarrow m\bar{3}m, l = 0, \dots, 4$) の指標は文献 [92] から引用した。*spd* model は 4.3.1 節、*spd + sd* model は 4.4.2.2 節、*spd + sdf* model は 4.4.2.3 節の解析で構築したワニエ関数の集合に対応する表現である。 C'_2 は、 $\langle 110 \rangle$ 軸周りの 2 回転操作の類を表す。

表現	各類の指標										簡約結果
	E	C_3	C_4	C_4^2	C'_2	I	IC_3	IC_4	IC_4^2	IC'_2	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—
A_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	—
E_g	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	—
T_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	—
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	—
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	—
A_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	—
E_u	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	—
T_{1u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	—
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	—
$D^{(0)} \downarrow m\bar{3}m$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
$D^{(1)} \downarrow m\bar{3}m$	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	T_{1u}
$D^{(2)} \downarrow m\bar{3}m$	5	-1	-1	1	1	5	-1	-1	1	1	$E_g + T_{2g}$
$D^{(3)} \downarrow m\bar{3}m$	7	1	-1	-1	-1	-7	-1	1	1	1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
$D^{(4)} \downarrow m\bar{3}m$	9	0	1	1	1	9	0	1	1	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
<i>spd</i> model	9.0	0.0	1.0	1.0	1.0	3.0	0.0	-1.0	3.0	3.0	$A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u}$
<i>spd + sd</i> model	15.0	0.3	-0.7	0.4	1.4	4.1	-0.8	-1.3	2.7	3.5	—
<i>spd + sdf</i> model	22.0	1.0	0.0	2.0	2.0	2.0	-1.0	0.0	6.0	6.0	$2A_{1g} + 2E_g + 2T_{2g} + A_{2u} + 2T_{1u} + T_{2u}$

表 4.2 CsCl 型 AlIr のイリジウムを中心とするクラスターの軌道の既約表現、フェルミエネルギーを原点とする軌道エネルギー（オンサイトハミルトニアン固有値）($\varepsilon - \varepsilon_F$)、軌道当たりの部分軌道角運動量成分 ($q_l, l = 0, 1, 2$)、軌道の広がり ($\sqrt{\Omega} = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2}$)。

軌道	既約表現	$\varepsilon - \varepsilon_F$ (eV)	q_0	q_1	q_2	$\sqrt{\Omega}$ (nm)
t_{2g} (d_{yz}, d_{zx}, d_{xy})-like	T_{2g}	-4.1	0.00	0.00	0.97	0.12
s -like	A_{1g}	-2.4	0.91	0.00	0.00	0.14
e_g ($d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}$)-like	E_g	-2.3	0.00	0.00	0.97	0.10
p (p_x, p_y, p_z)-like	T_{1u}	6.4	0.00	0.87	0.00	0.15
Total	—	—	0.91	2.60	4.84	—

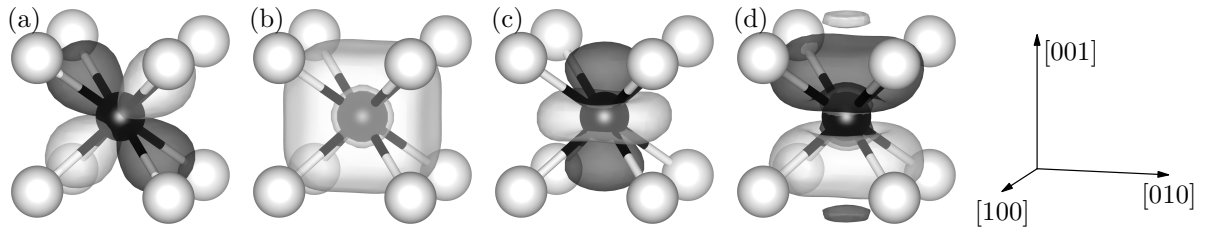


図 4.6 CsCl 型 AlIr のイリジウムを中心とするクラスターの軌道。(a) d_{yz} 様軌道、(b) s 様軌道、(c) $d_{3z^2-r^2}$ 様軌道、(d) p_z 様軌道。原子球、ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はイリジウム、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様に選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

4.3.1.3 クラスターの軌道

次に構築したワニエ関数を対称化し、またオンサイトハミルトニアンを対角化する事で、イリジウム位置での良い基底関数を構築する。これらの基底関数は、 C_2 相 [1] の場合と同様にクラスターの軌道と呼ぶ事にする。クラスターの軌道の既約表現の分類、軌道エネルギー、部分軌道角運動量成分、軌道の広がりを表 4.2 に、軌道を可視化した結果を図 4.6 に示す。これらの軌道はそれぞれ、 s 様軌道、 p 様軌道、 d 様軌道 (さらに d 様軌道は対称性で分類して t_{2g} 様軌道、 e_g 様軌道) と分類可能な特徴を有する事が分かる。 s 様軌道と p 様軌道は、クラスターの軌道として考えれば、金属クラスター [90] の最低エネルギー状態である $1s$ 軌道、 $1p$ 軌道に対応すると考えられる。 d 様軌道は、 s 様軌道、 p 様軌道よりも空間的に局在しており、また p 様軌道よりもエネルギーが低い事から、イリジウムの $5d$ 軌道に由来する軌道であると考えられる。 C_2 相の場合には、どのクラスターにおいても最低エネルギー軌道は s 様軌道であった [1] が、AlIr の場合には t_{2g} 様軌道が最低エネルギー軌道であった。図 4.7 の (a) から (d) にこれらの軌道に対する部分状態密度を示す。 t_{2g} 様軌道は、価電子帯のみに寄与しているが、他の 6 個の軌道は価電子帯、伝導帯の両方に寄与している。従って、価電子帯の形成を説明する為には、これらの軌道がどの様に価電子帯と伝導帯に分離するのかを明らかにする必要がある。

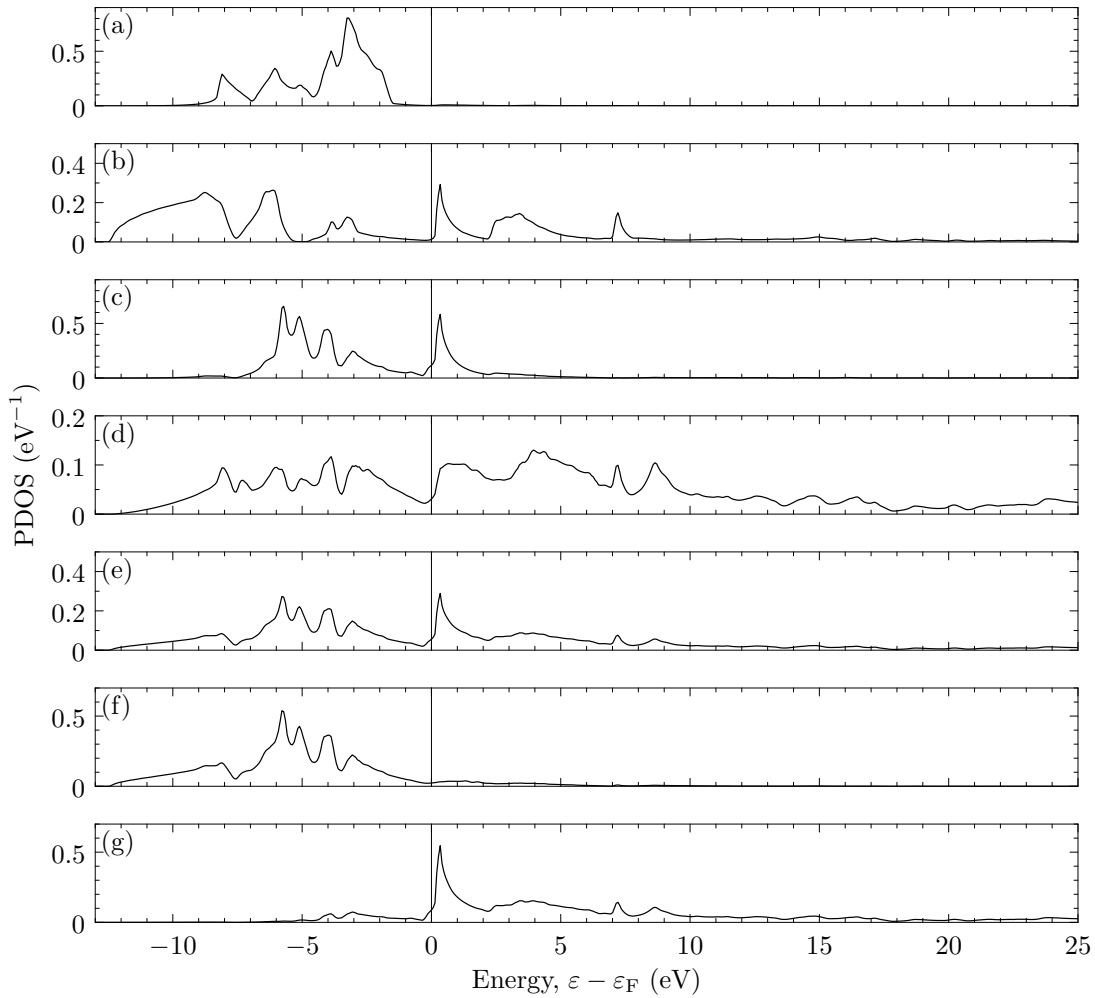


図 4.7 CsCl 型 Allr のイリジウムを中心とするクラスターの軌道、およびクラスター間の結合性、反結合性軌道に対する部分状態密度 (PDOS)。(a) t_{2g} 様軌道、(b) s 様軌道、(c) e_g 様軌道、(d) p 様軌道、(e) sp^3d^2 様混成軌道、(f) 隣り合う 2 つのクラスターの sp^3d^2 様混成軌道間の結合性軌道、(g) 反結合性軌道。

4.3.1.4 クラスター間の共有結合

イリジウムを中心とするクラスターは、 $\langle 100 \rangle$ 方向の計 6 個のクラスターに 0.3 nm 程度の近い距離で囲まれている。このような状況では、隣合うそれぞれのクラスターとの間で強い共有結合を一つずつ形成し、その結果得られる反結合性軌道が伝導帯に押し上げられる、というのがクラスターモデルにおける仮説である。 $\langle 100 \rangle$ 方向に共有結合を形成する場合の、最も典型的な混成軌道は sp^3d^2 型の混成軌道である。ここまでの解析で、ちょうど s 様軌道、 p 様軌道、 e_g 様軌道のみが価電子帯と伝導帯の両方に寄与している事が明らかとなっているので、これらの線形結合として sp^3d^2 型の混成軌道の構築を試みる。 $[001]$ 方向を向いた軌道は、

$$\frac{1}{\sqrt{6}}|s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_z\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|d_{3z^2-r^2}\rangle \quad (4.35)$$

と表す事が出来 (ただし各項の符号は軌道の符号に依る)、残りの 5 つの軌道は対称操作を使って求める事が出来る。

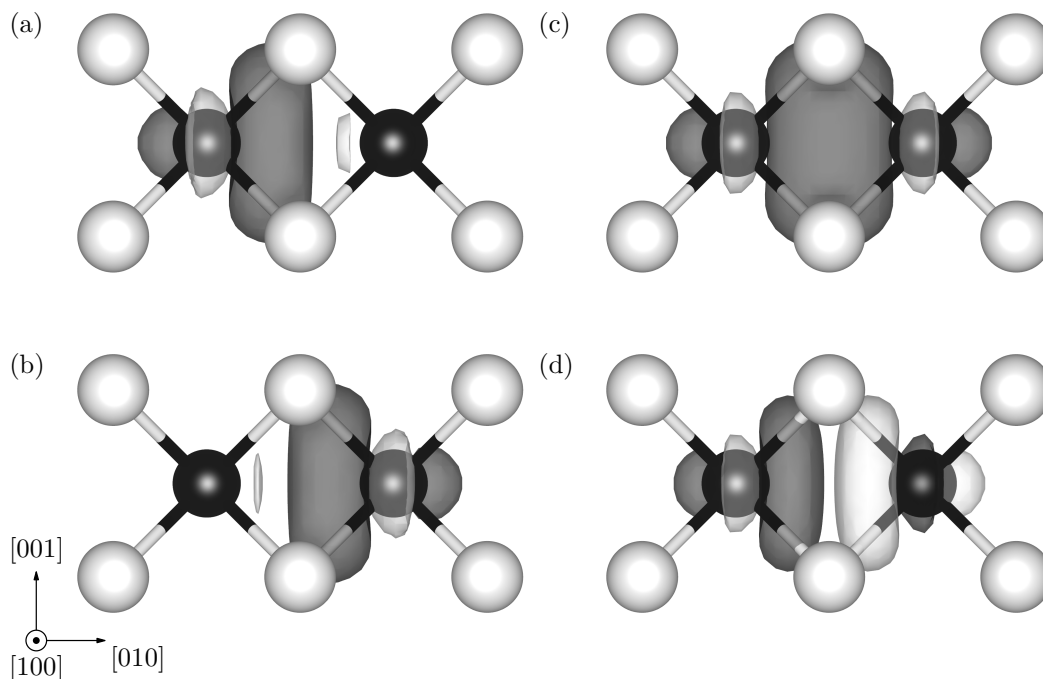


図 4.8 (a) 左側のイリジウムを中心とするクラスターの右側のクラスターの方を向いた sp^3d^2 様混成軌道、(b) 右側のイリジウムを中心とするクラスターの左側のクラスターの方を向いた sp^3d^2 様混成軌道、(c) 隣り合う 2 つのクラスターの sp^3d^2 様混成軌道間の結合性軌道、(d) 反結合性軌道。原子球、 Bonds を表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はイリジウム、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

構築した混成軌道の一つを可視化した結果を図 4.8(a) に、対応する部分状態密度を図 4.7(e) に示す。混成軌道の軌道エネルギーは、フェルミエネルギーを原点として 2.1 eV であり、 s , p , e_g 様軌道の軌道エネルギーを軌道成分で重みづけした平均 (軌道エネルギーを ε_s 等として $\varepsilon_s/6 + \varepsilon_p/2 + \varepsilon_{e_g}/3$) に一致する。次に隣のクラスターの対となる軌道を構築し [図 4.8(b)], 2 中心のハミルトニアンを対角化した。2 中心ハミルトニアンの移動積分は -6.7 eV であり、結合性軌道、反結合性軌道の軌道エネルギーはそれぞれ -4.6 eV, 8.7 eV となった。結合性軌道、反結合性軌道を可視化した結果を図 4.8(c), (d) に、対応する部分状態密度を図 4.7(f), (g) にそれぞれ示す。結合性軌道は概ね価電子帯のみに寄与しており、また逆に反結合性軌道は概ね伝導帯のみに寄与している。従って、Allr における価電子帯の形成は C_2 相と同様にクラスターモデルによって説明可能である事が確かめられた。

4.3.2 TiSi₂ 型 RuAl₂

TiSi₂ 型 RuAl₂ の基本単位胞当たりの化学式は Ru₂Al₄、価電子数は $8 \times 2 + 3 \times 4 = 28$ であり、価電子バンド数 14 の狭ギャップ半導体である [80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87]。図 4.9 にルテニウムを中心とする配位環境を示す。ルテニウムの周囲には 0.26 nm から 0.27 nm 程の距離で、10 個のアルミニウムが配位している。クラスターモデルに基づきルテニウムを中心とする RuAl₁₀ 単位をクラスターと考える事が出来る。また 0.32 nm 程の距離の位置には 4 個のルテニウムが配位しているが、これらのルテニウムの位置は中心のルテニ

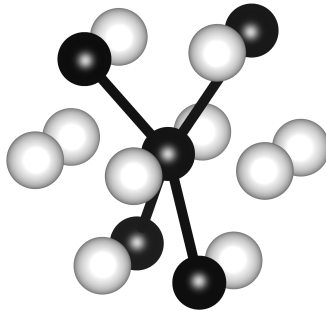


図 4.9 TiSi₂ 型 RuAl₂ のルテニウムを中心とする配位環境。ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はルテニウム、白球はアルミニウムに対応する。この図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

ウムの位置と結晶学的に等価であり、同様にクラスターの中心であると考え事が出来る。ここで隣合うクラスター対は 4 個のアルミニウムから成る四角形の面を共有しており、また 1 個のアルミニウムは 5 個のクラスターに共有されている。0.3 nm 程の短い距離でクラスターが隣接しているため、クラスターモデルの仮説によれば強い共有結合を形成する事になる。クラスター対の数は基本単位胞当たり 4 である。基本単位胞当たりの遷移金属数 $t = 2$ 、クラスター数 $c = 2$ 、共有結合数 $b = 4$ より、価電子バンド数は $2 \times 5 + 2 \times 4 - 4 = 14$ と適切に評価される。本節では TiSi₂ 型 RuAl₂ のバンド構造を解析し、このモデルの妥当性を検証する。

4.3.2.1 計算条件

格子定数には実験値として報告されている値 [$a = 8.012(2)$ nm, $b = 4.717(1)$ nm, $c = 8.785(2)$ nm[78]] を用い、 \mathbf{k} 点メッシュは $8 \times 8 \times 8$ とした。スピン自由度、スピン軌道相互作用は考慮せず、交換相関汎関数に対して局所密度近似 [36] を用いた。

4.3.2.2 ワニエ関数の構築

凍結バンド窓を価電子帯の 14 のバンド全てに設定し、単位胞当たり 18 個のワニエ関数を構築する設定とした。この個数は単位胞当たりルテニウムが 2 個ある事を考慮し、ルテニウムを中心とするクラスターに対し、 s , p , d 様軌道が構築されると推測して選んだ。

図 4.10 に構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと、構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度を、第一原理計算の結果として得た完全なバンド構造と状態密度とともに示す。AlIr の場合と同様、価電子帯のバンドはほぼ完全に再現出来ている。伝導帯は十分に表現できておらず、表現の改良の為にはワニエ関数の個数をさらに増やしてモデルを拡張する必要がある。ワニエ関数はルテニウムサイト近傍に 9 個ずつ収束したので、ルテニウム位置の点群 (222) に基づき、対称操作の表現を調べた (表 4.3)。表現の指標を計算した結果、各サイトの 9 個のワニエ関数は可約表現 $3A + 2B_1 + 2B_2 + 2B_3$ の基底となっている事が分かった。これは想定した s , p , d 軌道と適合する表現である。

4.3.2.3 クラスターの軌道

次に各サイトでワニエ関数を対称化し、またオンサイトハミルトニアンを対角化する事で、ルテニウム位置の良い基底関数を構築する。これらの基底関数は、 C_2 相 [1] や、4.3.1 節で解析した AlIr の場合と同様に、ル

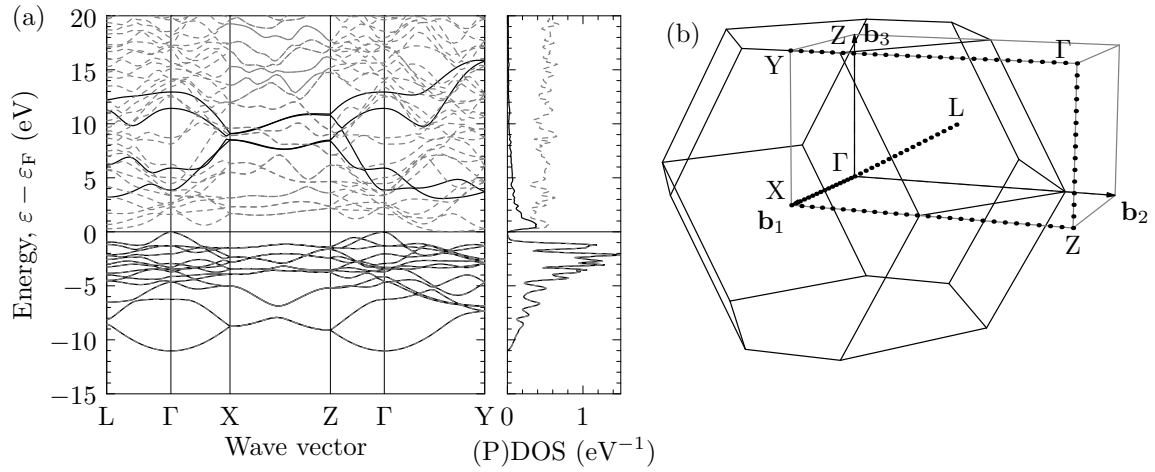


図 4.10 TiSi₂ 型 RuAl₂ の (a) バンド構造と状態密度 (DOS)、(b) 第一ブリルアンゾーン (黒線) と慣用単位逆格子 (灰色線)。図 (a) において点線は第一原理計算の結果得たバンド構造と状態密度に、実線は構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度 (PDOS) に対応する。波数ベクトルのラベルは図 (b) と対応している。図 (b) において点は図 (a) のバンド図の計算に用いた波数ベクトルのサンプル点に対応する。記号を付した波数ベクトルの座標は慣用単位並進ベクトル (\mathbf{b}_i , $i = 1, 2, 3$) を基底とする座標系でそれぞれ $L = (0.5, 0.5, 0.5)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1, 0, 0)$, $Z = (0, 0, 1)$, $Y = (1, 0, 1)$ 、およびそれらを並進移動させた座標である。

表 4.3 TiSi₂ 型 RuAl₂ のルテニウム位置の点群 (222) の表現の指標、および可約表現の簡約結果。既約表現 (A, B_1, B_2, B_3)、および回転群の既約表現を 222 に制限した表現 ($D^{(l)} \downarrow 222$, $l = 0, 1, 2$) の指標は文献 [92] から引用した。*spd model* は 4.3.2 節の解析で構築したワニエ関数の集合に対応する表現である。

表現	各類の指標				簡約結果
	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	
A	1	1	1	1	—
B ₁	1	1	-1	-1	—
B ₂	1	-1	1	-1	—
B ₃	1	-1	-1	1	—
$D^{(0)} \downarrow 222$	1	1	1	1	A
$D^{(1)} \downarrow 222$	3	-1	-1	-1	B ₁ + B ₂ + B ₃
$D^{(2)} \downarrow 222$	5	1	1	1	2A + B ₁ + B ₂ + B ₃
<i>spd model</i>	9	1	1	1	3A + 2B ₁ + 2B ₂ + 2B ₃

表 4.4 TiSi₂ 型 RuAl₂ のルテニウムを中心とするクラスターの軌道の既約表現、フェルミエネルギーを原点とする軌道エネルギー (オンサイトハミルトニアン固有値) の値 ($\varepsilon - \varepsilon_F$)、軌道当たりの部分軌道角運動量成分 ($q_l, l = 0, 1, 2$)、軌道の広がり ($\sqrt{\Omega} = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2}$)。基本単位胞内の二つのクラスターは対称性で結びついており、両者に属する等価な軌道のパラメータは同一であるので、一つのクラスターに属する軌道を代表させて掲載している。

軌道	既約表現	$\varepsilon - \varepsilon_F$ (eV)	q_0	q_1	q_2	$\sqrt{\Omega}$ (nm)
<i>s</i> -like	A	-4.3	0.50	0.00	0.41	0.18
<i>p_y</i> -like	B ₂	-3.2	0.00	0.47	0.43	0.20
<i>d_{xy}</i> -like	B ₁	-3.2	0.00	0.07	0.87	0.16
<i>d_{yz}</i> -like	B ₃	-3.2	0.00	0.09	0.84	0.16
<i>d_{z²-x²}</i> -like	A	-3.1	0.00	0.00	0.95	0.14
<i>d_{3y²-r²}</i> -like	A	-1.9	0.34	0.00	0.57	0.14
<i>d_{zx}</i> -like	B ₂	0.3	0.00	0.35	0.55	0.15
<i>p_x</i> -like	B ₃	3.4	0.00	0.70	0.14	0.17
<i>p_z</i> -like	B ₁	5.3	0.00	0.76	0.10	0.16
Total	—	—	0.84	2.43	4.85	—

ルテニウムを中心とするクラスターを考え、クラスターの軌道と呼ぶ事にする。クラスターの軌道の既約表現の分類、軌道エネルギー、部分軌道角運動量成分、軌道の広がりを表 4.4 に、また可視化した結果を図 4.11 に示す。AlIr の場合には、構築した軌道と *s*, *p*, *d* 軌道との対応が明確であったが、RuAl₂ の場合には、同一の既約表現に属する軌道間、特に *s* 様軌道と *d_{3y²-r²}* 様軌道間、および *p_y* 様軌道と *d_{zx}* 様軌道間の混成が無視出来ず、その分類には曖昧さが残る。^{*9} ここでは便宜的に部分軌道角運動量成分の大小に基づき分類した。AlIr の場合と比較すると、*s*, *p* 様軌道と *d* 様軌道の空間的な広がりには大きな違いが無いが、クラスターの軌道として考えた場合、*d* 様軌道の軌道エネルギーが *p* 様軌道の軌道エネルギーよりも低い事は不自然なので、*d* 様軌道は主に中心のルテニウムの 4*d* 軌道に由来すると考えるのが妥当であると言える。図 4.12 の (a) から (i) にこれらの軌道に対する部分状態密度を示す。*s*, *p_y*, *d_{xy}*, *d_{yz}*, *d_{z²-x²}* 様軌道はほぼ価電子帯のみに寄与しているが、他の 4 個の軌道は価電子帯、伝導帯の両方に寄与している。従って、価電子帯の形成を説明する為には、これらの軌道がどの様に価電子帯と伝導帯に分裂するのかを明らかにする必要がある。

4.3.2.4 クラスター間の共有結合

ルテニウムを中心とするクラスターは、 $\langle 111 \rangle$ 方向の計 4 個のクラスターに 0.3 nm 程度の近い距離で囲まれている。C₂ 相 [1] や AlIr の場合と同様に、隣合うそれぞれのクラスターとの間で一つずつ強い共有結合を形成し、その結果得られる反結合性軌道が伝導帯に押し上げられると推測出来るが、この場合の混成軌道は *sp³* 型の混成軌道であると考えられる。ルテニウム位置の点群は 222 であるので、4 個の *sp³* 型混成軌道の表現は A + B₁ + B₂ + B₃ であり、例えば *s* 軌道の代わりに *d_{z²-x²}* 軌道、あるいは *d_{3y²-r²}* 軌道を、*p_y* 軌道の代わりに *d_{zx}* 軌道を使って *sp³* 型の混成軌道を構築する事も可能である。ここまでの解析で、ちょうど *d_{3y²-r²}*,

*9 この問題はオンサイトハミルトニアンを対角化するのではなく、軌道角運動量演算子を対角優位化する様な方法を使えば解決出来る可能性がある。その為には、ワニエ関数に対する軌道角運動量演算子の行列要素の効率的な計算法の確立が必要である。

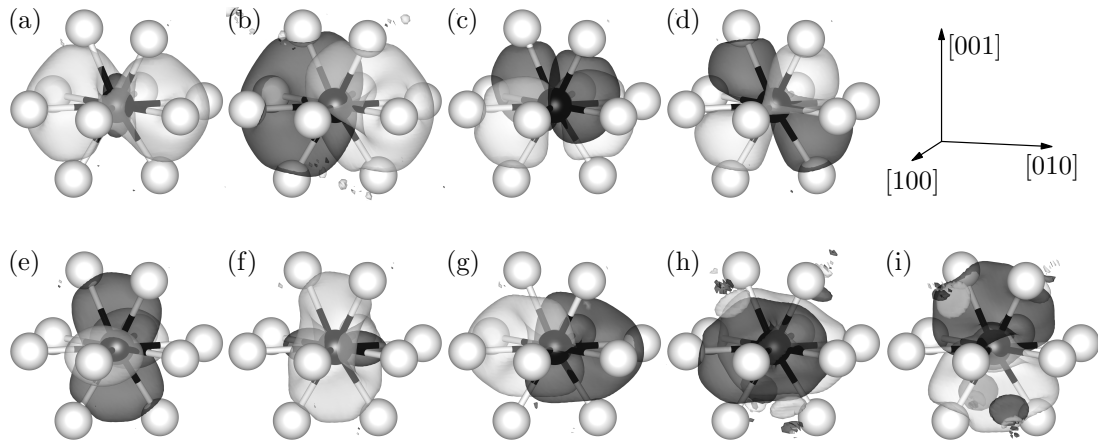


図 4.11 TiSi 型 RuAl_2 のルテニウムを中心とするクラスターの軌道。(a) s 様軌道、(b) p_y 様軌道、(c) d_{xy} 様軌道、(d) d_{yz} 様軌道、(e) $d_{z^2-x^2}$ 様軌道、(f) $d_{3y^2-r^2}$ 様軌道、(g) d_{zx} 様軌道、(h) p_x 様軌道、(i) p_z 様軌道。原子球、 Bonds を表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はルテニウム、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

p_x, d_{zx}, p_z 様軌道のみが、価電子帯と伝導帯の両方に寄与している事が分かっているので、これらの軌道の線形結合として sp^3 型の混成軌道を構築する。[11 $\bar{1}$] 方向を向いた混成軌道は、

$$\frac{1}{2}|d_{3y^2-r^2}\rangle - \frac{1}{2}|p_x\rangle + \frac{1}{2}|d_{zx}\rangle + \frac{1}{2}|p_z\rangle \quad (4.36)$$

と表す事が出来(ただし各項の符号は軌道の符号に依る)、残りの 3 つの軌道は対称操作を使って求める事が出来る。

図 4.13(a) に構築した混成軌道の一つを可視化した結果を、図 4.12(j) にその部分状態密度を示す。混成軌道の軌道エネルギーは 1.8 eV であり、 $d_{3y^2-r^2}, p_x, d_{zx}, p_z$ 様軌道の軌道エネルギーの平均に一致する。次に隣のクラスターの対となる軌道 [図 4.13(b)] を構築し、2 中心のハミルトニアンを対角化した。2 中心ハミルトニアンの移動積分は -5.7 eV であり、結合性軌道、反結合性軌道の軌道エネルギーはそれぞれ -4.0 eV、7.5 eV となった。結果として得た結合性軌道、反結合性軌道に対する部分状態密度を図 4.12(k), (l) に、可視化した結果を図 4.13(c), (d) にそれぞれ示す。結合性軌道は概ね価電子帯のみに寄与しており、また逆に反結合性軌道は概ね伝導帯のみに寄与している。従って、 RuAl_2 における価電子帯の形成は C_2 相と同様にクラスターモデルによって説明可能である事が確かめられた。

4.3.3 CoGa_3 型 RuGa_3

CoGa_3 型 RuGa_3 の基本単位胞当たりの化学式は $\text{Ru}_4\text{Ga}_{12}$ 、価電子数は $8 \times 4 + 3 \times 12 = 68$ であり、価電子バンド数 34 の狭ギャップ半導体である [79]。図 4.14 に隣合う 2 つのルテニウムを中心とする配位環境を示す。それぞれのルテニウムの周囲には 0.24 nm から 0.26 nm 程の距離で、8 個のガリウムが配位している。クラスターモデルに基づきルテニウムを中心とする RuGa_8 単位をクラスターと考える事が出来る。ルテニウム対間の距離は 0.29 nm 程の距離であり、クラスターは 4 個のガリウムから成る四角形の面を共有して隣接している。またガリウムは結晶学的に異なる 2 種類のサイトに位置しているが、基本単位胞当たり 4 個のガリ

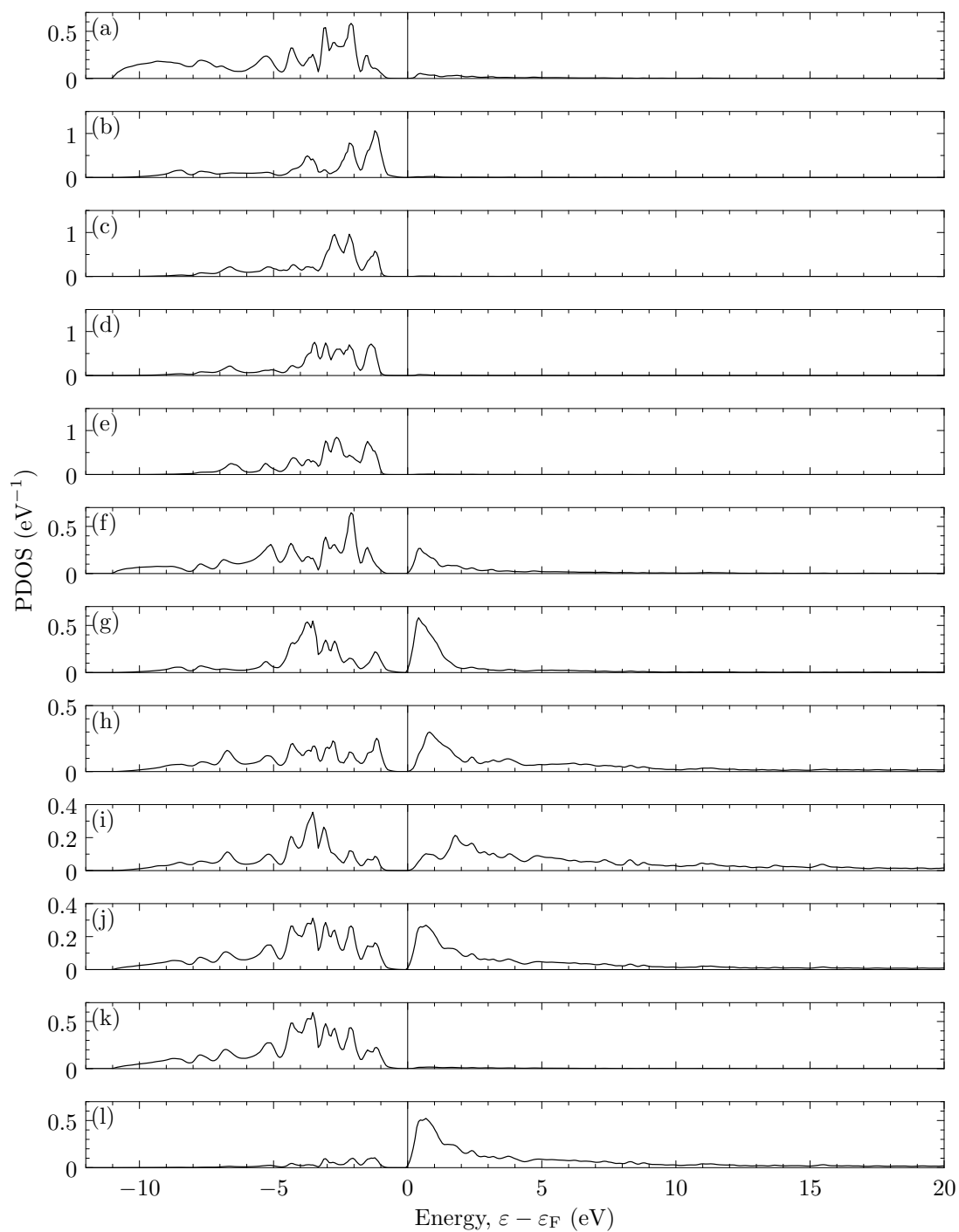


図 4.12 TiSi 型 RuAl₂ のルテニウムを中心とするクラスターの軌道、およびクラスター間の結合性、反結合性軌道に対する部分状態密度 (PDOS)。(a) *s* 様軌道、(b) *p_y* 様軌道、(c) *d_{xy}* 様軌道、(d) *d_{yz}* 様軌道、(e) *d_{z²-x²}* 様軌道、(f) *d_{3y²-r²}* 様軌道、(g) *d_{zx}* 様軌道、(h) *p_x* 様軌道、(i) *p_z* 様軌道。(j) *sp³* 様混成軌道、(k) 2 つのクラスターの *sp³* 様軌道間の結合性軌道、(l) 反結合性軌道。

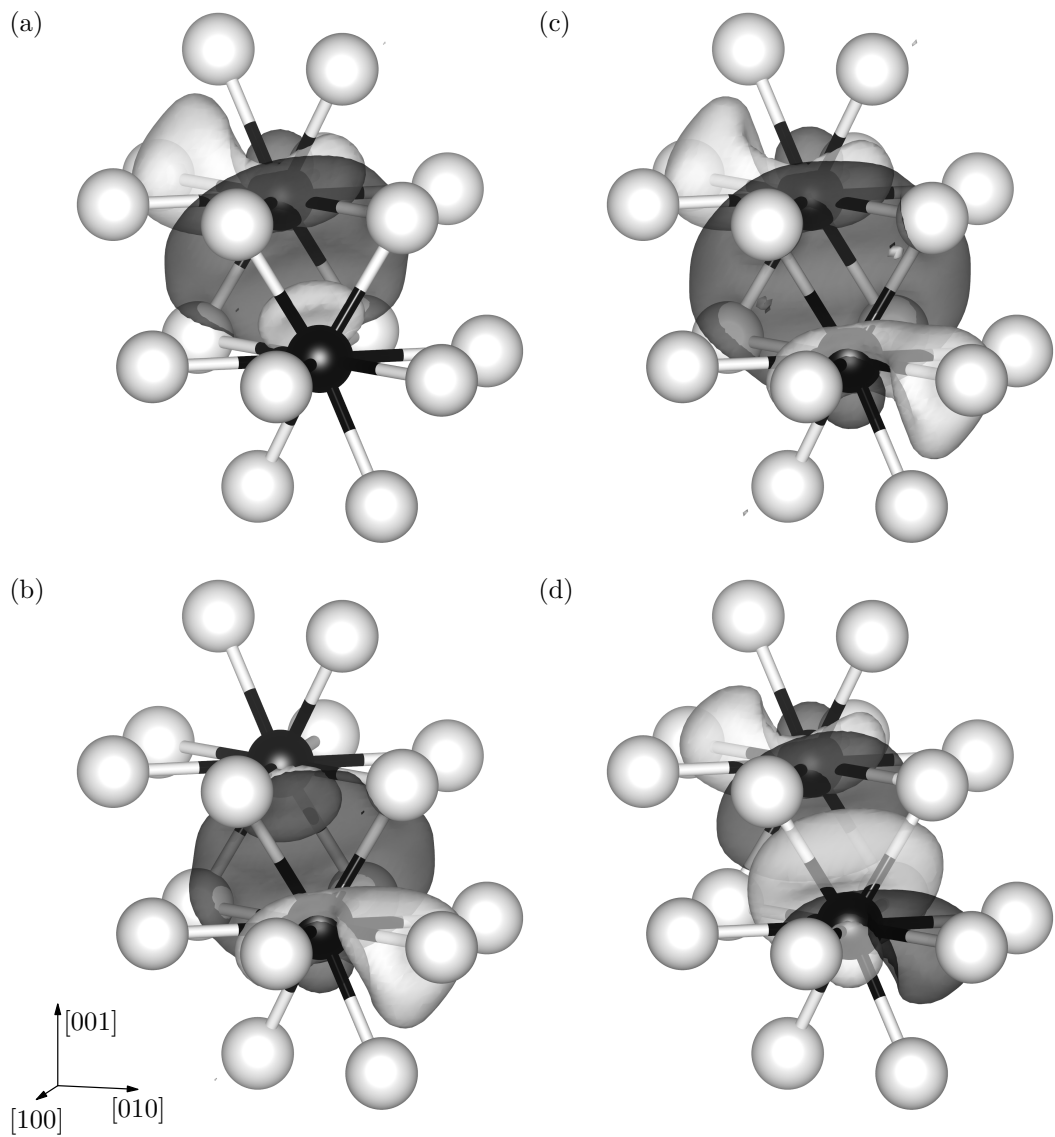


図 4.13 (a) 左上奥側のルテニウムを中心とするクラスターの右下手前側のクラスターの方向を向いた sp^3 様混成軌道、(b) 右下手前側のルテニウムを中心とするクラスターの左上奥側のクラスターの方向を向いた sp^3 様混成軌道、2つのクラスターの sp^3 様混成軌道間の (c) 結合性軌道、(d) 反結合性軌道。原子球、ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はルテニウム、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が90%になる様に選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

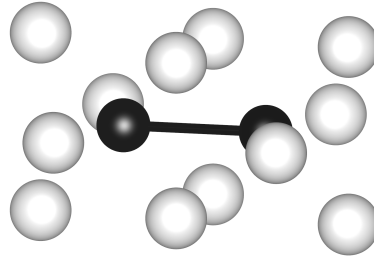


図 4.14 CoGa₃ 型 RuGa₃ の 2 つの隣合うルテニウムを中心とする配位環境。ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はルテニウム、白球はガリウムに対応する。この図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

ウムはそれぞれ 2 個のクラスターに共有されており、8 個のガリウムはそれぞれ 3 個のクラスターに共有されている。0.3 nm 程の短い距離でクラスターが隣接しているので、クラスターモデルの仮説によれば強い共有結合を形成する事になる。クラスター対の数は基本単位胞当たり 2 である。基本単位胞当たりの遷移金属数 $t = 4$ 、クラスター数 $c = 4$ 、共有結合数 $b = 2$ より、価電子バンド数は $4 \times 5 + 4 \times 4 - 2 = 34$ と適切に評価される。本節では CoGa₃ 型 RuGa₃ のバンド構造を解析し、このモデルの妥当性を検証する。

4.3.3.1 計算条件

格子定数には実験値として報告されている値 ($a = 0.64729(3)$ nm, $c = 0.67062(6)$ nm [79]) を使い、 \mathbf{k} 点メッシュは $4 \times 4 \times 4$ とした。スピン自由度、スピン軌道相互作用は考慮せず、交換相関汎関数に対して局所密度近似 [36] を用いた。

4.3.3.2 ワニエ関数の構築

凍結バンド窓を価電子帯の 34 のバンド全てに設定し、単位胞当たり 36 個のワニエ関数を構築する設定とした。単位胞当たりルテニウムが 4 個あるので、この個数はルテニウムを中心とするクラスターに対し、 s , p , d 様軌道が構築されると推測して選んだ。

図 4.15 に構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと、構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度を、第一原理計算の結果として得た完全なバンド構造と状態密度とともに示す。これまでの化合物の場合と同様に、価電子帯のバンドはほぼ完全に再現出来ている。伝導帯を受け持つワニエ関数は単位胞当たり 2 個だけであり、十分に表現できておらず、表現の改良の為にはワニエ関数の個数をさらに増やしてモデルを拡張する必要がある。ワニエ関数はルテニウムサイト近傍に 9 個ずつ収束したので、ルテニウム位置のサイト対称性 ($mm2$) に基づき、対称操作の表現を調べた (表 4.5)。表現の指標を計算した結果、各サイトの 9 個のワニエ関数は可約表現 $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ の基底となっている事が分かった。これは、想定した s , p , d 軌道と適合する表現である。

4.3.3.3 クラスターの軌道

次に各サイトでワニエ関数を対称化し、またオンサイトハミルトニアンを対角化する事で、ルテニウム位置の良い基底関数を構築する。ここで、 C_2 相や、これまでに解析した AlIr, RuAl₂ の場合と同様に、ルテニウムを中心とするクラスターを考え、構築した軌道はクラスターの軌道であると考え。構築した軌道の既約表現の分類、軌道エネルギー、部分軌道角運動量成分、軌道の広がりを表 4.6 に、また構築した軌道を可

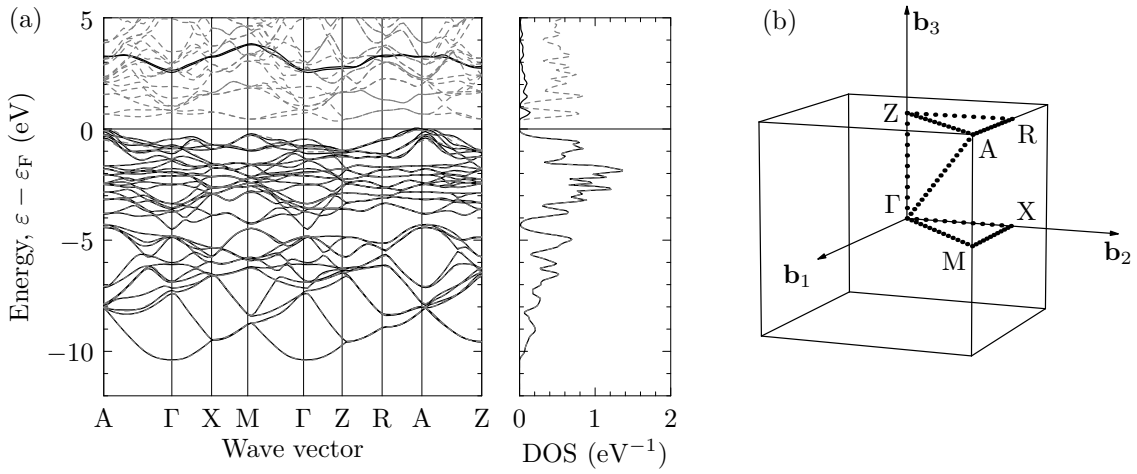


図 4.15 CoGa₃ 型 RuGa₃ の (a) バンド構造と状態密度 (DOS)、(b) 第一ブリルアンゾーン。図 (a) において点線は第一原理計算の結果得たバンド構造と状態密度に、実線は構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度 (PDOS) に対応する。波数ベクトルのラベルは図 (b) と対応している。図 (b) において点は図 (a) のバンド図の計算に用いた波数ベクトルのサンプル点に対応する。記号を付した波数ベクトルの座標は単位並進ベクトル (\mathbf{b}_i , $i = 1, 2, 3$) を基底とする座標系でそれぞれ $A = (0.5, 0.5, 0.5)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, 0.5, 0)$, $M = (0.5, 0.5, 0)$, $Z = (0, 0, 0.0)$, $R = (0, 0.5, 0.5)$ である。

表 4.5 CoGa₃ 型 RuGa₃ のルテニウム位置の点群 ($mm2$) の表現の指標、および可約表現の簡約結果。既約表現 (A_1, A_2, B_1, B_2)、および回転群の既約表現を $mm2$ に制限した表現 ($D^{(l)} \downarrow mm2$, $l = 0, 1, 2$) の指標は文献 [92] から引用した。*spd model* は 4.3.3 節の解析で構築したワニエ関数の集合に対応する表現である。

表現	各級の指標				簡約結果
	E	C_{2z}	IC_{2y}	IC_{2x}	
A_1	1	1	1	1	—
A_2	1	1	-1	-1	—
B_1	1	-1	1	-1	—
B_2	1	-1	-1	1	—
$D^{(0)} \downarrow mm2$	1	1	1	1	A_1
$D^{(1)} \downarrow mm2$	3	-1	1	1	$A_1 + B_1 + B_2$
$D^{(2)} \downarrow mm2$	5	1	1	1	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
<i>spd model</i>	9	1	3	3	$4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$

表 4.6 CoGa₃ 型 RuGa₃ のルテニウムを中心とするクラスターの軌道の既約表現、フェルミエネルギーを原点とする軌道エネルギー (オンサイトハミルトニアン固有値) の値 ($\varepsilon - \varepsilon_F$)、軌道当たりの部分軌道角運動量成分 (q_l , $l = 0, 1, 2$)、軌道の広がり ($\sqrt{\Omega} = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2}$)。基本単位胞内の四つのクラスターは対称性で結びついており、それぞれに属する等価な軌道のパラメータは同一であるので、一つのクラスターに属する軌道を代表させて掲載している。

軌道	既約表現	$\varepsilon - \varepsilon_F$ (eV)	q_0	q_1	q_2	$\sqrt{\Omega}$ (nm)
<i>s</i> -like	A ₁	-6.5	0.80	0.04	0.06	0.21
<i>p_y</i> -like	B ₁	-4.0	0.00	0.80	0.01	0.25
<i>d_{3y²-r²}</i> -like	A ₁	-3.5	0.02	0.07	0.81	0.18
<i>d_{zx}</i> -like	B ₂	-3.4	0.00	0.24	0.65	0.18
<i>p_x</i> -like	B ₂	-3.2	0.00	0.56	0.25	0.25
<i>d_{xy}</i> -like	A ₂	-3.0	0.00	0.00	0.93	0.16
<i>d_{yz}</i> -like	B ₁	-2.9	0.00	0.01	0.91	0.16
<i>d_{z²-x²}</i> -like	A ₁	-2.7	0.00	0.28	0.60	0.21
<i>p_z</i> -like	A ₁	-0.5	0.02	0.29	0.53	0.17
Total	—	—	0.85	2.29	4.75	—

視化した結果を図 4.16 に示す。AlIr の場合には構築した軌道と *s*, *p*, *d* 軌道との対応付けが明確であったが、RuGa₃ の場合には、RuAl₂ の場合と同様に、特に同一の既約表現に属する *p* 軌道と *d* 軌道の混成が無視出来ず、部分軌道角運動量成分の情報からは、軌道の分類に曖昧さが残る。ここでは可視化した軌道の形状に基づき、便宜的に分類を行った。尚、このルテニウム位置では [110] を *z* 軸、[1 $\bar{1}$ 0] を *y* 軸、[001] を *x* 軸とする局所的な座標系に基づいて軌道の名前を付けている。これは 2 回軸 ([110]) の方向を *z* 軸とする流儀に対応した為である。図 4.17 の (a) から (i) にこれらの軌道に対する部分状態密度を示す。AlIr や RuAl₂ の場合には、複数の軌道が価電子帯と伝導帯の両方に寄与していたが、RuGa₃ の場合には、*p_z* 様軌道のみが価電子帯と伝導帯の両方に寄与している。この状況は C₂ 相の M₂ クラスターの状況 (図 4.2、図 4.3、および [1] を参照) と類似している。

4.3.3.4 クラスター間の共有結合

価電子帯と伝導帯の両方に寄与している *p_z* 様軌道の一つを図 4.18(a) に可視化した。この軌道は隣のクラスターの中心の方向を向いている。隣のクラスターにも等価な軌道があり [図 4.18(b)]、これらの軌道間で共有結合を形成すると推測出来る。2 つの *p_z* 様軌道に対する 2 中心のハミルトニアンを対角化する事で、結合性、反結合性軌道対を得た。それぞれの部分状態密度を図 4.17(j), (k) に、可視化した結果を図 4.18(c), (d) に示す。結合性軌道は価電子帯のみに寄与しており、反結合性軌道は概ね伝導帯のみに寄与している事が分かる。従って、RuGa₃ における価電子帯の形成は C₂ 相と同様にクラスターモデルによって説明可能である事が確かめられた。

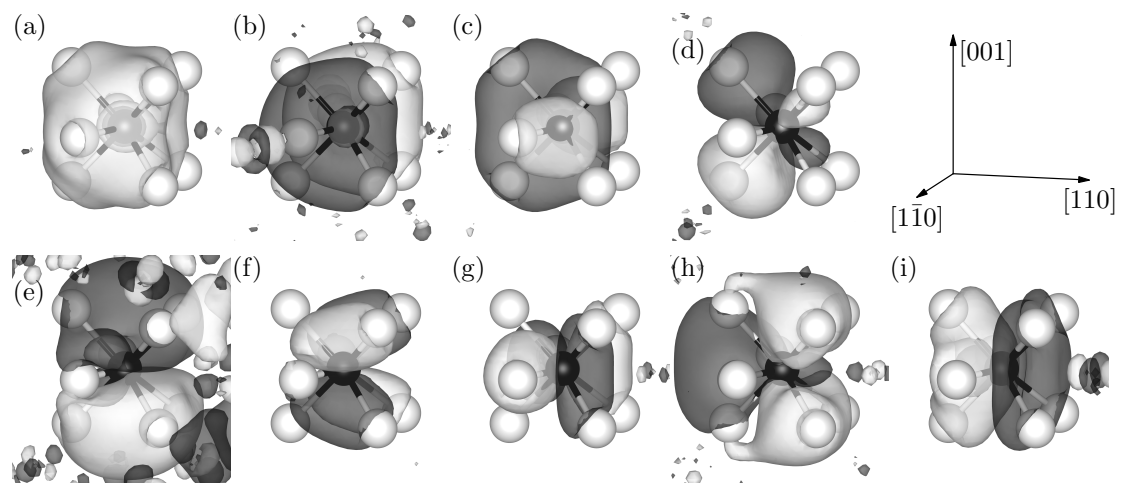


図 4.16 CoGa₃ 型 RuGa₃ のルテニウムを中心とするクラスターの軌道。(a) s 様軌道、(b) p_y 様軌道、(c) $d_{3y^2-r^2}$ 様軌道、(d) d_{zx} 様軌道、(e) p_x 様軌道、(f) d_{xz} 様軌道、(g) d_{yz} 様軌道、(h) $d_{z^2-x^2}$ 様軌道、(i) p_z 様軌道。原子球、ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はルテニウム、白球はガリウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

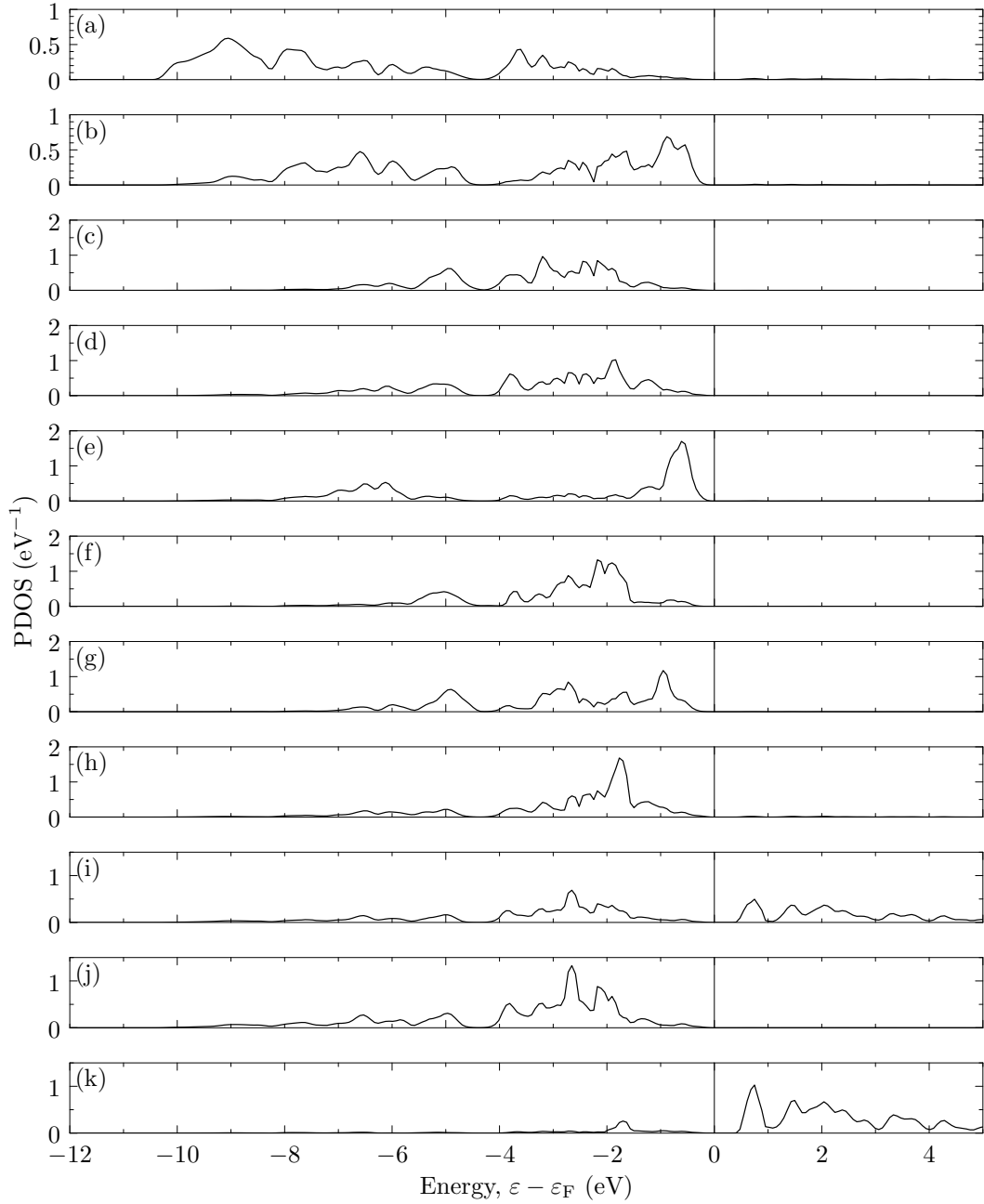


図 4.17 CoGa_3 型 RuGa_3 のルテニウムを中心とするクラスターの軌道、およびクラスター間の結合性、反結合性軌道に対する部分状態密度 (PDOS)。(a) s 様軌道、(b) p_y 様軌道、(c) $d_{3y^2-r^2}$ 様軌道、(d) d_{zx} 様軌道、(e) p_x 様軌道、(f) d_{xy} 様軌道、(g) d_{yz} 様軌道、(h) $d_{z^2-x^2}$ 様軌道、(i) p_z 様軌道、(j) 2 つのクラスターの p_z 様軌道間の結合性軌道、(k) 反結合性軌道。

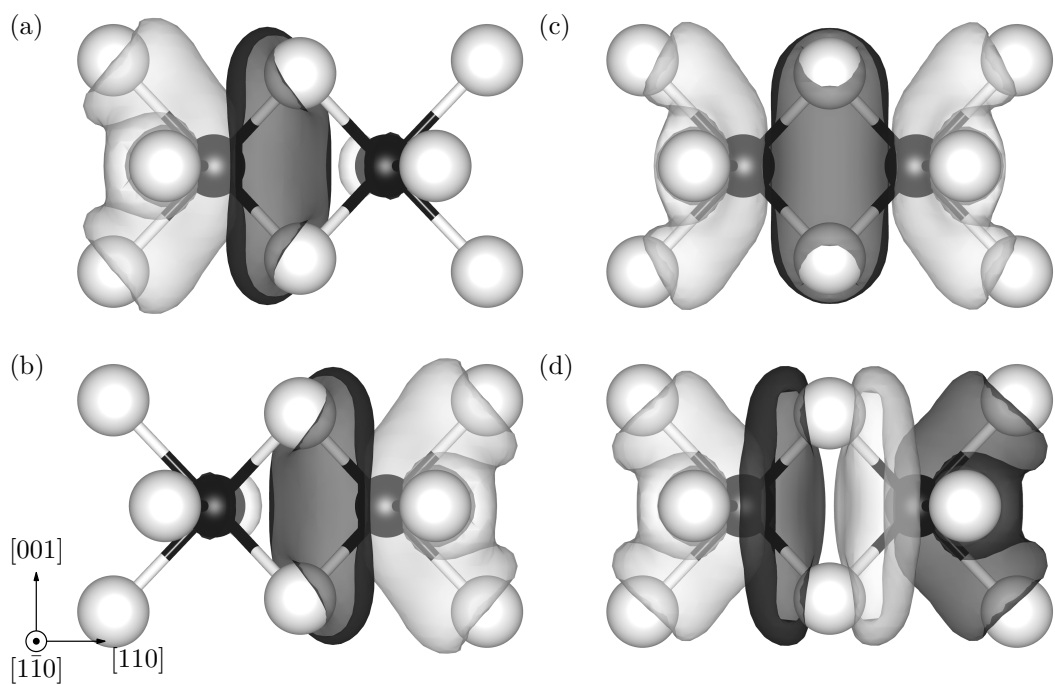


図 4.18 (a) 左側のルテニウムを中心とするクラスターの右側のクラスターの方を向いた p_z 様軌道、(b) 右側のルテニウムを中心とするクラスターの左側のクラスターの方を向いた p_z 様軌道、2つのクラスターの p_z 様軌道間の (c) 結合性軌道、(d) 反結合性軌道。原子球、ボンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はルテニウム、白球はガリウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

4.4 伝導帯のより多くのバンドを含むモデルへの改良

4.4.1 戦略

4.4.1.1 問題点

最局在ワニエ関数の方法は、バンド窓を大きくして構築するワニエ関数の個数を増やした極限では、デルタ関数に収束する方法である。その為、現状のモデルを、より多くの伝導帯のバンドを含む様に拡張する際には、何らかの付加的な制約条件を課す事が必要となる。ここでは最小限の拡張として次の二つの方法を新たに導入した。

4.4.1.2 ワニエ関数の中心に対する制約条件

本節ではクラスターに関連付ける事が可能なワニエ関数の構築を目指しているので、ワニエ関数の中心をクラスター中心の遷移金属位置に一致させる制約条件を導入した。個々のワニエ中心と、中心の設定値 ($\{\mathbf{r}_{n,0}^{(0)}\}$) との差の二乗和を

$$g_{\mathbf{r}}[\{w_{n,0}\}] \equiv \sum_{n=1}^J \left| \langle w_{n,0} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,0} \rangle - \mathbf{r}_{n,0}^{(0)} \right|^2 \quad (4.37)$$

と表し、*10ワニエ関数の条件付き局在化の問題を

$$\min_{\{U_{\mathbf{k}}\}} \left(\frac{1}{J} \sum_{n=1}^J \Omega[w_{n,0}] + \lambda_{\mathbf{r}} g_{\mathbf{r}}[\{w_{n,0}\}] \right) \quad (4.38)$$

と定式化した。ここで $\lambda_{\mathbf{r}}$ は正の実数値であり、実際の数値計算において数値誤差に由来する問題が生じない程度に大きな値を設定する。

4.4.1.3 バンドの再現性を改良する方法

Gygi 等 [93] は、最局在化の手続きが数学的には位置演算子 ($\hat{\mathbf{r}}$) を対角優位化する事と等価である事を示し、 $\hat{\mathbf{r}}$ 以外の興味のある演算子を同時に対角化する様に手法を拡張可能である事を提案している。Giustino 等 [94] は Gygi 等のアイデアに基づき、 $\hat{\mathbf{r}}$ と同時にハミルトニアン (\hat{H}) を対角化する条件を付け加え、両者の比率を決めるパラメータを調節する事で空間的に局在化した最局在ワニエ関数から、エネルギーの確定した固有ブロッホ関数までの間の中間的な状態を抽出する方法を提案している。本研究ではこれらのアイデアを基に、ワニエ関数を構築する手法の範囲内で次の様な拡張を行った。

まず滑らかなバンドを抽出する従来の disentanglement の方法 (4.21) は $\hat{\mathbf{r}}$ のブロック対角優位化に対応する。ここでは \hat{H} に対するブロック対角優位化を考える。構築したワニエ関数の集合に対して \hat{H} を完全にブロック対角化出来ていれば、それはワニエ関数を基底とする部分空間と対応する直交補空間との間の \hat{H} の行列要素が全て 0 である事を意味するので、ワニエ関数を基底とする強束縛模型を解いて得られるワニエ補間バンドが真のバンドと完全に一致する。この事から \hat{H} をブロック対角優位化する事は、バンドの再現性を改良する事に対応すると考えられる。

*10 ここで $\langle w_{n,\mathbf{R}} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{R}} \rangle = \langle w_{n,0} | \hat{\mathbf{r}} | w_{n,0} \rangle + \mathbf{R}$, $\forall \mathbf{R}$ であり、また設定値も $\mathbf{r}_{n,\mathbf{R}}^{(0)} = \mathbf{r}_{n,0}^{(0)} + \mathbf{R}$, $\forall \mathbf{R}$ とするので、 \mathbf{R} の項は相殺する。その為 \mathbf{R} に関する総和 (あるいは平均化) は明示的に行う必要は無い。

バンドの滑らかさ (あるいは $\hat{\mathbf{r}}$ のブロック対角優位性) を測る汎関数 (4.20) との類推で、バンドの再現性 (あるいは \hat{H} のブロック対角優位性) を測る汎関数を

$$\Omega_I^H[\{w_{n,\mathbf{R}}\}] \equiv \frac{1}{J} \sum_{n=1}^J \left[\langle w_{n,\mathbf{0}} | \hat{H}^2 | w_{n,\mathbf{0}} \rangle_{NV} - \sum_{\{\mathbf{R}'\}} \sum_{n'=1}^J \left| \langle w_{n',\mathbf{R}'} | \hat{H} | w_{n,\mathbf{0}} \rangle_{NV} \right|^2 \right] \quad (4.39)$$

$$= \frac{1}{J} \sum_{n=1}^J \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[\langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}^2 | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle_V - \sum_{n'=1}^J \left| \langle \tilde{\psi}_{n',\mathbf{k}} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle_V \right|^2 \right] d^3\mathbf{k} \quad (4.40)$$

$$\approx \frac{1}{JN} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \sum_{n=1}^J \left[\langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}^2 | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle_V - \sum_{n'=1}^J \left| \langle \tilde{\psi}_{n',\mathbf{k}} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle_V \right|^2 \right] \quad (4.41)$$

と定義した。この汎関数は半正定値であり、 $\Omega_I^H[\{w_{n,\mathbf{R}}\}] = 0$ であればワニエ補間バンドが真のバンドと完全に一致する事を意味する。この汎関数の最小化問題は従来の disentanglement の問題 (4.21) と競合する為、実数のパラメータ $\lambda_H \in [0, 1]$ を導入し、両者を組み合わせた最適化問題

$$\min_{\{V_{\mathbf{k}}\}} (\lambda_H^2 \Omega_I[\{w_{n,\mathbf{R}}\}] + (1 - \lambda_H^2) \Omega_I^H[\{w_{n,\mathbf{R}}\}]) \quad (4.42)$$

を設定した。^{*11} この方法は $\lambda_H = 1$ の時、従来の滑らかなバンドを抽出する disentanglement の方法に一致し、 λ_H の値を 1 から小さくしていくとバンドの再現性が徐々に改良される。この時バンドの滑らかさは徐々に損なわれるので、滑らかさと再現性のバランスを考慮して λ_H の値を調節する。^{*12}

4.4.2 Allr に対するクラスターモデルの拡張

4.4.2.1 計算条件

基礎とするバンド計算の条件は 4.3.1.1 節に記した条件をそのまま用いた。

4.4.2.2 spd + sd モデルの構築

金属クラスターのモデル [90] との類推で、伝導帯領域を担うクラスターの軌道は 1d, 2s 様軌道であると推測出来る。そこで凍結バンド窓を価電子帯領域の状態を含む様に、エネルギーで -15 eV から 0 eV に指定し、単位胞当たり 15 個のワニエ関数を構築する設定とした。ワニエ関数の個数はイリジウムを中心とするクラスターに対し、イリジウムの 5d 軌道由来の 5 個の軌道、および金属クラスターの低エネルギー状態としての 1s, 1p, 1d, 2s 軌道が構築されると想定して選択した。また全てのワニエ関数がイリジウムの位置に中心を持つ様に制約条件を課した。ここでは (4.42) の λ_H は 1.0 とし、従来の、バンドの滑らかさを基準とする disentanglement の方法を用いた。

構築したワニエ関数の集合に対して対称操作の表現行列の指標を計算した結果 (表 4.1、spd + sd model)、指標の値は整数個の既約表現の指標の和になっておらず、対称操作の表現の基底として不完全である事が分かった。また部分軌道角運動量成分 (q_l , $l = 0, \dots, 4$) の、全てのワニエ関数についての総和を計算した結果は、 $q_0 = 0.93$, $q_1 = 2.53$, $q_2 = 7.72$, $q_3 = 2.42$, $q_4 = 0.45$ であった。4.3.1 節で構築したモデルに 1d, 2s 様軌道を追加する事を想定しているので、表 4.2 の結果と比較して q_0 , q_2 がそれぞれ +1, +5 程度であれば良

^{*11} λ_H の二乗を使っているのは Giustino 等 [94] の定式を参考にした為であるが、一乗としても本質的な違いは無い。

^{*12} 最適な λ_H の値は解析の目的に依るので一般に一意に決める事は出来ないが、何らかの基準を設定して多くの場合に適切と考えられる様な値を自動的に決定する仕組みを模索する事も有効であると考えられる。

い。実際には q_0 の値はほとんど変わらず、また q_2 も +2.88 程度しか増大していないのに対し、 q_3 は 2.42 という有意に大きな値となった。これは構築されたモデルに有意な f 軌道成分が含まれる事を意味する。金属クラスターモデル [90] では、 $2s$ 様軌道の次に $1f$ 様軌道が現れるので、伝導帯の低エネルギー部分に $1f$ 様軌道が含まれる事は十分に考えられる。

4.4.2.3 $spd + sdf$ モデルの構築

前節の結果を踏まえ、イリジウムを中心とするクラスターの軌道として $1d$, $2s$ 軌道に加え、 $1f$ 軌道を含むモデルを構築する事を目指し、構築するワニエ関数の個数を 22 個に設定し直した。また前節同様、全てのワニエ関数がイリジウムの位置に中心を持つ様に制約条件を課し、 λ_H は 1.0 とした。

構築したワニエ関数の集合に対して対称操作の表現行列の指標を計算した結果 (表 4.1、 $spd + sdf$ model)、22 個のワニエ関数は可約表現 $2A_{1g} + 2E_g + 2T_{2g} + A_{2u} + 2T_{1u} + T_{2u}$ の基底となっている事が分かった。これは想定した軌道と適合する表現である。図 4.19 に構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと、構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度を、第一原理計算の結果として得た完全なバンド構造と状態密度とともに示す。対称操作の表現については改善したが、このモデルでは伝導帯の低エネルギー部分のバンドを十分に再現出来ていない。

4.4.2.4 $spd + sdf$ モデルの改良

バンドの再現性を改良する為に、 λ_H の値を徐々に小さくし、最終的に $\lambda_H = 0.1$ としてワニエ関数を構築した。まず対称操作の表現行列の指標は $\lambda_H = 1.0$ の場合と変わらず、22 個のワニエ関数は $2A_{1g} + 2E_g + 2T_{2g} + A_{2u} + 2T_{1u} + T_{2u}$ の基底となっている事が分かった。図 4.20 に構築したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドと、構築したワニエ関数の集合に対する部分状態密度を、第一原理計算の結果として得た完全なバンド構造と状態密度とともに示す。図 4.19 と比較して明らかな様に、伝導帯の特に 15 eV 程度までの低エネルギー領域のバンドの再現性が向上している。

4.4.2.5 $spd + sdf$ モデルのクラスターの軌道

イリジウム位置の点群に基づき、ワニエ関数を対称化、またオンサイトハミルトニアンを対角化する事で、良い基底関数を構築した。構築した基底をクラスターの軌道と呼ぶ事とする。クラスターの軌道の既約表現の分類、軌道エネルギー、部分軌道角運動量成分、軌道の広がりを表 4.7 に、また可視化した結果を図 4.21 に示す。まず低エネルギーから 9 つの軌道は 4.3.1 節で構築した軌道と定性的に同一の軌道であり、Ir $5d_{yz}$ 様軌道は表 4.2 の d_{yz} 様軌道に、Ir $5d_{3z^2-r^2}$ 様軌道は表 4.2 の $d_{3z^2-r^2}$ 様軌道に、 $1s$ 様軌道は表 4.2 の s 様軌道に、 $1p_z$ 様軌道は表 4.2 の p_z 様軌道にそれぞれ対応する。^{*13} 従って、構築されたモデルは元々のモデルの拡張になっている事が分かる。

残りの 13 個の軌道は $1d$ 様軌道、 $2s$ 様軌道、 $1f$ 様軌道と分類した。 $1f_{xyz}$ 様軌道、 $1f_{y(z^2-x^2)}$ 様軌道の分類はほとんど曖昧さが無いと言えるだろう。 $1f_{z(5z^2-3r^2)}$ 様軌道は、既約表現が p 軌道と同一の T_{1u} であり、また部分軌道角運動量成分を見ると 0.25 程度の大きな p 軌道成分がある。この p 軌道成分の起源としては、

^{*13} 軌道エネルギー等の具体的な値は表 4.2 と異なる値となっているが、主な理由として次の二つが考えられる。一つは、伝導帯の状態をより多く含む事でより局在化した軌道が構築された為であると考えられる。特に Ir $5d_{yz}$ 様軌道は軌道エネルギーが相対的に高くなり、また軌道の広がりが小さくなっているためこの理由で良く説明できる。もう一つは、伝導帯の低エネルギー部分のバンドの再現性を向上させた為で、その結果として全体の軌道エネルギーが低下した為であると考えられる。この効果は伝導帯の高エネルギー部分の状態を多く含む軌道ほど顕著に現れ、また軌道は相対的に広がると考えられるので、特に $1p$ 様軌道の軌道エネルギーと軌道の広がりの変化について良く説明出来る。

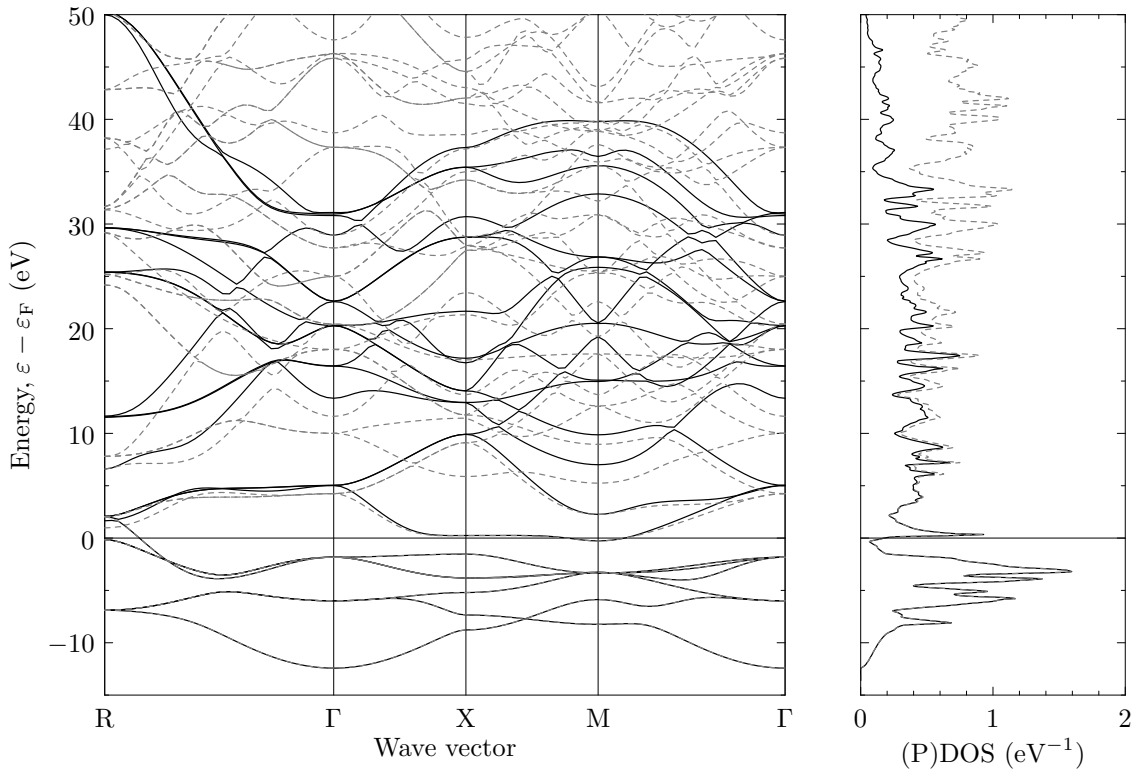


図 4.19 CsCl 型 AlIr のバンド構造と状態密度 (DOS)。点線は第一原理計算の結果得たバンド構造と状態密度に、実線は (4.42) の λ_H を 1.0 として伝導帯の低エネルギー部分を含む様に構築し直したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドとそれらのワニエ関数の集合に対する部分状態密度 (PDOS) に対応する。波数ベクトルのラベルは図 4.5(b) と対応している。

一つは $1p_z$ 様軌道との混成が考えられる。しかしながら $1f_{z(5z^2-3r^2)}$ 様軌道の p 軌道成分と $1p_z$ 様軌道の p 軌道成分との和は 1.00 より大きく、さらに高エネルギーの状態である $2p_z$ 様軌道とも混成していると考えられる。 $2p$ 軌道は金属クラスターのモデル [90] で $1f$ 軌道の次にエネルギーが低い軌道である。 $1d$ 様軌道、 $2s$ 様軌道には、比較的大きな g 軌道成分があるが、金属クラスターのモデル [90] を考えると $2p$ 軌道の次に $1g$ 軌道が現れるので、 $1g$ 様軌道との混成の結果であると解釈出来る。 $2s$ 様軌道については、 s 軌道成分よりも g 軌道成分の方が多く、単純には $2s$ 様軌道とするよりも $1g_{5(x^4+y^4+z^4)-3r^4}$ 軌道とする方が妥当であると考えられるが、ここでは便宜的に $2s$ 様軌道としている。新たに構築した 13 個の軌道の中で、最も軌道エネルギーが低いのは $1f_{xyz}$ 軌道であった。この事からも伝導帯の低エネルギー部分のバンドを再現する為には $1f$ 様軌道をモデルに含める必要がある事が分かる。

図 4.22 に構築したクラスターの軌道に対する部分状態密度を示す。Ir $5d_{yz}$ 様軌道、Ir $5d_{3z^2-r^2}$ 様軌道、 $1s$ 様軌道、 $1p_z$ 様軌道については、それぞれ図 4.7 に示した t_{2g} 様軌道、 e_g 様軌道、 s 様軌道、 p 様軌道とほぼ同一の部分状態密度である。新たに構築した 13 個の軌道は全て、概ね伝導帯のみに寄与がある。結果として AlIr に関しては伝導帯の低エネルギー部分のバンドについても、遷移金属を中心とするクラスターの低エネルギー状態 (当初の推測では $1d$, $2s$ 軌道のみであったが、さらに $1f$ 軌道を含む) に帰属可能である事を示す事が出来た。

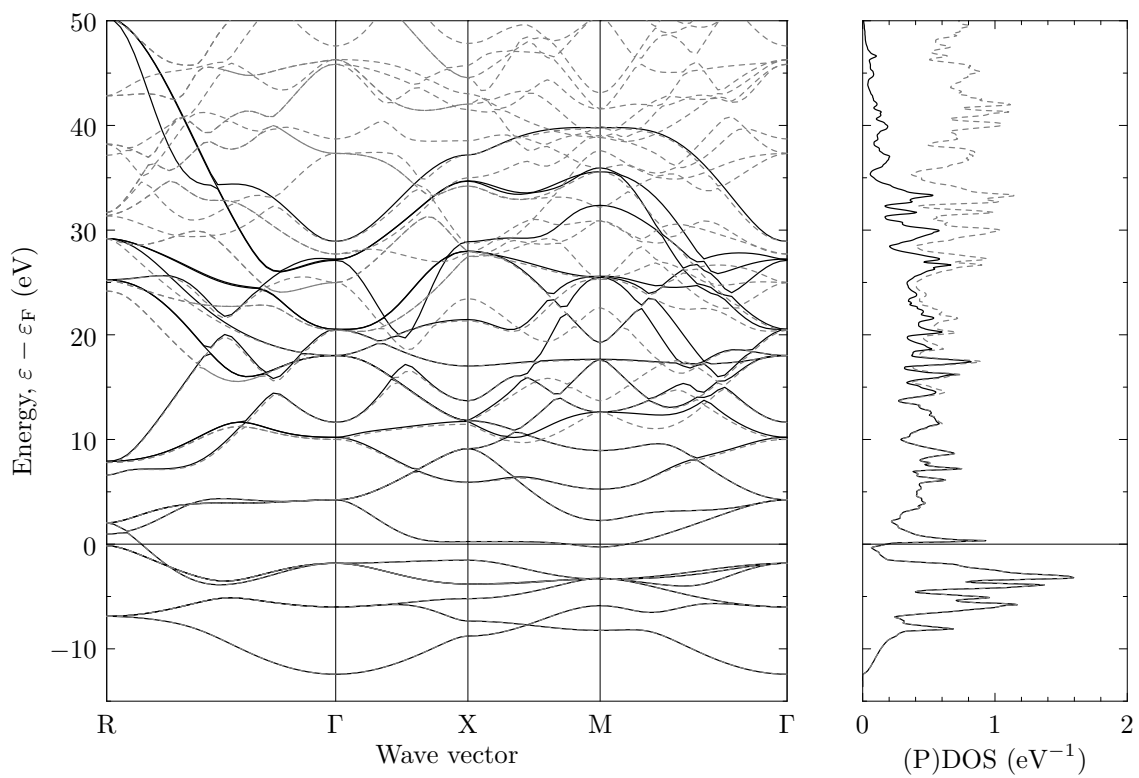


図 4.20 CsCl 型 AlIr のバンド構造と状態密度 (DOS)。点線は第一原理計算の結果得たバンド構造と状態密度に、実線は (4.42) の λ_H を 0.1 としして伝導帯の低エネルギー部分を含む様に構築し直したワニエ関数を用いて計算したワニエ補間バンドとそれらのワニエ関数の集合に対する部分状態密度 (PDOS) に対応する。波数ベクトルのラベルは図 4.5(b) と対応している。

表 4.7 CsCl 型 Allr のイリジウムを中心とするクラスターの軌道の既約表現、フェルミエネルギーを原点とする軌道エネルギー (オンサイトハミルトニアン固有値) の値 ($\varepsilon - \varepsilon_F$)、軌道当たりの部分軌道角運動量成分 (q_l , $l = 0, \dots, 4$)、軌道の広がり ($\sqrt{\Omega} = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2}$)。同一の既約表現に属する軌道は、全てのパラメータが同一の値であるので、一つだけを代表させて掲載している。

軌道	既約表現	$\varepsilon - \varepsilon_F$ (eV)	q_0	q_1	q_2	q_3	q_4	$\sqrt{\Omega}$ (nm)
Ir $5d_{yz}$ -like	T_{2g}	-3.5	0.00	0.00	0.98	0.00	0.00	0.10
Ir $5d_{3z^2-r^2}$ -like	E_g	-2.3	0.00	0.00	0.98	0.00	0.01	0.09
$1s$ -like	A_{1g}	-1.9	0.94	0.00	0.00	0.00	0.05	0.14
$1p_z$ -like	T_{1u}	5.9	0.00	0.82	0.00	0.10	0.00	0.16
$1f_{xyz}$ -like	A_{2u}	13.1	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00	0.18
$1d_{yz}$ -like	T_{2g}	16.0	0.00	0.00	0.77	0.00	0.12	0.17
$1f_{y(z^2-x^2)}$ -like	T_{2u}	21.5	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00	0.16
$1f_{z(5z^2-3r^2)}$ -like	T_{1u}	23.5	0.00	0.25	0.00	0.59	0.00	0.16
$2s$ -like	A_{1g}	23.7	0.41	0.00	0.00	0.00	0.44	0.19
$1d_{3z^2-r^2}$ -like	E_g	25.9	0.00	0.00	0.64	0.00	0.28	0.17
Total	—	—	1.35	3.22	8.50	5.72	1.42	—

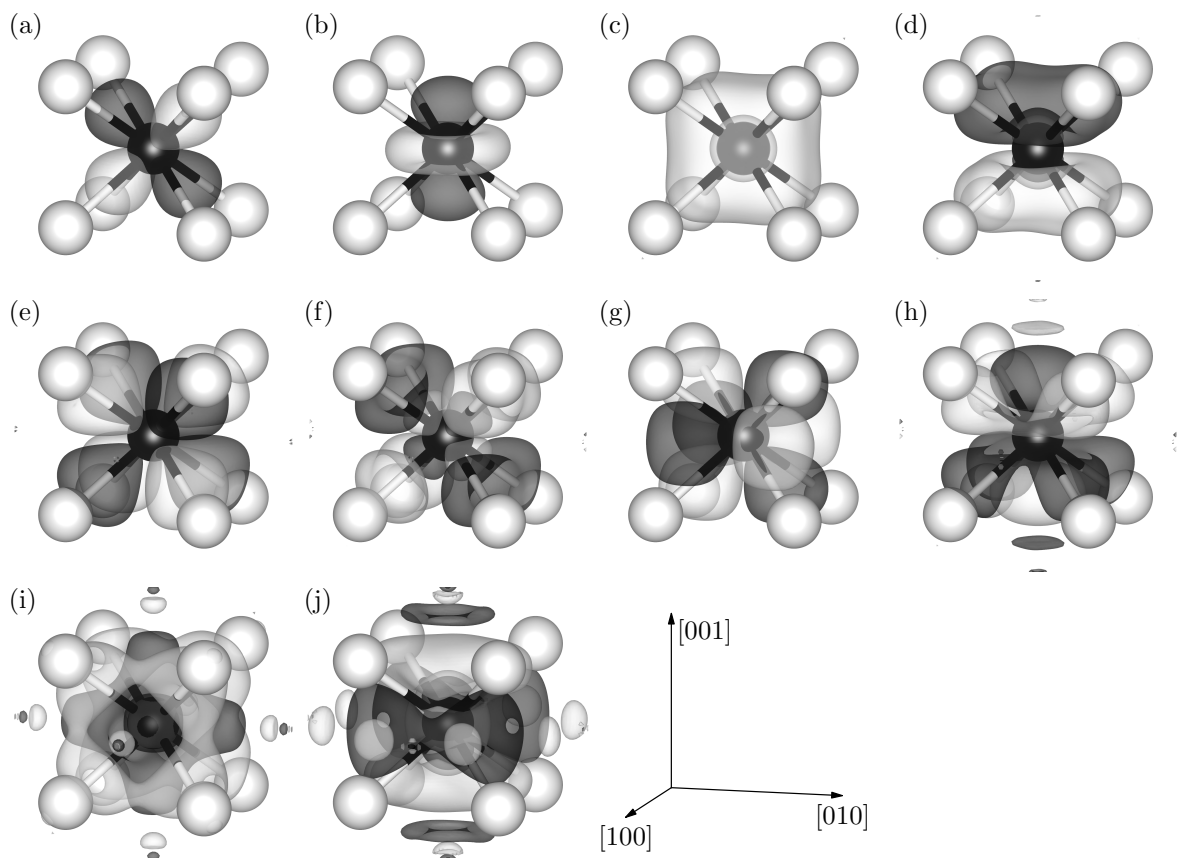


図 4.21 CsCl 型 AlIr に対する伝導帯の低エネルギー部分を含むモデルのイリジウムを中心とするクラスターの軌道。(a) Ir $5d_{yz}$ 様軌道、(b) Ir $5d_{3z^2-r^2}$ 様軌道、(c) $1s$ 様軌道、(d) $1p_z$ 様軌道、(e) $1f_{xyz}$ 様軌道、(f) $1d_{yz}$ 様軌道、(g) $1f_{y(z^2-x^2)}$ 様軌道、(h) $1f_{z(5z^2-3r^2)}$ 様軌道、(i) $2s$ 様軌道、(j) $1d_{3z^2-r^2}$ 様軌道。原子球、ポンドを表す棒は原子の位置関係を表す為の便宜的なものである。黒球はイリジウム、白球はアルミニウムに対応する。軌道の等値面はその内部の累積確率密度が 90% になる様を選んである。軌道表面の色は等値面における波動関数の符号に対応する。これらの図は VESTA 3[91] を用いて描画した。

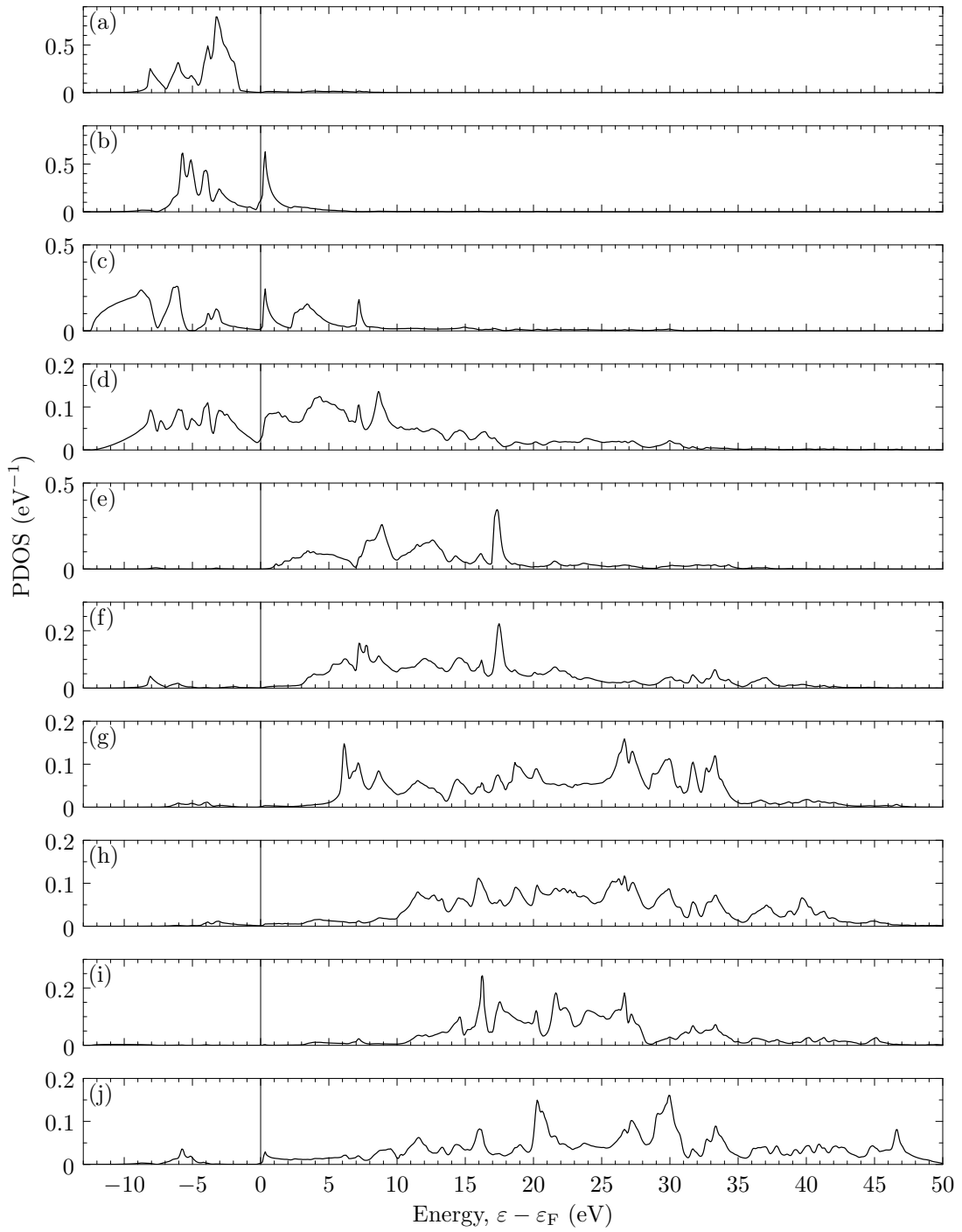


図 4.22 CsCl 型 AlIr に対する伝導帯の低エネルギー部分を含むモデルの、イリジウムを中心とするクラスターの軌道に対する部分状態密度 (PDOS)。(a) Ir $5d_{yz}$ 様軌道、(b) Ir $5d_{3z^2-r^2}$ 様軌道、(c) $1s$ 様軌道、(d) $1p_z$ 様軌道、(e) $1f_{xyz}$ 様軌道、(f) $1d_{yz}$ 様軌道、(g) $1f_{y(z^2-x^2)}$ 様軌道、(h) $1f_{z(5z^2-3r^2)}$ 様軌道、(i) $2s$ 様軌道、(j) $1d_{3z^2-r^2}$ 様軌道。

4.5 本研究とは異なるアプローチの研究例について

本研究と同時期に行われた研究で、Yannello 等 [95] は、reversed approximation molecular orbital 法 [96] という解析手法を用いて、本研究で扱った TiSi_2 型 RuAl_2 を含む一連の化合物、Nowotny の煙突梯子構造化合物のバンド構造の解析を行った結果、遷移金属当たりの価電子数に関して $18 - n$ という規則を見出している。特に Nowotny の煙突梯子構造化合物については $n = 4$ としている。 n は遷移金属間の結合数である。定性的な解釈は本研究と矛盾が無く、また $18 - n$ 則は本研究の $5t + 4c - b$ 則の特別な場合に当たり、 $b = nc/2, t = c$ と換算出来る。従って RuAl_2 に対しては、異なる 2 つの方法によって、等価なモデルの妥当性が示された事になる。今後、我々の方法と、彼等の方法を比較し、それぞれの利点、欠点を検討する事で、解析法の改良につながる事が期待される。

4.6 小括

第 2 章において見出した半金属的なバンド構造を有する Al-Cu-Ir 系 C_2 相に対する $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルのバンド構造の解析の結果見出された、クラスターに基づく価電子帯形成のモデル [1] が、 C_2 相以外の 13 族元素・遷移金属間化合物にも適用出来る可能性に着目した。具体例として特に CsCl 型 Allr、 TiSi_2 型 RuAl_2 、 CoGa_3 型 RuGa_3 を取り上げ、モデルの適用可能性の検証を行った。また特に結晶構造の単純な Allr に着目し、モデルを伝導帯の低エネルギー部分を含む様に拡張する事を試みた。

4.3 節では、CsCl 型 Allr、 TiSi_2 型 RuAl_2 、 CoGa_3 型 RuGa_3 のそれぞれについて、バンド構造の解析を行った結果を示した。第一原理バンド計算法により計算されたバンド構造の、価電子バンドと一部の伝導帯のバンドから最局在ワニエ関数を構築した結果、全てのワニエ関数は遷移金属位置近傍に収束した。そこで遷移金属を中心とするクラスターを考え、同一クラスターに収束したワニエ関数について、オンサイトハミルトニアンを対角化、遷移金属位置の点群に基づく対称化を行い、クラスターに帰属可能な良い基底関数、クラスターの軌道を得た。各クラスターに帰属された軌道は C_2 相の場合 [1] と同様に、遷移金属に由来する d 様軌道、および金属クラスターモデル [90] との類推で理解可能な $1s$ 様軌道、 $1p$ 様軌道から成る軌道であると解釈出来た。部分状態密度を調べた結果、Allr では s 様軌道、 p 様軌道、 e_g 様軌道の計 6 個、 RuAl_2 では $d_{3y^2-r^2}$ 様軌道、 p_x 様軌道、 d_{zx} 様軌道、 p_z 様軌道の計 4 個、 RuGa_3 では p_z 様軌道が価電子帯と伝導帯の両方に、その他の軌道は価電子帯のみに寄与している事が分かった。価電子帯と伝導帯に寄与を持つ軌道は隣接するクラスター間での共有結合により、Allr の場合は 6 個の軌道の線形結合により構成される sp^3d^2 型の混成軌道間、 RuAl_2 の場合は 4 個の軌道の線形結合により構成される sp^3 型の混成軌道間、 RuGa_3 の場合は p_z 様軌道間の結合性軌道と反結合性軌道に分裂し、結果として結合性軌道は主に価電子帯のみに寄与する価電子軌道、反結合性軌道は主に伝導帯のみに寄与する伝導帯の軌道となる事が分かった。従って C_2 相に対して見出した価電子帯形成のモデルが Allr、 RuAl_2 、 RuGa_3 に対しても有効である事が示された。

4.4 節では、特に結晶構造の単純な Allr に着目し、モデルを伝導帯の低エネルギー部分を含む様に拡張する事を試みた。その為の方法として、従来の最局在ワニエ関数の方法を拡張する形で、ワニエ関数の中心をクラスター中心に明示的に固定する制約条件、およびバンドの再現性を改良する方法を考案し、導入した。始めに金属クラスターモデル [90] との類推で、伝導帯の低エネルギー部分を担うクラスターの軌道は $1d$ 様軌道、 $2s$ 様軌道であると考え、計 15 個の軌道を構築する条件でワニエ関数の構築を試みた。結果としてこの条件で構築された軌道は、クラスター中心の遷移金属位置の点群の表現として不完全なものになっており、モデルとし

て不適當であると判断した。部分軌道角運動量成分を調べた結果、有意な f 軌道成分が含まれている事が分かった。金属クラスターモデル [90] を考えると $2s$ 軌道の次に $1f$ 軌道が現れるので、伝導帯の低エネルギー部分には $1d$ 軌道、 $2s$ 軌道だけでなく $1f$ 軌道も含まれる事を示唆するものと考えられた。そこで構築するワニエ関数の個数を 22 個に増やし、再度ワニエ関数の構築を試みた。結果として、22 個の軌道はクラスター中心の遷移金属位置の点群の表現になっており、適当なモデルが得られたと判断した。さらに伝導帯の低エネルギー部分の表現を改良する為に、新たに考案したバンドの再現性を改良する方法を適用し、フェルミエネルギー上 15 eV 程度までの領域をほぼ再現するモデルの構築に成功した。構築したワニエ関数についてオンサイトハミルトニアンを対角化、遷移金属位置の点群に基づく対称化を行い、クラスターに帰属可能な良い基底関数、クラスターの軌道を得た。低エネルギー側から 9 個の軌道は拡張前のモデルにおいて構築された軌道と定性的に等価な軌道であり、元々のモデルの拡張になっている事が確認出来た。新たに構築された軌道はクラスターの $1d$ 様軌道、 $2s$ 様軌道、 $1f$ 様軌道と解釈可能なものであり、Allr に関しては伝導帯の低エネルギー部分についても金属クラスターモデル [90] との類推で理解可能である事が確かめられた。

第5章

結論

5.1 総括

本研究では熱電材料として高い性能を有する可能性のある半導体近似結晶の実現を目指し、第一原理計算を用いた半導体候補材料の探索 (第2章)、見出した候補材料の実現可能性の実験的な検証 (第3章)、および将来の探索を効率化する為にバンドギャップ形成機構を解析するための基礎的なモデルの構築 (第4章) を行った。

第2章では Al-TM-TM 系で数多く発見されている C_2 相 (1/0 立方晶近似結晶) に特に着目し、第一原理バンド計算手法を用いて、半導体の候補材料の探索を行った。3 元系の C_2 相に対して作成したモデルの範囲では、0.15 eV 程度の十分な大きさのエネルギーギャップ [7] を有する半導体を見つける事は出来なかったが、バンドギャップを有するモデルのほとんどについて成り立つ (スピン当たりの) 価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) を見出す事が出来た。この事は様々な元素系の C_2 相に適用可能な普遍的なバンドギャップ形成機構が存在する事を示唆するものである。また直接バンドギャップの大きさ、実験の構造モデル、組成との対応の良さ、および上述の価電子バンド数に関する普遍的な規則に従う事から、バンドギャップを持つ C_2 相の典型的なモデル材料としては、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルが最も適していると判断し、以降の探索の母材料、あるいはバンドギャップ形成機構の解析の為にモデル材料として用いた。次に半導体となる為の必要条件から考え、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルの一部のアルミニウムを珪素に置換した $\text{Al}_{33}\text{Si}_6\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを作成し、バンド構造を計算したところ、0.17 eV 程度の間接バンドギャップを持つ半導体となる結果を得た。そこでこのモデルの熱力学的な安定性を検討する為に、生成エンタルピーの計算を行った。安定性の比較対象として、元素単体、CsCl 型 Allr、および珪素置換していない $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルを検討したところ、珪素置換したモデルの実現可能性は棄却されず、競合相が存在しなければ実現出来る可能性が残された。

第3章では、第2章において見出した“Al-Cu-Ir 系 C_2 相の一部のアルミニウムを珪素に置換する事で半導体が得られる可能性”を検証する為、実験的に C_2 相への珪素置換を試みた。また作製した C_2 相単相試料の熱電特性を実験的に評価し、第一原理計算で得たバンド構造から計算される値との比較を行った。常圧、1173 K の条件で系統的に試料を作製した結果、Al-Cu-Ir 系 C_2 相への珪素の固溶限はモル分率で 0.04 程度であり、計算のモデルで想定しているモル分率 (≈ 0.10) は実現出来ない事が明らかとなった。また固溶限を超えた場合、主として Al-Si-Ir 系の未知相が生成する事が明らかとなった。熱電特性を評価した結果は、目標とする珪素置換濃度を実現出来ていない事からも予想される通り、高い性能は得られなかった。ゼーベック係数の実験値と計算値を比較した結果、いずれの試料も単位胞当たりの有効価電子数が 114 程度であるとすれば良く説明出来る事が分かった。これは珪素濃度だけから期待される有効価電子数とは対応しないが、アルミ

ニウム、銅、イリジウム比が想定していたものと異なる事に由来する。計算では有効価電子数 116 程度で、特に半導体のモデルにおいて $250 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度の高いゼーベック係数が予想された。さらに電気伝導率、熱伝導率の実験値と計算値を比較する事で、電子の平均自由行程、格子熱伝導率の値を見積もったところ、平均自由行程は格子定数の程度の 1 nm から 2 nm 程度であり、また室温における格子熱伝導率は $2 \text{ W}/\text{mK}$ 以下の比較的低い値であった。最後に平均自由行程と格子熱伝導率の値を参考に半導体的なバンド構造が実現した場合の熱電性能指数の値を推定したところ、高性能材料の実現が難しい室温付近においても現実的なパラメータの範囲で実用化の目安である $zT = 1$ に近い性能が得られる可能性がある事が分かった。

第 4 章と関連した内容で、参考文献 [1] において著者等は $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルのバンド構造について議論しており、結果として価電子帯の形成機構をクラスターと関連付けて説明するモデルを見出している。このモデルによれば第 2 章で見出した価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) はより一般的な $5t + 4c - b$ 則に帰着する。ここで 5 は d 軌道の縮重度、 t は基本単位胞当たりの遷移金属数、 4 は s 軌道、 p 軌道の縮重度の和、 c は基本単位胞当たりのクラスター数、 b はクラスター間の共有結合数である。第 4 章ではこのモデルが、 C_2 相以外の 13 族元素・遷移金属間化合物にも適用出来る可能性に着目し、具体例として CsCl 型 AlIr 、 TiSi_2 型 RuAl_2 、 CoAl_3 型 RuGa_3 のバンド構造を解析、モデルの適用可能性の検証を行った。結果としてこれらの化合物における価電子帯形成は、 C_2 相と同様にクラスターを中心とする軌道を考え、クラスター間の共有結合を考慮する事で説明可能である事が確かめられた。これらの化合物は、近似結晶と比較して結晶構造が単純で扱い易く、また AlIr はフェルミエネルギー近傍に深い擬ギャップ (状態密度の落ち込み) があるものの半導体や半金属ではなく、一方 RuAl_2 と RuGa_3 は狭ギャップ半導体である事から、半導体と非半導体の典型例になっており、近似結晶や準結晶を含む 13 族元素・遷移金属間化合物における半導体形成機構を調べる為の基礎的なモデル材料になると期待出来る。またこれまでのモデルは基本的に価電子帯に対するものであり、バンドギャップ形成の議論に必要な伝導帯の低エネルギー部分を十分に記述出来ていないという問題があった。そこで特に結晶構造の単純な AlIr に着目し、モデルを伝導帯の低エネルギー部分を含む様に拡張する事を試みた。その為の方法として、従来の最局在ワニエ関数の方法 [58, 59, 88] を拡張する形で、ワニエ関数の中心をクラスター中心に固定する制約条件、およびバンドの再現性を改良する方法を考案し、導入した。伝導帯の低エネルギー部分は当初、金属クラスターのモデル [90] との類推で、クラスターの $1d$ 、 $2s$ 軌道により表現出来ると予想したが、結果としてさらに $1f$ 軌道を含める事で適当なモデルの構築に成功した。従って AlIr に関しては、伝導帯の低エネルギー部分についても金属クラスターのモデル [90] との類推で理解し得る事を確認出来た。

5.2 今後の展望

多くの C_2 相のモデルに対して成り立つ価電子バンド数に関する規則 ($58 + 5 \times [\text{遷移金属数}]$) は、 $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Ir}_{15}$ ($Fm\bar{3}$) モデルのバンド構造を解析した結果 [1]、より一般的な $5t + 4c - b$ 則に帰着された。この規則によれば、同一のクラスター配置を持つ近似結晶については C_2 相と全く同様に (同一の c 、 b の値によって) 規則が適用可能であると期待される。拙著論文 [1] でも議論しているが、この予想が成り立つ事を示唆する例を挙げる。Mihalkovič 等 [97] は Al-Ir 系の C 相に対する $\text{Al}_{11}\text{Ir}_4$ モデル (基本単位胞当たり $\text{Al}_{44}\text{Ir}_{16}$) において、特定の原子配置が実現した場合に 0.04 eV 程度の間接ギャップを持つ半導体となる可能性を報告しているが、 C 相は局所的な原子配置は C_2 相と異なるものの、クラスターという疎視化した対象に着目すると C_2 相と同一のクラスター配置である。クラスター数 (c) とクラスター間の共有結合数 (b) については C_2 相と同様に $c = 16$ 、 $b = 6$ であるとすれば、遷移金属数 (t) のみが異なり $t = 16$ となるので、(スピン当たりの) 価電子バ

ンド数は $16 \times 5 + 16 \times 4 - 6 = 138$ と評価出来る。これは基本単位胞当たりの価電子数 $3 \times 44 + 9 \times 16 = 276$ の半分になっており、適切に (スピン当たりの) 価電子バンド数を説明出来ている。C₁ 相もまたクラスターのみに着目すれば、C₂ 相と同一のクラスター配置であると考えられるので、同様に価電子バンド数を予測可能であると期待出来る。ただし実際に価電子バンド数を算出する為にはさらに単位胞当たりの遷移金属数を知る必要がある。この事を踏まえ、実験的な探索においては単位胞当たりの各元素数を正確に決定していく事が有効であると考えられる。その為には、格子定数、組成、真密度を高い精度で決定する必要がある。計算では予め組成を決めたとしても、対応する構造モデルは無数に考える事が出来、安定性の評価は容易ではない。一方実験ではある組成において目的とする相が安定に存在するかどうかは、原理的には一つの試料を調べれば明らかに出来る。単位胞当たりの各元素数のデータを蓄積していく事で、近似結晶が安定に存在し、かつ半導体となる為の必要条件を満たす様な組成域を効率的に特定する事が出来ると考えられる。

本研究では Al-Cu-Ir 系の C₂ 相の一部のアルミニウムを珪素に置換する事で半導体近似結晶の実現を目指したが、主に Al-Si-Ir 系の未知相が競合相として存在する為、目的とする珪素濃度を実現する事が出来なかった。この結果は例えば次の様な方法で改善される可能性がある。一つは珪素置換ではなく、あるいは珪素置換と組み合わせる形で、アルミニウム、銅、イリジウム濃度を調節する事で目的とする価電子濃度を実現する事である。当初この方法では、目的とする価電子濃度が実現したとしてもバンド構造は半金属的なままであって半導体にはならないと予想していた。しかしながら実験的に評価したゼーベック係数を計算値と比較して検討した結果、特に単位胞当たりのイリジウム数が変化した場合にバンド構造に変化が生ずる可能性が見出されており (3.2.7.3 節)、検討の余地があると言える。もう一つの方法は、例えばイリジウムを同族のロジウムに変更する事である。Al-Si-Rh 系に対応する未知相が存在しない可能性もあり、さらに他の競合相が存在しなければ、目的とする珪素濃度を実現出来る可能性がある。ただし第 2 章で行った計算の結果では、Al₃₉Cu₈Rh₁₅ モデルの直接バンドギャップは Al₃₉Cu₈Ir₁₅ モデルよりも 0.3 eV 程小さく (表 2.12)、半導体を実現したとしても十分なエネルギーギャップが得られない可能性がある。この他に、第 5 元素を加える事で競合相の生成を阻害する様な方法も考え得るが、その様な方法が実際に可能であるのか、どの元素を使えば良いのかなどは明らかではない。

理論的に半導体形成機構を明らかにする為の研究としては、CsCl 型 AlIr 以外の化合物、TiSi₂ 型 RuAl₂、CoGa₃ 型 RuGa₃、および近似結晶についても伝導帯の低エネルギー部分を含む様にモデルを拡張する事が第一の課題である。これらの化合物についてモデルを拡張する際には、AlIr では顕在化しなかった問題が表れる可能性も残されている。得られたモデルから、軌道間のハミルトニアン of 主要な行列要素を抽出、パラメータ化し、そのパラメータ依存性を系統的に調べる事で、半導体形成のための十分条件を特定する。さらにハミルトニアン of 行列要素と原子軌道との対応関係を調べ、十分条件が成り立つ様な局所的な原子配列を検討していく事が課題となる。原子軌道との対応関係を調べる為には、構築したワニエ関数をさらに原子軌道によって展開する方法の実装が必要となる。また、考えたモデルが実験的に実現出来なければならないので、熱力学的な安定性との関係も調べていく必要がある。

本研究では 1/0 立方晶近似結晶に分類される C₂ 相に特に着目したが、他の型の近似結晶、あるいは準結晶についても今後検討していく必要がある。本研究で得た知見を生かしていく為には $5t + 4c - b$ 則が適用可能であるかどうかが問題となる。準結晶に対しては第一原理計算手法を使って直接バンド構造を調べる事は現状では難しいと考えられるが、 $5t + 4c - b$ 則はクラスターの分布、すなわち結晶構造が明らかであれば利用可能であるという利点がある。

謝辞

本研究の一部は一般社団法人日本アルミニウム協会の平成 24 年度アルミニウム研究助成事業より御支援頂きました。この場をお借りして感謝申し上げます。

物質系専攻の有馬孝尚先生、芝内孝禎先生、生産技術研究所の枝川圭一先生、中央大学の石井靖先生には長期に渡り博士論文審査の副査を御担当頂きました。本当にありがとうございました。

指導教員の木村薫教授にはまず、熱電材料、準結晶というどちらをとっても複雑で深遠なテーマを与えてくださったことに感謝致します。研究を進める上でもいつも適確なアドバイスをくださり、とても勉強になりました。また研究だけでなく、生活状況なども気にかけていただき非常に心強く感じました。本当にありがとうございました。

高際良樹助教授には実験方法を一から教えていただいたこと、また研究生活におけるアドバイスなどもしていただきとても助かりました。高際さんの卒なく実験をこなす姿にはいつも感銘させられています。

他、研究室の皆様のおかげで楽しい研究室生活を過ごすことができました。あらためて感謝したいと思います。

最後に大学に入ってから生活を陰ながら応援してくれている両親に感謝したいと思います。できれば今後は 5 年に 1 度くらいは帰省できるよう余裕を持った生活を送れるよう努力したいと思います。ありがとうございました。

平成 26 年 12 月吉日

北原 功一

付録 A

各元素系の C_2 相のモデルの構造緩和後の原子位置

表 A.1 2.3.2 節の計算条件で緩和した $Al_{39}Pd_{15}Fe_8$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Pd	0	0	0
B	Pd	0.25	0.25	0.25
C	Pd	0	0.146	0.240
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Fe	0.408	0.408	0.408
F	Al	0.317	0	0
G	Al	0.092	0.092	0.092
H	Al	0.098	0.258	0.159

表 A.2 2.3.2 節の計算条件で緩和した $Al_{39}Pd_{15}Co_8$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Pd	0	0	0
B	Pd	0.25	0.25	0.25
C	Pd	0	0.150	0.236
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Co	0.404	0.404	0.404
F	Al	0.324	0	0
G	Al	0.092	0.092	0.092
H	Al	0.097	0.259	0.157

表 A.3 2.3.2 節の計算条件で $Al_{39}Pd_{13}Ru_{10}$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Pd	0	0	0
B	Ru	0.25	0.25	0.25
C	Pd	0	0.147	0.239
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Ru	0.404	0.404	0.404
F	Al	0.313	0	0
G	Al	0.091	0.091	0.091
H	Al	0.100	0.255	0.161

表 A.4 2.3.2 節の計算条件で $Al_{42}Pd_{12}Ru_8$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Al	0	0	0
B	Al	0.25	0.25	0.25
C	Pd	0	0.145	0.232
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Ru	0.405	0.405	0.405
F	Al	0.314	0	0
G	Al	0.095	0.095	0.095
H	Al	0.094	0.260	0.158

表 A.5 2.3.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{39}\text{Pd}_8\text{Rh}_{15}$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Rh	0	0	0
B	Rh	0.25	0.25	0.25
C	Rh	0	0.150	0.242
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Pd	0.405	0.405	0.405
F	Al	0.301	0	0
G	Al	0.091	0.091	0.091
H	Al	0.097	0.252	0.160

表 A.6 2.3.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{39}\text{Pd}_8\text{Ir}_{15}$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Ir	0	0	0
B	Ir	0.25	0.25	0.25
C	Ir	0	0.149	0.240
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Pd	0.405	0.405	0.405
F	Al	0.299	0	0
G	Al	0.091	0.091	0.091
H	Al	0.098	0.253	0.160

表 A.7 2.3.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{13}$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Ru	0	0	0
B	Cu	0.25	0.25	0.25
C	Ru	0	0.153	0.246
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Cu	0.408	0.408	0.408
F	Al	0.301	0	0
G	Al	0.091	0.091	0.091
H	Al	0.093	0.254	0.155

表 A.8 2.3.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{41}\text{Cu}_8\text{Ru}_{13}$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Ru	0	0	0
B	Al	0.25	0.25	0.25
C	Ru	0	0.154	0.245
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Cu	0.409	0.409	0.409
F	Al	0.302	0	0
G	Al	0.090	0.090	0.090
H	Al	0.091	0.254	0.154

表 A.9 2.3.2 節の計算条件で緩和した $\text{Al}_{39}\text{Cu}_8\text{Rh}_{15}$ モデルの原子位置 (慣用的格子座標)。

サイト	原子	原子位置		
		x	y	z
A	Rh	0	0	0
B	Rh	0.25	0.25	0.25
C	Rh	0	0.151	0.244
D	Al	0.5	0.5	0.5
E	Cu	0.408	0.408	0.408
F	Al	0.299	0	0
G	Al	0.091	0.091	0.091
H	Al	0.100	0.253	0.161

付録 B

元素単体、CsCl 型 AlIr の状態方程式、生成エンタルピー

計算に用いたパラメータは表 B.1 の通りである。交換相関汎関数には局所密度近似 [36]、または一般化密度勾配近似 [98] を用い、スピン自由度、スピン軌道相互作用を考慮している。ここでは状態方程式のパラメータとして圧力 $P = 0 \text{ Pa}$ における原子当たりの体積 (V_0) ではなく格子定数 (a_0) を用いている。両者の関係は

$$V_0 = a_0^3/n \tag{B.1}$$

である。ここで fcc 構造のアルミニウム単体、銅単体、イリジウム単体の場合は $n = 4$ 、diamond 構造の珪素単体の場合は $n = 8$ 、CsCl 型 AlIr の場合は $n = 2$ である。またスピン軌道相互作用を考慮する効果を示す目的で、fcc 構造のアルミニウム単体、イリジウム単体、および CsCl 型 AlIr についてはスピン軌道相互作用を考慮しない場合の結果も掲載した。

表 B.10 に fcc 構造のアルミニウム単体、イリジウム単体、および CsCl 型 AlIr のスピン軌道相互作用を考慮した場合、していない場合の全エネルギー差、および CsCl 型 AlIr の生成エンタルピーを示す。スピン軌道相互作用による補正が原子の環境に依存せず、種類のみ依存すると考えて良いのであれば、生成エンタルピーには影響が出ないはずである。実際には fcc 構造のイリジウム単体と CsCl 型 AlIr に対する原子当たりの全エネルギーの補正の比は 2 : 1 からずれており、原子当たりの生成エンタルピーの補正值として 0.04 eV という値を得た。これは本研究で行った近似結晶 (C_2 相) に対する生成エンタルピーの計算の精度 ($\pm 0.05 \text{ eV}$ 程度、第 2 章 2.4.7 節) と同程度であり、全く無視して良いとは言えない。また競合する相との相対的な安定性を議論する為には、さらに 1 桁、あるいは 2 桁高い精度が必要となる為、スピン軌道相互作用の補正を考慮する事は必須であると言える。

表 B.1 計算に用いた格子定数 (a)、マフィンティン半径 (R)、基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$)、 \mathbf{k} 点メッシュ。

モデル	a (nm)	R/a	$R_{\min}K_{\max}$	\mathbf{k} 点メッシュ
fcc Al	0.382–0.416	0.35	5–9	$20 \times 20 \times 20$
diamond Si	0.527–0.559	0.21	5–9	$20 \times 20 \times 20$
fcc Cu	0.346–0.367	0.35	5–11	$20 \times 20 \times 20$
fcc Ir	0.367–0.396	0.35	5–11	$20 \times 20 \times 20$
CsCl 型 AlIr	0.290–0.307	0.17 (Al), 0.25 (Ir)	5–9	$15 \times 15 \times 15$

表 B.2 局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した fcc 構造のアルミニウム単体の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.4041	0.4092	−6582.87	−6607.41	79	73	4.8	4.9
6	0.4009	0.4063	−6583.04	−6607.58	80	74	4.6	4.7
7	0.3993	0.4049	−6583.10	−6607.64	81	75	4.7	4.8
8	0.3988	0.4044	−6583.11	−6607.65	82	75	4.7	4.8
9	0.3987*	0.4043	−6583.11*	−6607.65	82*	76	4.7*	4.8
Expt.	0.4019 [†]		—		75 [‡]		4.5 [‡]	

* 拙著論文 [1] より引用。

[†] Haas 等 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64].

[‡] Witzczak 等 (ambient conditions) [99].

表 B.3 局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した diamond 構造の珪素単体の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.5501	0.5559	−7864.95	−7892.04	95	90	4.0	4.1
6	0.5445	0.5509	−7865.30	−7892.38	95	89	3.9	3.9
7	0.5418	0.5485	−7865.41	−7892.47	95	87	4.3	4.3
8	0.5409	0.5477	−7865.43	−7892.50	95	88	4.3	4.3
9	0.5407	0.5475	−7865.44	−7892.51	96	88	4.3	4.3
Expt.	0.5415*		—		97.9 [†]		4.16 [†]	

* Haas 等 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64].

[†] Hu 等 (298–301 K) [100].

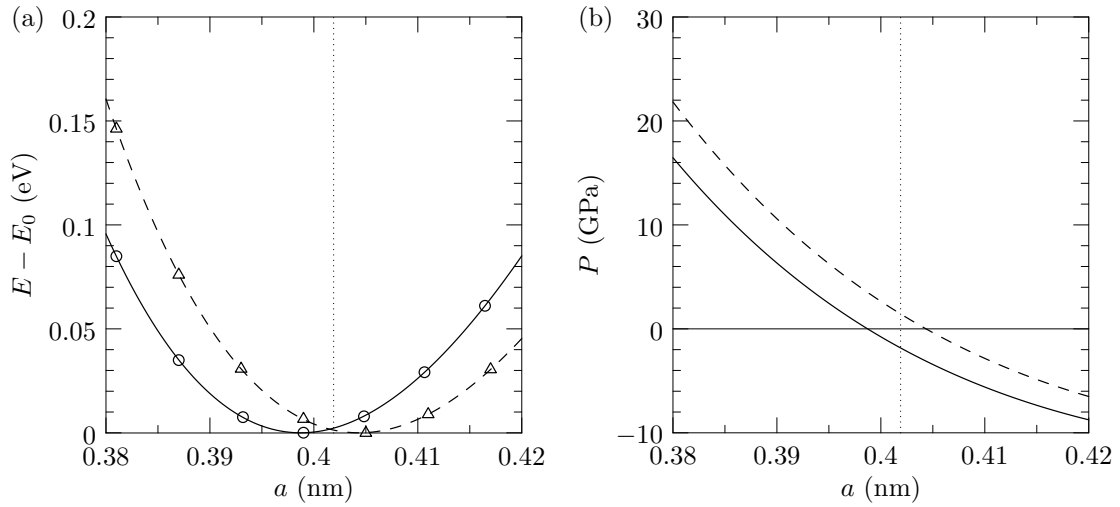


図 B.1 局所スピ密度近似 [36] (実線、丸印)、および一般化密度勾配近似 [98] (破線、三角印) で計算した fcc 構造のアルミニウム単体の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。点は第一原理計算で直接計算した値、線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 B.2 の $R_{\min}K_{\max} = 9$ の値に対応する。点線は格子定数の実験値 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64] を示す。

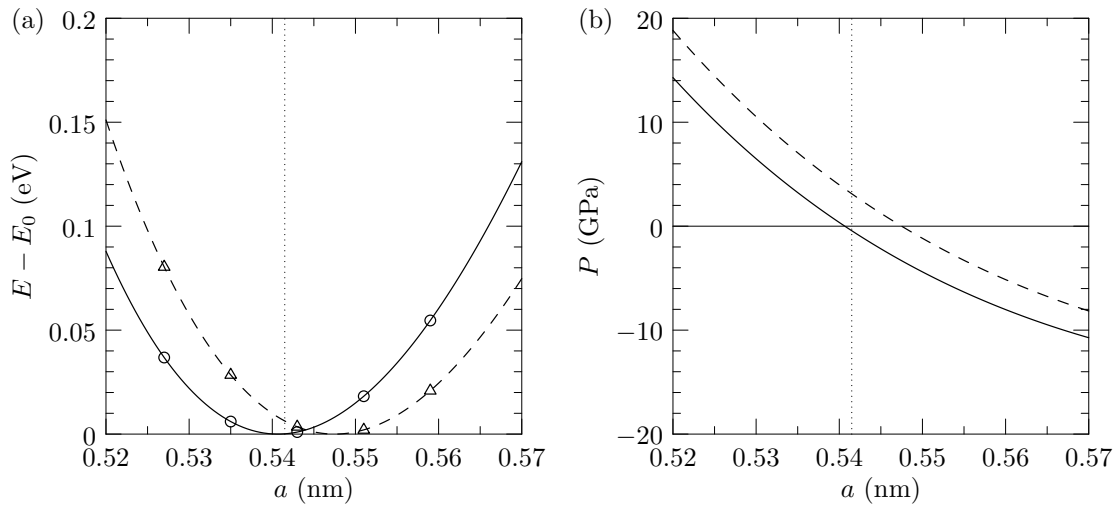


図 B.2 局所スピ密度近似 [36] (実線、丸印)、および一般化密度勾配近似 [98] (破線、三角印) で計算した diamond 構造の珪素単体の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。点は第一原理計算で直接計算した値、線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 B.3 の $R_{\min}K_{\max} = 9$ の値に対応する。点線は格子定数の実験値 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64] を示す。

表 B.4 局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した fcc 構造の銅単体の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.4185	0.4186	-44962.98	-45032.77	41	60	5.7	4.8
6	0.3669	0.3766	-44965.38	-45034.92	163	139	3.9	4.0
7	0.3564	0.3677	-44966.42	-45035.83	167	131	4.4	4.6
8	0.3533	0.3646	-44966.71	-45036.07	183	133	5.2	5.3
9	0.3527	0.3639	-44966.77	-45036.12	186	137	5.0	5.2
10	0.3526	0.3638	-44966.79	-45036.13	186	137	5.0	5.2
11	0.3526*	0.3638	-44966.79*	-45036.13	186*	137	5.0*	5.3
Expt.	0.3596 [†]		—		137.6(2) [‡]		5.10(20) [‡]	

* 拙著論文 [1] より引用。

[†] Haas 等 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64].

[‡] Ledbetter 等 (room temperature) [101].

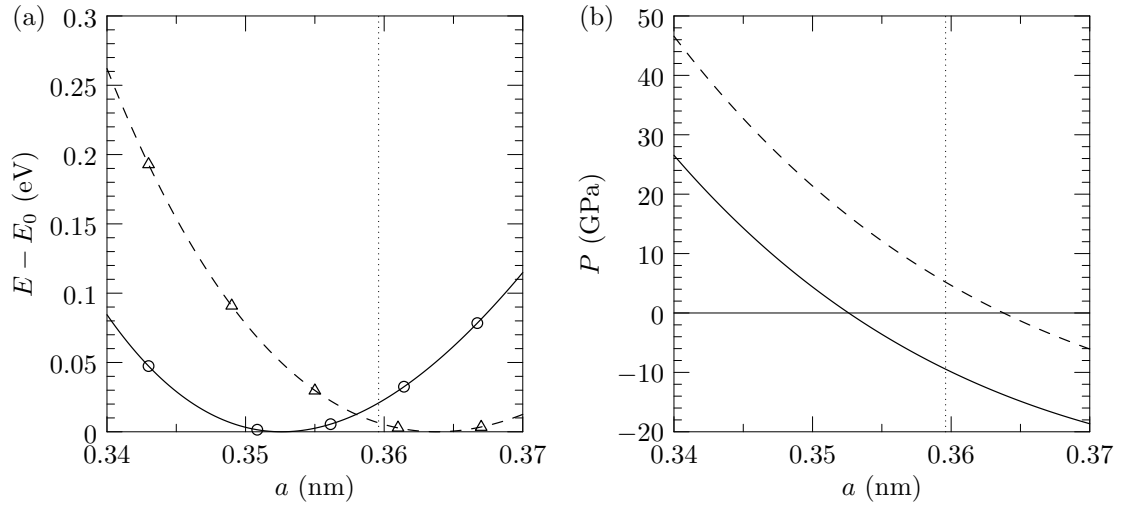


図 B.3 局所スピン密度近似 [36] (実線、丸印)、および一般化密度勾配近似 [98] (破線、三角印) で計算した fcc 構造の銅単体の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。点は第一原理計算で直接計算した値、線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 B.4 の $R_{\min}K_{\max} = 11$ の値に対応する。点線は格子定数の実験値 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64] を示す。

表 B.5 局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した fcc 構造のイリジウム単体の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.4845	0.4845	-485667.18	-485941.33	9	15	8.9	7.9
6	0.4004	0.4106	-485673.09	-485946.81	201	140	6.7	7.0
7	0.3879	0.3949	-485676.77	-485950.21	320	254	6.1	6.2
8	0.3839	0.3901	-485678.09	-485951.43	377	318	5.3	5.4
9	0.3832	0.3892	-485678.36	-485951.68	384	328	5.1	5.2
10	0.3830	0.3891	-485678.41	-485951.72	385	329	5.1	5.2
11	0.3830*	0.3891	-485678.41*	-485951.73	387*	332	5.0*	5.1
Expt.	0.3831 [†]		—		306(23) [‡]		6.8(1.5) [‡]	

* 拙著論文 [1] より引用。

† Haas 等 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64].

‡ Cerenius 等 [102].

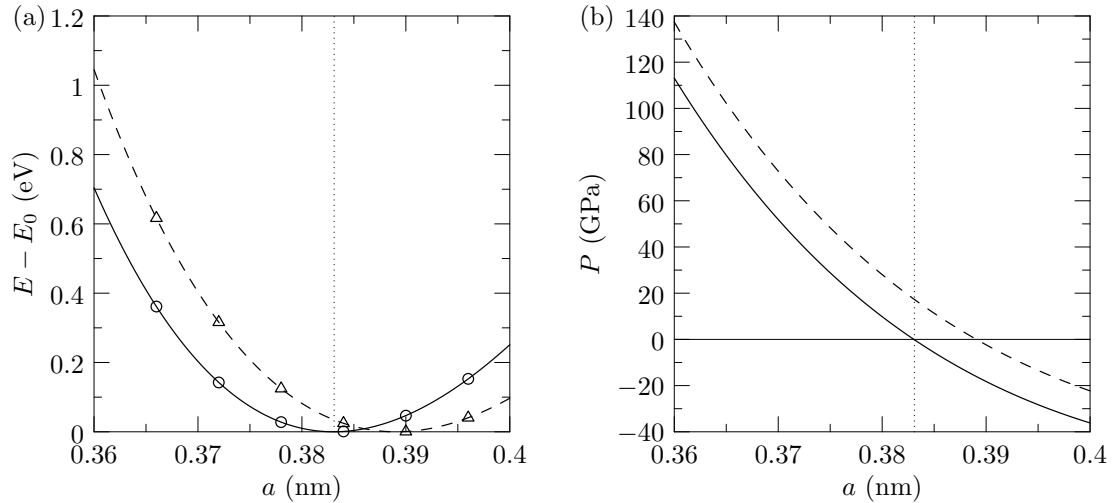


図 B.4 局所スピン密度近似 [36] (実線、丸印)、および一般化密度勾配近似 [98] (破線、三角印) で計算した fcc 構造のイリジウム単体の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。点は第一原理計算で直接計算した値、線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 B.5 の $R_{\min}K_{\max} = 11$ の値に対応する。点線は格子定数の実験値 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64] を示す。

表 B.6 局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した CsCl 構造の Allr の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.3023	0.3078	-246130.90	-246279.87	208	163	5.2	6.0
6	0.2985	0.3031	-246131.59	-246280.50	248	216	4.4	4.9
8	0.2977	0.3024	-246131.70	-246280.60	250	219	4.3	4.8
9	0.2977	0.3024	-246131.70	-246280.60	250	219	4.3	4.8
Expt.	0.2978*		—		—		—	

* Schulz 等 [103].

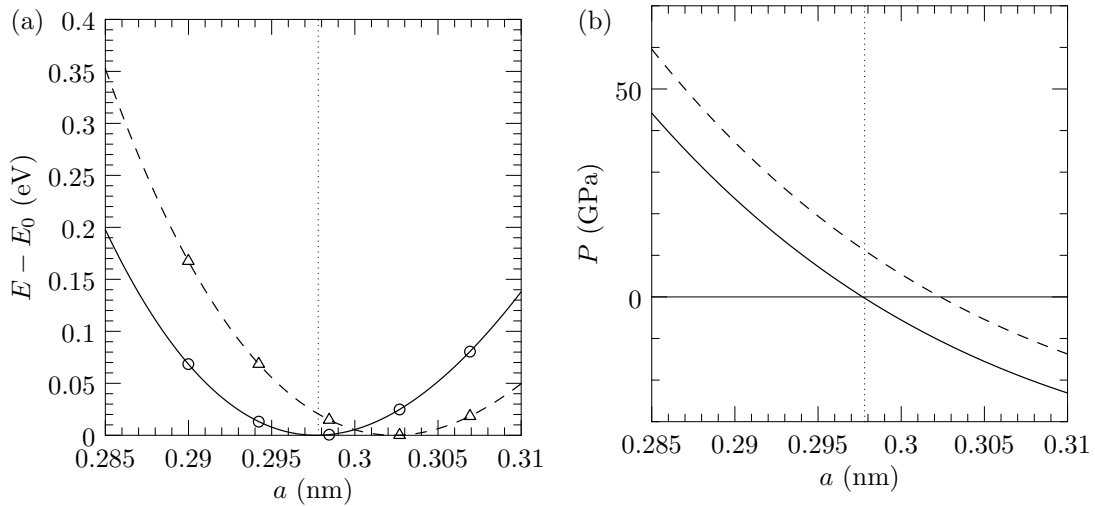


図 B.5 局所スピン密度近似 [36] (実線、丸印)、および一般化密度勾配近似 [98] (破線、三角印) で計算した CsCl 構造の Allr の 0 K における (a) 全エネルギー (E) と格子定数 (a) の関係、および (b) 圧力 (P) と a の関係。全エネルギーは $P = 0$ Pa における値 (E_0) を原点とした。点は第一原理計算で直接計算した値、線は状態方程式を用いて補間した値である。これらの図は表 B.6 の $R_{\min}K_{\max} = 9$ の値に対応する。点線は格子定数の実験値 [103] を示す。

表 B.7 スピン軌道相互作用を考慮せずに局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した fcc 構造のアルミニウム単体の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.4041	0.4092	-6582.86	-6607.41	78	73	4.8	4.9
6	0.4009	0.4063	-6583.04	-6607.58	80	74	4.6	4.7
7	0.3993	0.4049	-6583.10	-6607.64	81	75	4.7	4.8
8	0.3988	0.4044	-6583.11	-6607.65	82	75	4.7	4.8
9	0.3987	0.4044	-6583.11	-6607.65	82	75	4.7	4.8
Expt.	0.4019*		—		75†		4.5†	

* Haas 等 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64].

† Witzak 等 (ambient conditions) [99].

表 B.8 スピン軌道相互作用を考慮せずに局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した fcc 構造のイリジウム単体の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.4924	0.4618	-485660.71	-485934.74	9	42	6.9	6.7
6	0.4009	0.4109	-485666.61	-485940.45	202	142	6.6	6.9
7	0.3883	0.3954	-485670.34	-485943.90	320	254	6.0	6.2
8	0.3843	0.3905	-485671.69	-485945.14	378	319	5.3	5.4
9	0.3836	0.3897	-485671.98	-485945.40	385	329	5.1	5.2
10	0.3835	0.3895	-485672.02	-485945.44	386	330	5.0	5.2
11	0.3835	0.3895	-485672.02	-485945.44	387	333	4.9	5.1
Expt.	0.3831*		—		306(23)†		6.8(1.5)†	

* Haas 等 (zero-point anharmonic expansion 補正值) [64].

† Cerenius 等 [102].

表 B.9 スピン軌道相互作用を考慮せずに局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した CsCl 構造の Allr の 0 K、0 Pa における格子定数 (a_0)、原子当たりの全エネルギー (E_0)、体積弾性率 (B_0)、体積弾性率の圧力微係数 (B'_0) の基底関数の数を決めるパラメータ ($R_{\min}K_{\max}$) に対する収束の様子、および対応する実験値。

$R_{\min}K_{\max}$	a_0 (nm)		E_0 (eV)		B_0 (GPa)		B'_0	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
5	0.3027	0.3078	-246127.74	-246277.40	207	176	5.2	5.3
6	0.2988	0.3034	-246128.44	-246277.40	247	219	4.4	4.7
7	0.2981	0.3028	-246128.55	-246277.49	251	218	4.6	5.0
8	0.2981	0.3027	-246128.56	-246277.50	252	221	4.6	4.9
9	0.2981	0.3027	-246128.55	-246277.50	251	219	4.6	5.0
Expt.	0.2978*		—		—		—	

* Schulz 等 [103].

表 B.10 局所スピン密度近似 (LSDA) [36]、および一般化密度勾配近似 (GGA) [98] で計算した CsCl 型 Allr および元素単体の 0 K、0 Pa におけるスピン軌道相互作用を考慮した場合 (so) の原子当たりの全エネルギー ($E_{0,so}$) とスピン軌道相互作用を考慮しない場合 (nso) の原子当たりの全エネルギー ($E_{0,nso}$) の差 $E_{0,so} - E_{0,nso}$ 、およびそれぞれの場合の CsCl 型 Allr の原子当たりの生成エンタルピー (ΔH_0)。スピン軌道相互作用を考慮した場合の値は表 B.2, B.5, B.6 の収束値を用いて算出した。スピン軌道相互作用を考慮しない場合の値は表 B.7, B.8, B.9 の収束値を用いて算出した。

Model	$E_{0,so} - E_{0,nso}$ (eV)		ΔH_0 (eV)			
	LSDA	GGA	LSDA		GGA	
			so	nso	so	nso
fcc Al	-0.00	-0.00	—	—	—	—
fcc Ir	-6.39	-6.29	—	—	—	—
CsCl-type Allr	-3.15	-3.10	-0.94	-0.98	-0.91	-0.95
Allr (Theory)	—	—	—	—	-0.952*	
Allr (Expt.)	—	—	-0.96(2)†			

* Jiang 等 (スピン軌道相互作用についての記述無し、PW91 [104] の GGA) [61].

† Jung 等 (298 K) [65].

付録 C

各試料の粉末 X 線回折パターン

本研究で作製した試料は、数回熱処理を行っているものがあるが(表 3.1 参照)、本付録で示す粉末 X 線回折パターンは全て、最後の熱処理後のものである。

C.1 試料 3、試料 6、試料 15、試料 16

表 C.1 に試料 3、試料 6、試料 15、試料 16、および Al-Cu-Ir 系 C_2 相の粉末 X 線回折パターンを示した。全ての試料の全ての回折ピークは位置、強度比とも C_2 相のものと良く対応しており、 C_2 相単体であると考えられる。

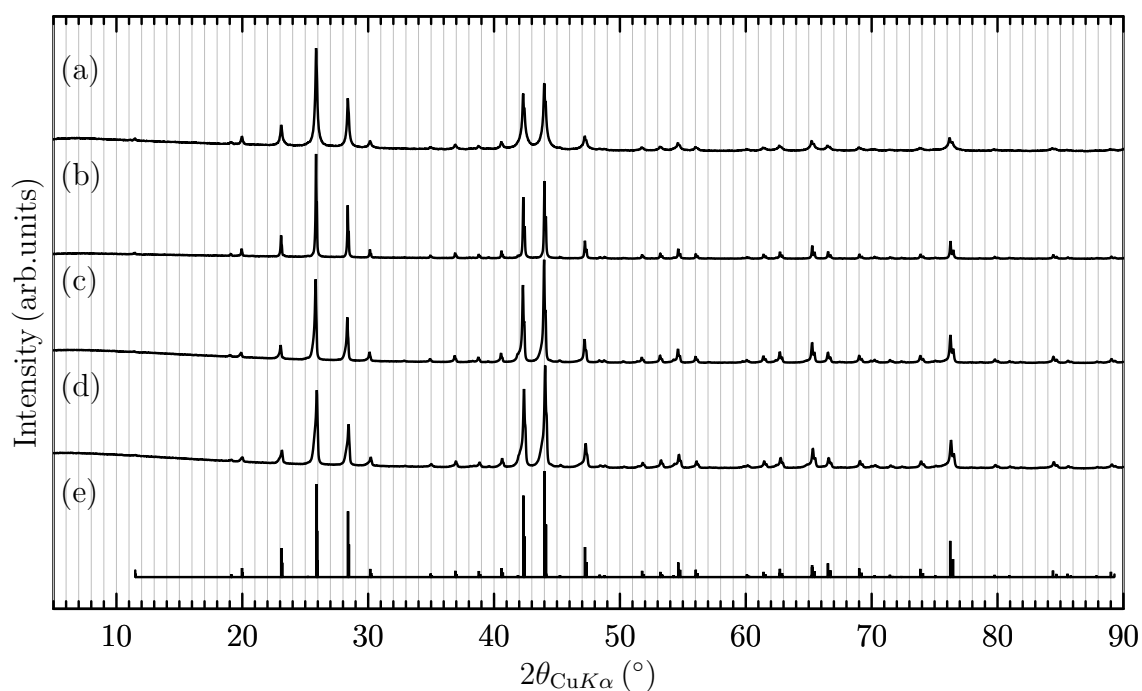


図 C.1 (a) 試料 3、(b) 試料 6、(c) 試料 15、(d) 試料 16、(e) Al-Cu-Ir 系 C_2 相 (ICSD187995) の粉末 X 線回折パターン。

C.2 試料 8、試料 14

表 C.2 に試料 8、試料 14、および Al-Cu-Ir 系 C_2 相の粉末 X 線回折パターンを示した。 C_2 相の回折パターンには含まれないピークが試料の回折パターンに含まれている事が分かる。このピークの由来となる相を未同定相 1 とし、ピーク位置の情報を試料 4、試料 9、試料 10、試料 11 の回折ピークの同定に用いた。

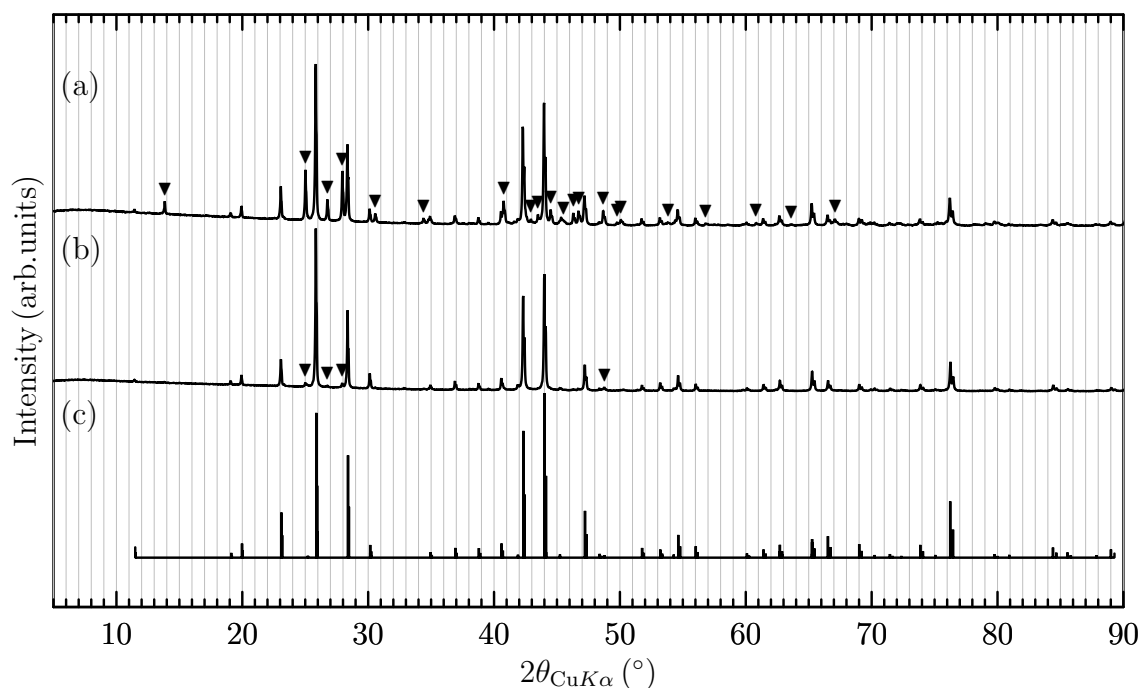


図 C.2 (a) 試料 8、(b) 試料 14、(c) Al-Cu-Ir 系 C_2 相 (ICSD187995) の粉末 X 線回折パターン。(a)、(b) 中の ▼ で示したピークは未同定相 1 のピーク位置の候補。

C.3 試料 10、試料 13

表 C.3 に試料 10、試料 13、および Al-Cu-Ir 系 C_2 相、 Al_2CuIr 相、Al-Ir 系の β (AlIr) 相、 Cu_5Zn_8 相 (Al-Cu 系の γ_0 相と同一構造と考えられる [105]) の粉末 X 線回折パターンを示した。試料 10 の回折パターンには C_2 相、 Al_2CuIr 相、および未同定相 1 に対応するピークが含まれる。SEM 観察では γ_0 相と考えられる相を見出しているが (表 3.2)、含有量が少ない為か、対応する回折ピークを見出す事は出来なかった。試料 13 の回折パターンは C_2 相、 Al_2CuIr 相、 β 相の回折ピークと良く対応している。

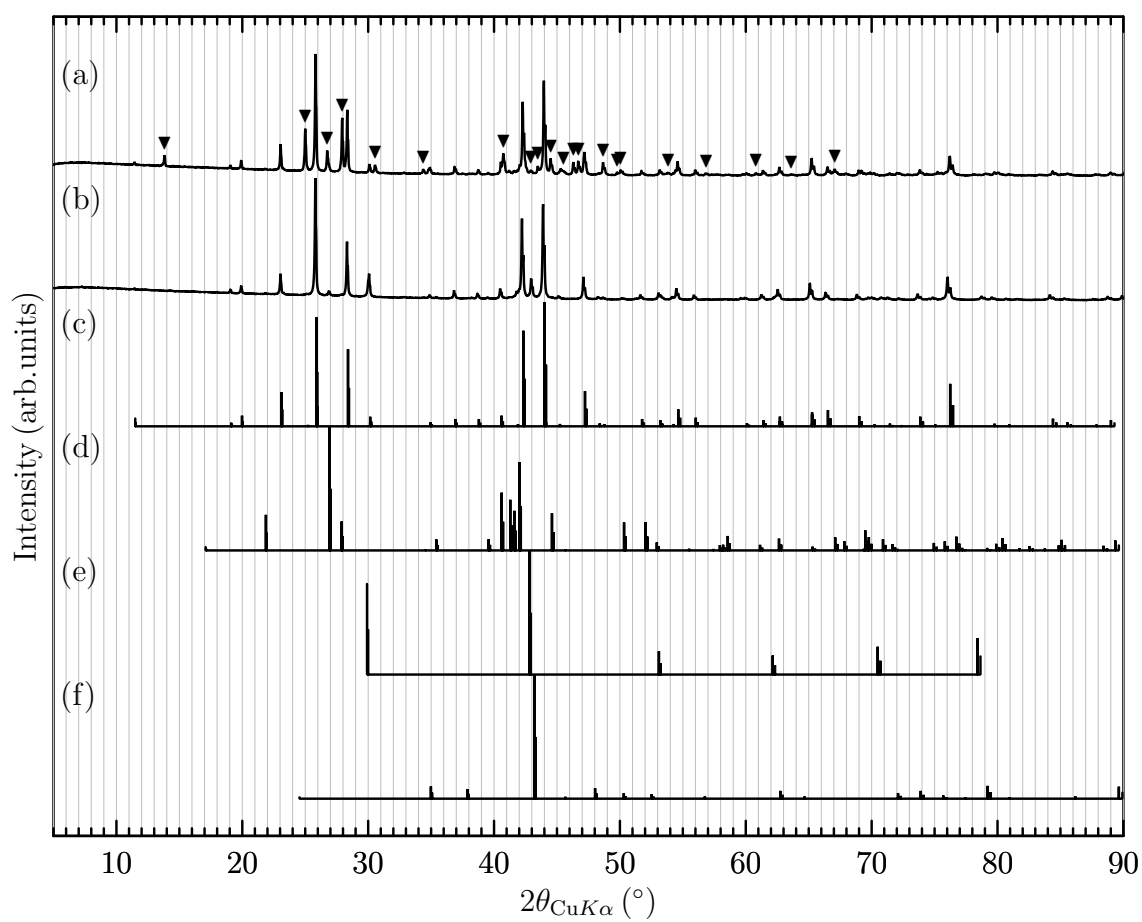


図 C.3 (a) 試料 10、(b) 試料 13、(c) Al-Cu-Ir 系 C_2 相 (ICSD187995)、(d) Al_2CuIr 相 (ICSD167666)、(e) Al-Ir 系 β 相 (ICSD57928)、(f) Cu_5Zn_8 相 (ICSD2092) の粉末 X 線回折パターン。(a) 中の ▼ で示したピークは未同定相 1 のピーク位置の候補。

C.4 試料 5

表 C.4 に試料 5、および Al_3Ir 相の粉末 X 線回折パターンを示した。 $2\theta = 42^\circ$ から $2\theta = 44^\circ$ の間の 2 本の強いピークに着目すると、ICSD のリファレンスパターンでは両者がほとんど同一の角度にあり対応が悪い。試料 3 に含まれる相は、純粋な Al_3Ir 相ではなく、珪素や銅を含む (表 3.2) 為、格子定数が ICSD のリファレンスのもの ($a = b = 0.425 \text{ nm}$, $c = 0.776 \text{ nm}$) と異なる可能性がある。そこで、試料 5 の回折パターンを用いて、全回折パターンフィッティングを行い、格子定数を補正した。フィッティングには RIETAN-FP コード [68] を用いた。結果として、格子定数 $a = b = 0.420 \text{ nm}$, $c = 0.784 \text{ nm}$ において試料 5 の回折パターンと良く対応する回折パターンが得られた。すなわち、 Al_3Ir に珪素や銅が固溶した結果、 a , b 軸長が短くなり、 c 軸長が長くなったと考えられる。試料 5 の回折パターンには Al_3Ir 相だけでは説明できないピークがあり、このピークの由来となる相を未同定相 2 とした。

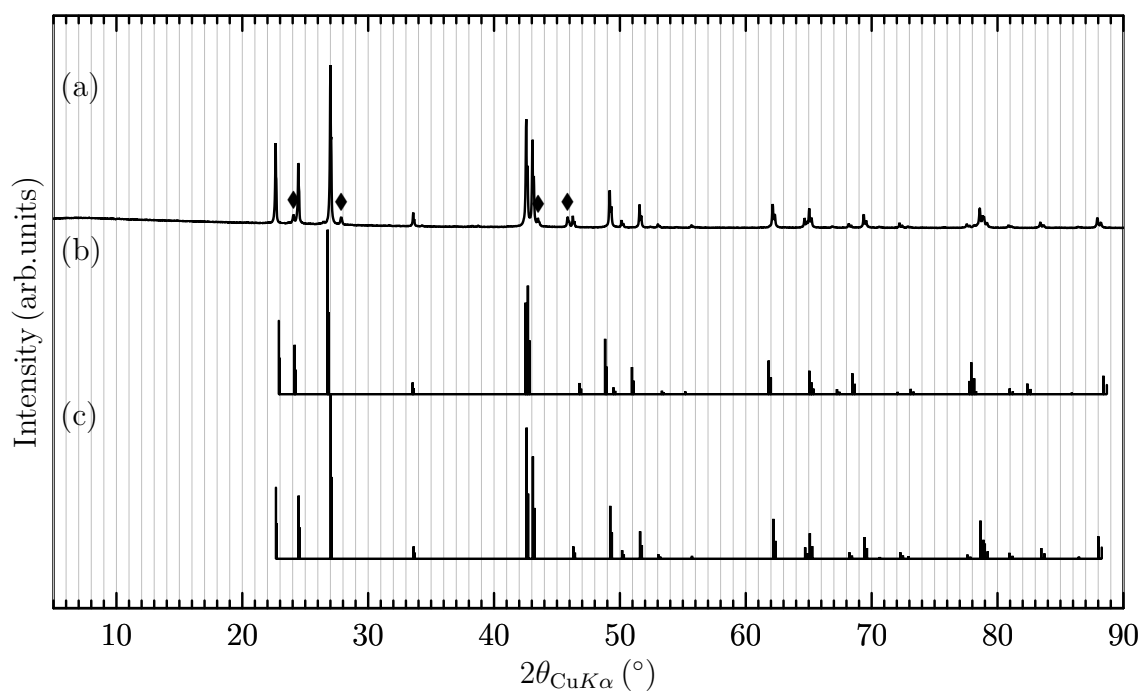


図 C.4 (a) 試料 5、(b) Al_3Ir 相 (ICSD57929)、(c) 格子定数を補正した Al_3Ir 相のモデルの粉末 X 線回折パターン。(a) 中の ◆ で示したピークは未同定相 2 のピーク位置の候補。

C.5 試料 12、試料 4、試料 7、試料 9

表 C.5 に試料 12、試料 4、試料 7、試料 9、および Al_3Ir 相、 Al-Ir 系 φ ($\text{Al}_{45}\text{Ir}_{13}$) 相の粉末 X 線回折パターンを示した。まず試料 12 の回折パターンは Al_3Ir 相、および Al-Cu-Ir 系 D_1 相 (正十角形準結晶) の回折パターンと良く対応した。ここで D_1 相の回折ピークの位置については、文献 [66] 中の粉末 X 線回折パターンを参考にした。このピーク位置の情報は試料 4、試料 7、試料 9 の回折ピークの同定に用いた。試料 4 の回折パターンは Al_3Ir 相、および Al-Cu-Ir 系 D_1 相の他に未同定相 1 に由来すると考えられるピークを含

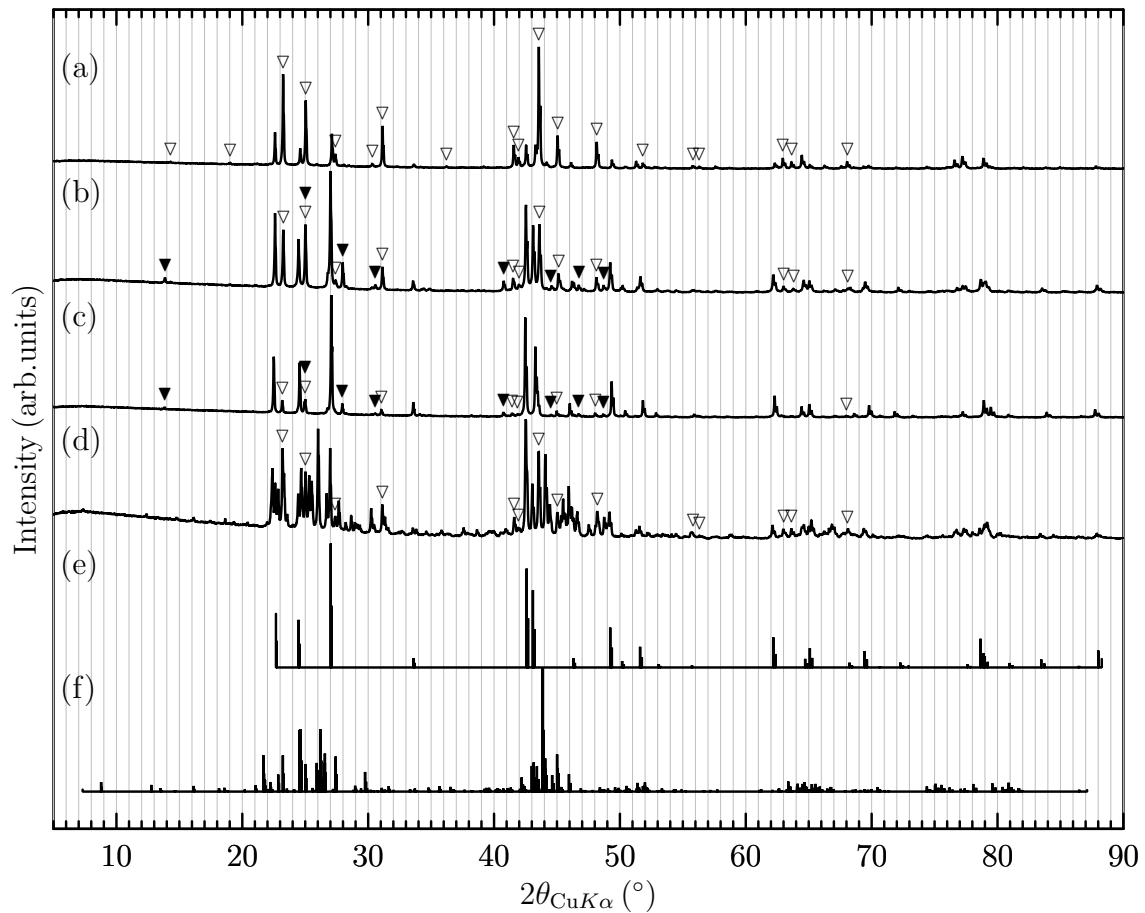


図 C.5 (a) 試料 12、(b) 試料 4、(c) 試料 9、(d) 試料 7、(e) 格子定数を補正した Al_3Ir 相のモデル (C.4 節参照)、(f) Al-Ir 系 φ 相 (ICSD391249) の粉末 X 線回折パターン。(a)、(b)、(c)、(d) 中の ∇ で示したピークは D_1 相に対応すると考えられるピーク、(b)、(c) 中の \blacktriangledown で示したピークは未同定相 1 のピーク位置の候補。

む。試料 9 の回折パターンは試料 4 と強度比が異なるが、 Al_3Ir 相、Al-Cu-Ir 系 D_1 相、および未同定相 1 に由来するピークとして同定できた。試料 7 の回折パターンには Al_3Ir 相、Al-Cu-Ir 系 D_1 相に由来するピークの他に非常に多くの回折ピークが含まれている。既知の相の回折パターンで類似するものは、同図 (f) に示した φ 相のものである。 Al_3Ir 相の場合の様に、格子定数を補正する事で良く対応するパターンが得られるのか、あるいは全く未知の相であるのかは、今後の検討課題である。ここでは便宜的に φ ? 相とした。

C.6 試料 11

表 C.6 に試料 11、および Al-Ir 系の β (AlIr) 相の粉末 X 線回折パターンを示した。試料 11 の回折パターンは β 相と対応するピーク、未同定相 1 と対応するピークのほかに多くの回折ピークを含む。このピークの由来となる相を未同定相 3 とした。

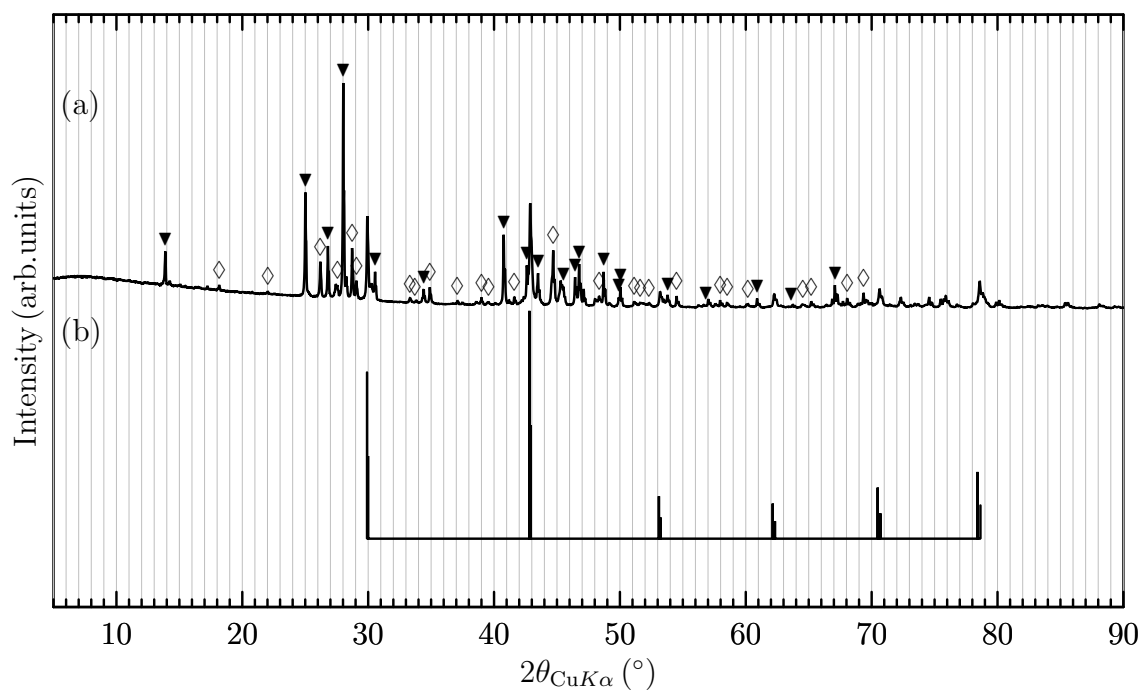


図 C.6 (a) 試料 11、(b) β (CsCl 型 AlIr) 相 (ICSD57928) の粉末 X 線回折パターン。(a) 中の ▼ で示したピークは未同定相 1 のピーク位置の候補、◇ で示したピークは未同定相 3 のピーク位置の候補。

付録 D

A1 基準結晶、近似結晶の線膨張係数

本研究では線膨張係数の測定を行っていない為、熱膨張の物性値への影響を見積もる為、A1 基準結晶、近似結晶の既知の線熱膨張係数のデータを調べた。

線膨張係数 $\alpha_{\text{exp}}(T)$ はどの温度における長さを基準とするのかによって値が変わり得る。基準として用いられる長さは主に 0 K、室温における長さ、あるいは温度差を微小として各温度での長さだろう。ここでは室温 (≈ 300 K) における長さ $a(300 \text{ K})$ を基準とし、線膨張係数を

$$\alpha_{\text{exp}}(T) = \frac{1}{a(300 \text{ K})} \frac{da(T)}{dT} \quad (\text{D.1})$$

と定義する。温度 T における長さ $a(T)$ と 300 K における長さ $a(300 \text{ K})$ の比は

$$\frac{a(T)}{a(300 \text{ K})} = 1 + \int_{300 \text{ K}}^T \alpha_{\text{exp}}(T') dT' \quad (\text{D.2})$$

である。

表 D.1 に A1 基準結晶、近似結晶の既知の線膨張係数のデータを示す。参考文献において (D.1) と異なる定義を採用している場合には適宜換算した。本研究で物性測定を行った 300 K から 1000 K の温度範囲では、元素系、準結晶、近似結晶の違いによらず、概ね $0.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} < \alpha_{\text{exp}} < 2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、本研究で対象とした近似結晶の線膨張係数も同程度の値であると考えられる。従って、長さの相対不確かさは測定温度域内で 2% 以下であると見積もられる。

表 D.1 Al 基正二十面体準結晶、立方晶近似結晶の主に室温以上の線膨張係数 $\alpha_{\text{exp}}(T)$ 。値は必要に応じて (D.1) の定義に適合する様に換算した。

試料	T (K)	α_{exp} (K^{-1})
$\text{Al}_{0.72}\text{Pd}_{0.20}\text{Mn}_{0.08}$ (準結晶)*	300–850*	$1.5 \times 10^{-5*}$
$\text{Al}_{0.70}\text{Pd}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}$ (準結晶)†	300–600†	$1.3 \times 10^{-5\dagger}$
$\text{Al}_{0.71}\text{Pd}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}$ (準結晶)‡	180–650‡	$1.3 \times 10^{-5‡}$
$\text{Al}_{0.71}\text{Pd}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}$ (準結晶)§	300–820§	$1.3 \times 10^{-5§}$
$\text{Al}_{0.62}\text{Cu}_{0.255}\text{Fe}_{0.125}$ (準結晶)¶	80–1020¶	$1.2 \times 10^{-5} + 1.7 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1} \times (T - 300 \text{ K})$ ¶
$\text{Al}_{0.67}\text{Cu}_{0.23}\text{Fe}_{0.10}$ (準結晶)	473–1073	$0.7 \times 10^{-5} + 2.6 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1} \times (T - 300 \text{ K})$
$\text{Al}_{0.65}\text{Cu}_{0.23}\text{Fe}_{0.12}$ (準結晶)**	393–1080**	$1.3 \times 10^{-5} + 1.1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1} \times (T - 300 \text{ K})$ **
$\text{Al}_{0.65}\text{Cu}_{0.23}\text{Fe}_{0.12}$ (準結晶)**	366–1080**	$1.2 \times 10^{-5} + 1.3 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1} \times (T - 300 \text{ K})$ **
$\text{Al}_{0.65}\text{Cu}_{0.24}\text{Fe}_{0.11}$ (準結晶)**	406–1080**	$1.4 \times 10^{-5} + 0.5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1} \times (T - 300 \text{ K})$ **
$\text{Al}_{0.67}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}$ (準結晶)**	347–1080**	$1.4 \times 10^{-5} + 0.9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1} \times (T - 300 \text{ K})$ **
$\text{Al}_{0.70}\text{Pd}_{0.20}\text{Fe}_{0.10}$ (1/0 近似結晶)§	300–820§	$1.3 \times 10^{-5§}$

* Tsai 等 [106]。

† Yokoyama 等 [107]。

‡ Kajiyama 等 [108]。

§ Edagawa 等 [109]。

¶ Quivy 等 [110]。

|| Turquier 等 [111]。

** Korsunsky 等 [112]。

付録 E

定圧比熱の評価法の妥当性の検討

レーザーフラッシュ法による定圧比熱の評価においては、吸収熱量が温度に依存しない事を仮定している(3.2.3.5節)。ここでは、その妥当性について検討する。なお通常は試料表面にグラファイトスプレーを塗布し黒化する為、吸収熱量の温度変化はほとんど無視出来るものと考えられる。本研究で用いた試料の場合、レーザーを数回照射するだけで塗布したグラファイトスプレーが容易に剥がれてしまうという問題があり、黒化処理を行わずに測定を行っている。

定圧比熱を評価する際の基本原理はニュートンの冷却の法則であり、

$$T(L, t) - T_0 \sim \frac{Q}{C_P m} \exp\left(-\sum_i \frac{h_i S_i}{C_P m} t\right) \quad (\text{E.1})$$

と表される。これは(3.21)の指数関数の変数部分を一般化したもので、 $T(L, t)$ は試料裏面の温度履歴(位置 L 、時刻 t)、 T_0 はレーザー照射前の基準温度、 Q は吸収熱量、 C_P は試料の定圧比熱、 m は試料の質量、 h_i は試料表面の面積 S_i 部分の熱伝達率である。図E.1に試料3の定圧比熱測定時の温度履歴曲線から求めた $\sum_i h_i S_i / C_P m$ の値を温度 $T \approx T_0$ の三乗に対してプロットした。試料3を代表例として示しているが他の試料についても同一の結果が得られている。このプロットから明らかな様に、 $\sum_i h_i S_i / C_P m$ は温度の三乗に比例する項と、温度に依存しない項の和であると考えられ、室温付近以外の高温域では温度の三乗に比例する項が支配的である。温度の三乗に比例する項は試料表面からの輻射に由来する項であると考えられる。この項の熱伝達率を h_{rad} と表す事にすれば、

$$h_{\text{rad}} \sim 4\epsilon\sigma_{\text{SB}}T^3 \quad (\text{E.2})$$

である。ここで ϵ は試料の放射率、 σ_{SB} はシュテファン・ボルツマン定数である。温度の三乗に比例するという事は、その比例係数が温度に依存しない事を示唆しており、その為には、 ϵ/C_P が温度に依らず一定でなければならない。

室温の定圧比熱については上記の仮定の影響は無く、絶対値が正しく評価出来ている。試料表面全てが輻射に寄与すると仮定すれば、室温での対応する放射率は0.7程度と算出される。吸収熱量が温度に依存しないとすれば、図3.3に示した様に、試料3の定圧比熱は1000 K程で室温での値の約2倍に増大するので、対応する放射率は1.4程度になっているはずである。しかしながら放射率は最大値が1なのでこれは矛盾である。一方で、定圧比熱が温度に依存しないという逆の場合を考えると、全熱伝導率がヴィーデマン・フランツ則から予想される電子熱伝導率よりも小さくなるという困難を生じる。単純には正しい値は吸収熱量が温度に依存しないと仮定した場合の値と、定圧比熱が温度に依存しないと仮定した場合の値の間にあると考えられる。

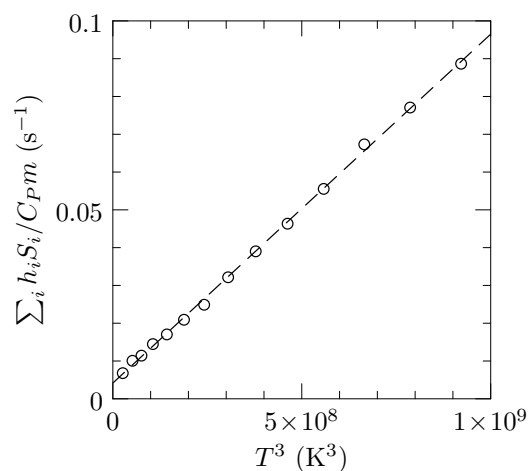


図 E.1 試料 3 の定圧比熱測定時の温度履歴曲線から求めた $\sum_i h_i S_i / C_{Pm}$ の値の温度の三乗 (T^3) 依存性。丸印は試料 3 のデータ、破線は最小二乗フィッティングの結果得た直線で傾きが $9.23 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$ 、切片が $4.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

本論文では吸収熱量が温度に依存しないという仮定の下で算出した定圧比熱の値を掲載しているが、上記の考察から、室温以外での値は真の値よりも大きい可能性がある。今後、試料の分光放射率の温度依存性を調べ、また定圧比熱を直接評価出来る手法を用いて評価し、結果を再検討する必要がある。

付録 F

ワニエ補間

第4章では3つ組の自然数 N_1, N_2, N_3 で指定される超格子の周期に対応する周期的境界条件下でワニエ関数に関する定式を説明した。ここではワニエ関数の局在性を利用して、周期的境界条件を取り扱う (あるいは $N_1 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty, N_3 \rightarrow \infty$ に外挿する) 方法を説明する。具体例として解析的に扱える格子定数 a の1次元空格子の第1バンドのワニエ関数を考える。周期的境界条件を課す超格子の周期は $aN, N \in \mathbb{N}$ とする。ブロッホ関数を

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{ikx} \quad (-\pi/a < k \leq \pi/a) \quad (\text{F.1})$$

とすると、対応する $N \rightarrow \infty$ のワニエ関数は

$$\begin{aligned} w_X^\infty(x) &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{-ikX} e^{ikx} dk \\ &= \frac{\sin(\pi[x - X]/a)}{\pi[x - X]/a} \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

と導出できる。ここで X は格子ベクトルを表し、 w_X^∞ の右上の添え字は N の大きさを示す。これはブロッホ関数を k についての周期関数と考えてフーリエ級数展開した事に相当する。 N が有限の場合 (ここではブリルアンゾーン境界の取り扱いの煩雑さを避ける為 N を奇数とする)、可能な波数ベクトルの集合を $\{k = 2\pi i/aN \mid i = 0, \pm 1, \dots, \pm(N-1)/2\}$ とすると、ワニエ関数は

$$\begin{aligned} w_X^N(x) &= \frac{1}{N\sqrt{a}} \sum_{\{k\}} e^{-ikX} e^{ikx} \\ &= \frac{1}{N\sqrt{a}} \left(1 + \sum_{i=1}^{(N-1)/2} 2 \cos(2\pi i[x - X]/aN) \right) \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

となる。図 F.1 に様々な N の値で計算したワニエ関数を示した。まず N が有限の場合、ワニエ関数は周期 aN の周期関数になっており、 N が増大するに従い $N \rightarrow \infty$ のワニエ関数に漸近していく様子が見て取れる。しかしながら、例えば $N = 7$ の場合でも $-3 \leq x/a \leq 3$ の領域では $N \rightarrow \infty$ のワニエ関数とほとんど同一の関数形になっている。一般にワニエ関数は距離の関数として速く減衰する (様に構築される) ので、単に N を大きくする代わりに、関数の長距離成分を切り取る (0 に置き換える) 事でも $N \rightarrow \infty$ のワニエ関数の良い近似形が得られる。これがワニエ補間の骨子である。補間されたワニエ関数はもはや周期関数ではないので、いかなる波数ベクトル成分をも含み得る。これは超格子の周期を $aN \rightarrow \infty$ と外挿した事で、離散的な波数ベク

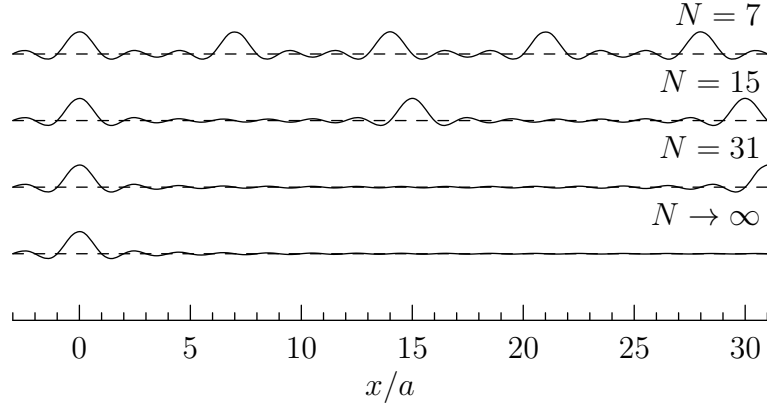


図 F.1 $N = 7, 15, 31$ (F.3) および $N \rightarrow \infty$ (F.2) における 1 次元空格子の第 1 バンドのワニエ関数 $w_0^N(x)$ のプロット。 a は格子定数である。

トルの集合が連続的な波数ベクトルの集合に内挿された事に対応する。この操作は離散フーリエ変換を用いた信号処理において信号の復元にローパスフィルタを用いる事と類推して考えれば容易に理解できるだろう。

ワニエ関数の長距離成分を切り取る方法には大きく分けて次の 2 種類が考えられる。

■陽的な補間 カットオフ領域 V_{cut} の内部で 1、外部で 0 となる窓関数

$$\Theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{r} \in V_{\text{cut}}) \\ 0 & (\mathbf{r} \notin V_{\text{cut}}) \end{cases} \quad (\text{F.4})$$

を考え、

$$\tilde{w}_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r}) \quad (\text{F.5})$$

とワニエ関数を明示的に切り取る方法。

■陰的な補間 ワニエ関数の表式自体はそのままにし、ある演算子 \hat{A} の行列要素を考える時にワニエ中心間の距離がカットオフ領域 V_{cut} の外にある時に強制的に 0 に置き換える方法。すなわち

$$A_{(m,\mathbf{R})(n,\mathbf{R}')} = \begin{cases} \langle w_{m,\mathbf{R}} | \hat{A} | w_{n,\mathbf{R}'} \rangle_{NV} & (\Delta\mathbf{r} \in V_{\text{cut}}) \\ 0 & (\Delta\mathbf{r} \notin V_{\text{cut}}) \end{cases} \quad (\text{F.6})$$

である。ここで $\Delta\mathbf{r} \equiv (\langle w_{m,\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{m,\mathbf{0}} \rangle_{NV} + \mathbf{R}) - (\langle w_{n,\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n,\mathbf{0}} \rangle_{NV} + \mathbf{R}')$ はワニエ中心間の距離である。

良く用いられるのは後者の陰的な方法である。理由は主に実装の容易さにあるだろう。本研究で用いたプログラムも後者を用いており、前者の方法は未実装である。例えばハミルトニアンの行列要素を計算する場合にはどちらを用いても良いが、演算子の性質によっては必ずしもうまくいかないだろう。また補間されたワニエ関数の具体形が必要な場合には前者の陽的な方法を用いなければならない。例えば個々のワニエ関数で重みづけしたバンド構造をプロットする場合には、補間されたワニエ関数とプロッホ関数の内積が必要となる為、前者の陽的な方法が必須となる。いずれの方法でもカットオフ領域としては周期的境界条件の超格子に対応するウィグナー・サイツ胞を用いるのが良いが、適当な大きさの半径の球で代用する場合もある。本研究ではウィグナー・サイツ胞を用いた。

参考文献

- [1] Koichi Kitahara, Yoshiki Takagiwa, and Kaoru Kimura. Semimetallic band structure and cluster-based description of a cubic quasicrystalline approximant in the Al–Cu–Ir system. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 84:014703, 2015.
- [2] Yoshiki Takagiwa and Kaoru Kimura. Metallic–covalent bonding conversion and thermoelectric properties of Al-based icosahedral quasicrystals and approximants. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15:044802, 2014.
- [3] G. Jeffrey Snyder and Tristan S. Ursell. Thermoelectric efficiency and compatibility. *Phys. Rev. Lett.*, 91:148301, 2003.
- [4] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, 7:105–114, 2008.
- [5] Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada, and K. Kimura. Thermoelectric properties of polygrained icosahedral $\text{Al}_{71-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$ ($x = 0, 2, 3, 4$) quasicrystals. *J. Appl. Phys.*, 104:073721, 2008.
- [6] T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, and S. Scherrer. Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ single crystal solid solutions grown by the t. h. m. method. *J. Phys. Chem. Solids*, 53:1121–1129, 1992.
- [7] J. O. Sofo and G. D. Mahan. Optimum band gap of a thermoelectric material. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 49:4565–4570, 1994.
- [8] M. Krajčí and J. Hafner. Prediction of insulating quasicrystalline approximants using *ab initio* electronic structure calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 67:052201, 2003.
- [9] M. Krajčí and J. Hafner. Semiconductivity in aluminum–transition-metal quasicrystalline alloys induced by ordering in six dimensions. *Europhys. Lett.*, 63:63–68, 2003.
- [10] M. Krajčí and J. Hafner. Semiconducting Al–transition-metal quasicrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 68:165202, 2003.
- [11] M. Krajčí and J. Hafner. Topologically induced semiconductivity in icosahedral Al–Pd–Re and its approximants. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 75:024116, 2007.
- [12] M. Krajčí, M. Windisch, J. Hafner, G. Kresse, and M. Mihalkovič. Atomic and electronic structure of icosahedral Al–Pd–Mn alloys and approximant phases. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 51:17355–17378, 1995.
- [13] Tsunehiro Takeuchi. Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Mater. Trans.*, 50:2359–2365, 2009.

- [14] A. L. Pope, Terry M. Tritt, M. A. Chernikov, and M. Feuerbacher. Thermal and electrical transport properties of the single-phase quasicrystalline material: $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$. *Appl. Phys. Lett.*, 75:1854–1856, 1999.
- [15] A. Bilušić, Ž. Budrović, A. Smontara, J. Dolinšek, P. C. Canfield, and I. R. Fisher. Transport properties of icosahedral quasicrystal $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{19.5}\text{Mn}_{8.5}$. *J. Alloys Compd.*, 342:413–415, 2002.
- [16] Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, C. R. Lin, C. S. Lue, and S. T. Lin. Electrical and thermal transport properties of icosahedral $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22.5}(\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x)_{7.5}$ quasicrystals. *J. Appl. Phys.*, 97:103717, 2005.
- [17] K. Kirihara and K. Kimura. Composition dependence of thermoelectric properties of AlPdRe icosahedral quasicrystals. *J. Appl. Phys.*, 92:979–986, 2002.
- [18] T. Nagata, K. Kirihara, and K. Kimura. Effect of Ru substitution for Re on the thermoelectric properties of AlPdRe icosahedral quasicrystals. *J. Appl. Phys.*, 94:6560–6565, 2003.
- [19] Y. K. Kuo, J. R. Lai, C. H. Huang, C. S. Lue, and S. T. Lin. Transport properties of icosahedral $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22.5}\text{Re}_{7.5}$ quasicrystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:7555–7561, 2003.
- [20] Junpei T. Okada, Takehito Hamamatsu, Shizuka Hosoi, Tomohiro Nagata, and Kaoru Kimura. Improvement of thermoelectric properties of icosahedral AlPdRe quasicrystals by Fe substitution for Re. *J. Appl. Phys.*, 101:103702, 2007.
- [21] Yoshiki Takagiwa, Takahiko Kamimura, Sizuka Hosoi, Junpei Tamura Okada, and Kaoru Kimura. Thermoelectric properties of Al–Pd–Re quasicrystal sintered by Spark Plasma Sintering (SPS): effect of improvement of microstructure. *Z. Kristallogr.*, 224:79–83, 2009.
- [22] A. Bilušić, A. Smontara, J. C. Lasjaunias, J. Ivkov, and Y. Calvayrac. Thermal and thermoelectric properties of icosahedral $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ quasicrystal. *Mater. Sci. Eng., A*, 294–296:711–714, 2000.
- [23] A. Bilušić, D. Pavuna, and A. Smontara. Figure of merit of quasicrystals: the case of Al–Cu–Fe. *Vacuum*, 61:345–348, 2001.
- [24] Igor Smiljanić, Ante Bilušić, Željko Bihar, Jagoda Lukatela, Boran Leontić, Janez Dolinšek, and Ana Smontara. Thermoelectrical properties of a monocrystalline $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ quasicrystal. *Mater. Tehnol.*, 41:265–270, 2007.
- [25] J. Dolinšek, S. Vrtnik, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, Y. Yokoyama, A. Inoue, and C. V. Landauero. Intrinsic electrical, magnetic, and thermal properties of single-crystalline $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ icosahedral quasicrystal: Experiment and modeling. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 76:054201, 2007.
- [26] T. Takeuchi, T. Onogi, T. Otagiri, U. Mizutani, H. Sato, K. Kato, and T. Kamiyama. Contribution of local atomic arrangements and electronic structure to high electrical resistivity in the $\text{Al}_{82.6-x}\text{Re}_{17.4}\text{Si}_x$ ($7 \leq x \leq 12$) 1/1-1/1-1/1 approximant. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 68:184203, 2003.
- [27] Tsunehiro Takeuchi, Toshio Otagiri, Hiroki Sakagami, Takeshi Kondo, Uichiro Mizutani, and Hirokazu Sato. Thermoelectric properties of $\text{Al}_{82.6-x}\text{Re}_{17.4}\text{Si}_x$ ($7 \leq x \leq 12$) 1/1-cubic approximants. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 70:144202, 2004.
- [28] Yoshiki Takagiwa, Takahiko Kamimura, Sizuka Hosoi, Junpei Tamura Okada, and Kaoru Kimura. Thermoelectric performance of Al–Pd–Mn quasicrystals: comparison with (1/1, 2/1-)AlPdMnSi

- approximants and improvement by Ga substitution for Al. *Z. Kristallogr.*, 224:21–25, 2009.
- [29] Yuji Muro, Tetsuya Sasakawa, Toshiaki Suemitsu, Toshiro Takabatake, Ryuji Tamura, and Shin Takeuchi. Thermoelectric properties of binary Cd–Yb quasicrystal and its approximant. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 41:3787–3790, 2002.
- [30] Y. K. Kuo, J. R. Lai, C. H. Huang, W. C. Ku, C. S. Lue, and S. T. Lin. Thermoelectric properties of binary Cd–Yb quasicrystals and Cd₆Yb. *J. Appl. Phys.*, 95:1900–1905, 2004.
- [31] Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, H. H. Lai, C. N. Ku, S. T. Lin, and A. B. Kaiser. Thermal and electrical transport properties of Ag–In–Yb quasicrystals: An experimental study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 72:054202, 2005.
- [32] M. Bobnar, S. Vrtnik, Z. Jagličić, M. Wencka, Can Cui, An Pang Tsai, and J. Dolinšek. Electrical, magnetic, and thermal properties of the single-grain Ag₄₂In₄₂Yb₁₆ icosahedral quasicrystal: Experiment and modeling. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 84:134205, 2011.
- [33] Girma Hailu Gebresenbut, Ryuji Tamura, Daniel Eklöf, and Cesar Pay Gómez. Syntheses optimization, structural and thermoelectric properties of 1/1 Tsai-type quasicrystal approximants in RE–Au–SM systems (RE = Yb, Gd and SM = Si, Ge). *J. Phys.: Condens. Matter*, 25:135402, 2013.
- [34] K. Giannò, A. V. Sologubenko, M. A. Chernikov, H. R. Ott, I. R. Fisher, and P. C. Canfield. Electrical resistivity, thermopower, and thermal conductivity of single grained (Y, Tb, Ho, Er)–Mg–Zn icosahedral quasicrystals. *Mater. Sci. Eng., A*, 294–296:715–718, 2000.
- [35] Y. K. Kuo, N. Naurav, W. K. Syu, K. M. Sivakumar, U. T. Shan, S. T. Lin, Q. Wang, and C. Dong. Transport properties of Ti–Zr–Ni quasicrystalline and glassy alloys. *J. Appl. Phys.*, 104:063705, 2008.
- [36] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 45:13244–13249, 1992.
- [37] Akiji Yamamoto. Crystallography of quasiperiodic crystals. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 52:509–560, 1996.
- [38] K. Niizeki. The space groups of orthorhombic approximants to the icosahedral quasilattice. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 25:1843–1854, 1992.
- [39] Akiji Yamamoto, H. Takakura, and A. P. Tsai. Structure refinement of i-Al–Pd–Mn quasicrystals by IP-Weissenberg camera data. *J. Alloys Compd.*, 342:159–163, 2002.
- [40] Nobuhisa Fujita, Hikari Takano, Akiji Yamamoto, and An-Pang Tsai. Cluster-packing geometry for Al-based F-type icosahedral alloys. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 69:322–340, 2013.
- [41] H. Takakura and M. de Boissieu. Six-dimensional model of Al-based F-type icosahedral quasicrystals. In *12th International Conference on Quasicrystals, Book of Abstracts*, pages P–35, 2013.
- [42] C. L. Henley. Sphere packings and local environments in Penrose tilings. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 34:797–816, 1986.
- [43] Benjamin Grushko and Tamara Velikanova. Formation of quasiperiodic and related periodic intermetallics in alloy systems of aluminum with transition metals. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 31:217–232, 2007.

- [44] S. Mahne and W. Steurer. The crystal structure of the ternary alloy c -Al₆₈Pd₂₀Ru₁₂. *Z. Kristallogr.*, 211:17–24, 1996.
- [45] Yu. Grin and K. Peters. The crystal structure of the binary iridium–aluminum IrAl_{2.75} and rhodium–aluminum RhAl_{2.63} phase. *Z. Kristallogr.*, 212:439–444, 1997.
- [46] Frank J. Edler, Volker Gramlich, and Walter Steurer. Structure and disorder phenomena of cubic Al₃₉Fe₂Pd₂₁ in comparison with related structures. *J. Alloys Compd.*, 269:7–12, 1998.
- [47] X. Z. Li, K.-T. Park, K. Sugiyama, and K. Hiraga. F-type icosahedral phase and a related cubic phase in the Al–Rh–Cu system. *Metall. Mater. Trans. A*, 29:1559–1563, 1998.
- [48] K. Sugiyama, K. Hiraga, and K. Saito. Cubic approximants in the Al–Pd–Fe and Al–Pd–Ru systems. *Mater. Sci. Eng., A*, 294–296:345–347, 2000.
- [49] Julia Dshemuchadse, Pawel Kuczera, and Walter Steurer. A new cluster-based cubic phase in the Al–Cu–Ir system. *Intermetallics*, 32:337–343, 2013.
- [50] Kazumasa Sugiyama, Takeshi Kato, Toshiyuki Ogawa, Kenji Hiraga, and Kaichi Saito. Crystal structure of a new 1/1-rational approximant for the Al–Cu–Ru icosahedral phase. *J. Alloys Compd.*, 299:169–174, 2000.
- [51] K. Sugiyama, K. Yubuta, Y. Yokoyama, S. Suzuki, and R. Simura. F -AlCoPdGe alloy with three types of pseudo-Mackay clusters. *Acta Phys. Pol., A*, 126:588–593, 2014.
- [52] D. Kapush, B. Grushko, and T. Ya. Velikanova. Phase equilibria in the Al-rich region of Al–Cu–Ir. *J. Alloys Compd.*, 493:99–104, 2010.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. Sect. A*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [54] Rici Yu, D. Singh, and H. Krakauer. All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 43:6411–6422, 1991.
- [55] Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 49:16223–16233, 1994.
- [56] J. Kuneš, P. Novák, R. Schmid, P. Blaha, and K. Schwarz. Electronic structure of fcc Th: Spin-orbit calculation with $6p_{1/2}$ local orbital extension. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 64:153102, 2001.
- [57] Jan Kuneš, Ryotaro Arita, Philipp Wissgott, Alessandro Toschi, Hiroaki Ikeda, and Karsten Held. Wien2wannier: From linearized augmented plane waves to maximally localized Wannier functions. *Comput. Phys. Commun.*, 181:1888–1895, 2010.
- [58] Nicola Marzari and David Vanderbilt. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 56:12847–12865, 1997.
- [59] Ivo Souza, Nicola Marzari, and David Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 65:035109, 2001.
- [60] David J. Singh and Lars Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method, Second Edition*. Springer, 2006.
- [61] Chao Jiang and Brian Gleeson. A combined first-principles/CALPHAD modeling of the Al–Ir system. *Acta Mater.*, 54:4101–4110, 2006.

- [62] Ronald E. Cohen, Oguz Gülseren, and Russell J. Hemley. Accuracy of equation-of-state formulations. *Am. Mineral.*, 85:338–344, 2000.
- [63] Pascal Vinet, James H. Rose, John Ferrante, and John R. Smith. Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:1941–1963, 1989.
- [64] Philipp Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 79:085104, 2009.
- [65] Woo-Gwang Jung and O. J. Kleppa. Standard molar enthalpies of formation of MeAl (Me = Ru, Rh, Os, Ir). *Metall. Trans. B*, 23:53–56, 1992.
- [66] D. Kapush, B. Grushko, D. Pavlyuchkov, and T. Ya. Velikanova. An investigation of the Al-rich region of the Al–Cu–Ir phase diagram. *Chem. Met. Alloys*, 2:30–33, 2009.
- [67] Atsushi Oishi, Kazue Nishimoto, and Ryuji Tamura. Synthesis and superstructure of Al–Ir, Al–Ir–Pd crystalline approximants and their electrical resistivities. *Z. Kristallogr.*, 224:115–118, 2009.
- [68] Fujio Izumi and Koichi Momma. Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenom.*, 130:15–20, 2007.
- [69] Tetsuya Baba and Akira Ono. Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements. *Meas. Sci. Technol.*, 12:2046–2057, 2001.
- [70] J. A. Cape and G. W. Lehman. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. *J. Appl. Phys.*, 34:1909–1913, 1963.
- [71] David G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 46:6131–6140, 1992.
- [72] E. I. Blount. Formalisms of band theory. *Solid State Phys.*, 13:305–373, 1962.
- [73] Tatsuya Shishidou and Tamio Oguchi. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ formula for use with linearized augmented plane waves. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 78:245107, 2008.
- [74] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. 固体物理の基礎 上・I 固体電子論概論. 吉岡書店, 1981. 松原武生、町田一成 (共訳).
- [75] T. J. Scheidmantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding, and J. O. Sofo. Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 68:125210, 2003.
- [76] B. Grushko and D. Pavlyuchkov. X-ray powder diffraction data for ω and C_2 phases of Al–Cu–Ir. *Powder Diffr.*, 23:356–359, 2008.
- [77] Y. Amazit, M. de Boissieu, and A. Zarembowitch. Evidences for elastic isotropy and ultrasonic-attenuation anisotropy in Al–Mn–Pd quasi-crystals. *Europhys. Lett.*, 20:703–706, 1992.
- [78] Lars-Erik Edshammar. An X-ray investigation of ruthenium–aluminium alloys. *Acta Chem. Scand. (1947–1973)*, 20:427–431, 1966.
- [79] Ulrich Häussermann, Magnus Boström, Per Viklund, Östen Rapp, and Therese Björnängen. FeGa₃ and RuGa₃: Semiconducting intermetallic compounds. *J. Solid State Chem.*, 165:94–99, 2002.
- [80] D. Nguyen Manh, G. Trambly de Laissardiere, J. P. Julien, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann. Electronic structure and hybridization effects in the compounds Al₂Ru and Ga₂Ru. *Solid State Commun.*, 82:329–334, 1992.
- [81] S. E. Burkov and S. N. Rashkeev. On optical properties of quasicrystals and approximants. *Solid*

- State Commun.*, 92:525–529, 1994.
- [82] Serdar Ögüt and Karin M. Rabe. Anomalous effective changes and far-IR optical absorption of Al_2Ru from first principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 54:R8297–R8300, 1996.
- [83] Michael Springborg and Rüdiger Fischer. Electronic structures of three semiconducting intermetallics: RuAl_2 , RuGa_2 , and OsAl_2 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:701–716, 1998.
- [84] M. Weinert and R. E. Watson. Hybridization-induced band gaps in transition-metal aluminides. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 58:9732–9740, 1998.
- [85] M. Krajčí and J. Hafner. Covalent bonding and bandgap formation in transition-metal aluminides: di-aluminides of group VIII transition metals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:5755–5783, 2002.
- [86] Y. Imai and A. Watanabe. Consideration of the validity of the 14 valence electron rule for semiconducting chimney-ladder phase compounds. *Intermetallics*, 13:233–241, 2005.
- [87] 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 RuAl_2 , RuGa_2 and OsAl_2 . *Comput. Mater. Sci.*, 61:20–26, 2012.
- [88] Nicola Marzari, Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, and David Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 84:1419–1475, 2012.
- [89] Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Young-Su Lee, Ivo Souza, David Vanderbilt, and Nicola Marzari. WANNIER90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Comput. Phys. Commun.*, 178:685–699, 2008.
- [90] Walt A. de Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65:611–676, 1993.
- [91] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44:1272–1276, 2011.
- [92] C. J. Bradley and A. P. Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Representation Theory for Point Groups and Space Groups*. Clarendon, Oxford, 1972.
- [93] François Gygi, Jean-Luc Fattebert, and Eric Schwegler. Computation of maximally localized Wannier functions using a simultaneous diagonalization algorithm. *Comput. Phys. Commun.*, 155:1–6, 2003.
- [94] Feliciano Giustino and Alfredo Pasquarello. Mixed Wannier-Bloch functions for electrons and phonons in periodic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 96:216403, 2006.
- [95] Vincent J. Yannello and Daniel C. Fredrickson. Orbital origins of helices and magic electron counts in the Nowotny chimney ladders: the $18 - n$ rule and a path to incommensurability. *Inorg. Chem.*, 53:10627–10631, 2014.
- [96] Vincent J. Yannello, Brandon J. Kilduff, and Daniel C. Fredrickson. Isolobal analogies in intermetallics: The reversed approximation MO approach and applications to CrGa_4 - and Ir_3Ge_7 -type phases. *Inorg. Chem.*, 53:2730–2741, 2014.
- [97] Marek Mihalkovič and C. L. Henley. Caged clusters in $\text{Al}_{11}\text{Ir}_4$: Structural transition and insulating phase. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 88:064201, 2013.
- [98] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.

- [99] Zbigniew Witczak, Valeria A. Goncharova, and Przemyslaw Witczak. Elastic properties of a polycrystalline sample of the $L1_2$ Al_5CrTi_2 intermetallic compound under hydrostatic pressure up to 1 GPa at room temperature. *J. Alloys Compd.*, 337:58–63, 2002.
- [100] J. Z. Hu and I. L. Spain. Phases of silicon at high pressure. *Solid State Commun.*, 51:263–266, 1984.
- [101] H. M. Ledbetter and E. R. Naimon. Elastic properties of metals and alloys. ii. copper. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3:897–935, 1974.
- [102] Yngve Cerenius and Leonid Dubrovinsky. Compressibility measurements on iridium. *J. Alloys Compd.*, 306:26–29, 2000.
- [103] Von H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, and W. Klemm. Über die Reaktion von Elementen der achten Nebengruppe mit Oxiden unedler Metalle im Wasserstoffstrom. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 357:299–313, 1968.
- [104] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 46:6671–6687, 1992.
- [105] X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu–Al binary system. *J. Alloys Compd.*, 264:201–208, 1998.
- [106] An Pang Tsai, Hiroshi Suenaga, Mamoru Ohmori, Yoshihiko Yokoyama, Akihisa Inoue, and Tsuyoshi Masumoto. Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral Al–Pd–Mn alloy. 31:2530–2531, 1992.
- [107] Yoshihiko Yokoyama, Akihisa Inoue, and Tsuyoshi Masumoto. Mechanical properties, fracture mode and deformation behavior of $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ single-quasicrystal. *Mater. Trans., JIM*, 34:135–145, 1993.
- [108] K. Kajiyama, K. Edagawa, T. Suzuki, and S. Takeuchi. Thermal expansion of icosahedral Al–Pd–Mn and decagonal Al–Cu–Co quasicrystals. *Philos. Mag. Lett.*, 80:49–56, 2000.
- [109] K. Edagawa, K. Kajiyama, R. Tamura, and S. Takeuchi. High-temperature specific heat of quasicrystals and a crystal approximant. *Mater. Sci. Eng., A*, 312:293–298, 2001.
- [110] A. Quivy, S. Lefebvre, J. L. Soubeyroux, A. Filhol, R. Bellissent, and R. M. Ibberson. High-resolution time-of-flight measurements of the lattice parameter and thermal expansion of the icosahedral phase $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$. *J. Appl. Crystallogr.*, 27:1010–1014, 1994.
- [111] F. Turquier, V. D. Cojocaru, M. Stir, R. Nicula, and E. Burkel. Synthesis of single-phase Al–Cu–Fe quasicrystals using high-energy ball-milling. *J. Non-Cryst. Solids*, 353:3417–3420, 2007.
- [112] A. M. Korsunsky, A. I. Salimon, I. Pape, A. M. Polyakov, and A. N. Fitch. The thermal expansion coefficient of mechanically alloyed Al–Cu–Fe quasicrystalline powders. *Scr. Mater.*, 44:217–222, 2001.