

論文の内容の要旨

論文題目 Al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

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。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 を熱伝導率として無次元の性能指数 $zT=S^2\sigma T/\kappa$ により、評価されるが、準結晶における現在までの最高性能 $zT=0.26$ [1]は実用材料の1/4程度である。特にゼーベック係数が実用材料($\sim 200 \mu\text{V K}^{-1}$)と比較すると低く($\sim 90 \mu\text{V K}^{-1}$)、その改善が課題である。ゼーベック係数は電子(e)の寄与と正孔(h)の寄与に分けて考えると、 $S=(|S_h|\sigma_h-|S_e|\sigma_e)/(\sigma_h+\sigma_e)$ 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、大きなゼーベック係数の実現には十分な大きさのエネルギーギャップ($\epsilon_g > 6k_B T$ [2]、 k_B はボルツマン定数)が必要である。しかし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。

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。第一原理計算を用いた半導体近似結晶の探索の先行例としてKrajčiči等の報告[3]がある。彼等は準結晶の構造モデルに基づいて作成した仮想的近似結晶のモデルに対して第一原理計算を行い、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。

本研究では以上を踏まえ次の三項目を遂行する事とした。第一項目として、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う事で、半導体候補材料を探索する。第二項目として、第一項目に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。第三項目として、第一項目に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、第一項目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。第三項目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。

立方晶近似結晶の一種と考えられる C_2 相はAl基の様々な元素系[4, 5]で発見されているが、計算の結果、幾つかの C_2 相が半金属的なバンド構造を持つ可能性を見出した。その中から特に化学的な構造乱れが少なく、実験と対応の良い構造モデルが作成可能である事から、元素置換モデル作成の為の母材料および第三項目で用いるモデル材料としてAl-Cu-Ir系の C_2 相[6]を選択した。元素置換モデルに対する探索を行った結果、一部のアルミニウムを珪素で置換したモデルにおいて半導体となる可能性を見出した。ここでは母材料であるAl-Cu-Ir系 C_2 相の構造モデル、電子構造について説明した後、半導体候補材料として見出した珪素置換モデルについて説明する。

第一原理計算を行う為に理想化したAl-Cu-Ir系 C_2 相の構造モデルの組成式は $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ であり、立方体単位胞当たり248原子である。空間群は $Fm-3$ である。000のIrを中心にクラスター構造を見るとAlの立方体から成る第一殻、Irの正二十面体、およびAlの二十・十二面体から成る第二殻、計51原子から成る擬マッカイクラスターが形成しており、基本構造は擬マッカイクラスターの面心立方構造と考える事ができる。擬マッカイクラスターの八面体空隙位置に相当する $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ にはAlを中心にCuの立方体クラスター(Cu_8Al クラスター)が形成しており、また四面体空隙位置に相当する $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ にはIrを中心とし、擬マッカイクラスターの二十・十二面体の一部のAlを共有する形で正二十面体クラスターを形成している。

第一原理計算は密度汎関数理論に基づく、補強平面波基底全電子フルポテンシャル法のELKコード(elk.sourceforge.net)の改良版を用い、局所スピン密度近似[7]の範囲内で行った。フェルミエネルギーをエネルギーの基準として0.0 eVから1.2 eVのエネルギー範囲にバンドギャップを見出す事が出来るが、価電子帯の最大エネルギー(X点)が伝導帯の最低エネルギー(Γ 点)よりも高く、状態密度にエネルギーギャップが無い事から半金属的なバンド構造である。価電子バンド数173に対し価電子数340であり、基本単位構造当たり6個の正孔を持つ。

$Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルの価電子バンド数が173である事から、半導体となる為には基本単位構造当たりの価電子数は346でなければならない。この条件を満たすモデルとして $Al_{33}Si_6Cu_8Ir_{15}$ モデルを考えた。置換位置は結晶の対称性を維持可能な位置を選択した。置換前と比較して、フェルミエネルギー近傍のバンド構造が変化しており、0.2 eV程度のエネルギーギャップを有する半導体となった。また、より高精度な条件で行った生成熱の計算の結果は原子当たり-0.6 eV程度であり、競合する結晶相が存在しなければ作製できる可能性があるかと予測された。そこで、珪素置換したモデルが実験的に作製可能

であるか検証する実験を行った。

まずAl (99.99%)、Si (99.99%)、Cu (99.9%)、Ir (99.9%)の粉末を計0.2 g、あるいは0.7 g程度秤量し、アルゴン雰囲気下でアーク溶解した。0.2 g秤量した試料はアルゴン雰囲気下で石英管に封入し、1173 Kで96時間以上熱処理を施した後、XRDによる相同定、SEM-EDSによる組成分析を行った。0.7 g程度秤量した試料は、アーク溶解後に再度粉砕し、放電プラズマ焼結法(アルゴン雰囲気、一軸加圧90 MPa、最大温度1200 K程度)によりペレット化した後、同条件で熱処理を施し、相同定、組成分析の他、物性測定を行った。Al-Si-Cu-Ir四元系のAl-Cu-Ir系 C_2 相近傍の組成域において主にアルミニウムを珪素へ置換する事を想定して試料を作成、相同定および組成分析を行った結果、 C_2 相に対する珪素の固溶限界濃度は4 at.%程度である事が明らかとなった。固溶限界濃度を越えた場合には主としてモル比Al:Si:Ir=4:3:3程度の未知相が第二相として生成する事が分かった。目的の置換濃度は約10 at.%であり、実現できない事が分かった。そこで固溶限界濃度近傍の組成においてゼーベック係数を測定し珪素置換による半導体化の傾向の有無を検証する事を試みた。まず、第一原理計算の結果を用いてScheidemantel等の方法[8]でシミュレーションを行った結果では、半導体化の効果が現れるのは置換濃度8 at.%以上である事が予測された。測定結果は計算と良く対応しており、置換濃度が不十分である為に半導体化の傾向の有無を検証する事はできなかった。

Al-Cu-Ir系 C_2 相への珪素置換による半導体化は実験的には実現できなかったが、少なくとも計算上は半導体となるモデルが得られたので、この結果を詳細に解析しバンドギャップの形成機構を明らかにする事で今後の半導体探索の指針が得られると期待できる。バンドギャップの形成機構を説明する為には、価電子帯、伝導帯を形成する軌道の素性を明らかにし、また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必要がある。特に将来、異なる型の近似結晶、あるいは準結晶を含むモデルへ拡張する事を視野に入れ、クラスター構造と関連づけてモデル化する事を目指した。最局在ワニエ関数[9]を用いた解析の結果、 $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルの価電子帯の形成について有力なモデルの構築に成功した。この成果は参考文献[10]にて公表した。その結果を要約する。主に遷移金属を中心とする小さなクラスターを考え、そのクラスターに対しs軌道、p軌道を考える。その他に遷移金属に由来するd軌道を考える。 $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルの場合、基本単位胞当たりクラスター数が16、遷移金属数が23であり、計179の軌道を考える事になる。これらは次の例外を除き、価電子軌道となる。例外となるのは、クラスター同士が0.3 nm程度の距離で隣接する場合で、この時クラスター間で共有結合を形成し、結果として生ずる反結合性軌道が伝導帯に押し上げられると考える。 $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルではこの様な隣接するクラスター対が単位胞当たり6つ存在するので、6つの反結合性軌道を生じ、残りの173個の軌道が価電子帯を形成していると理解される。提案されたモデルの利点は、問題として扱った $Al_{39}Cu_8Ir_{15}$ モデルやあるいは近似結晶に限らず、より一般の遷移金属と13族元素の化合物にも適用できる可能性があるという点である。その事から共通のバ

ンド形成機構の存在が示唆される。文献[10]では、このモデルが適用可能である物質の候補としてCsCl型AlIr、TiSi₂型RuAl₂、CoGa₃型RuGa₃を挙げた。本研究では特に、最も結晶構造の単純なCsCl型AlIrに着目し、価電子帯のみではなく伝導帯の低エネルギー部分を含むモデルの構築に成功した。Al₃₉Cu₈Ir₁₅モデルにおいて各クラスターに関連付けたs軌道、p軌道は金属クラスターのモデル[11]と類推して、それぞれ1s軌道、1p軌道と考える事が出来る。単純に考えると伝導帯の低エネルギー部分は、金属クラスターモデルの2s軌道、1d軌道から成るものと考えられるが、実際には1f軌道まで考慮する事で妥当なモデルが得られた。これらの軌道を基底として詳細な解析を行い、バンドギャップ形成機構の解明を目指した。

参考文献

- [1] Y. Takagiwa et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 073721 (2008).
- [2] J. O. Sofo and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **49**, 4565 (1994).
- [3] M. Krajčič and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **67**, 052201 (2003).
- [4] B. Grushko and T. Velikanova, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **31**, 217 (2007).
- [5] D. Kapush et al., *J. Alloys Compd.* **493**, 99 (2010).
- [6] J. Dshemuchadse et al., *Intermetallics* **32**, 337 (2013).
- [7] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [8] T. J. Scheidemantel et al., *Phys. Rev. B* **68**, 125210 (2013).
- [9] N. Marzari et al., *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1419 (2012).
- [10] K. Kitahara et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **84**, 014703 (2015).
- [11] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).