

論文の内容の要旨

題 目 正 20 面体準結晶におけるナノ空孔評価と 熱電性能向上に関する研究

氏 名 高 際 良 樹

1. 緒言

Al系正20面体準結晶の物性の特徴としては、① 金属元素からなる合金であるが、非金属的な電気物性を示す、② 状態密度に擬ギャップが生じており、フェルミ準位がこの擬ギャップ内に存在することにより、高いSeebeck係数が期待される、③ 複雑な結晶構造に起因して、ガラス並みに低い熱伝導率を示す、が挙げられる。熱電変換材料としての性能評価には、無次元性能指数 ZT が用いられ、 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で定義される。実用化の目安としては $ZT > 1$ が必要とされているが、高い ZT を得るためには、① 高い電気伝導率 σ 、② 大きなSeebeck係数 S 、及び③ 低い熱伝導率 κ 、を同時に実現する必要がある。Al系正20面体準結晶は、前述の特徴を有することから、高い熱電性能指数を示す可能性がある。Al系近似結晶で見られている「金属結合-共有結合転換」[1]は、Al正20面体クラスター中心のナノ空孔の有無が関与していることから、Al系正20面体準結晶においても、正20面体クラスター中心のナノ空孔が結合性に関与していると考え、陽電子消滅法により準結晶のナノ空孔の検出及び結合性の評価を試みた。得られた知見から、共有結合性が強いAl-Pd-Re及びAl-Pd-Mn準結晶に着目し、熱電物性の組成・組織の影響や近似結晶との比較から熱電物性の(結晶構造の複雑さをパラメタとした)近似度依存性及び準周期性の効果を検討し、両者の電子構造や物性の理解を試みた。最適な合金系の選択・仕込み組成等の作製条件を検討した後に、元素置換によるさらなる熱電性能向上を試みた。置換元素の選定は、熱電性能指数増加のための材料設計指針「クラスター間の結合を弱め、クラスター内結合を強める(weakly bonded rigid heavy clusters: WBRHCs)[2]に基づいて行った。

2. 実験方法

母合金は高純度原料粉末を秤量後、Ar 雰囲気下アーク溶解により得た後に、石英管に Ar 雰囲気下で真空封入し、電気炉に保持した後に、水焼入れを行った。試料組織がポーラスな Al-Pd-Re 準結晶に関しては、放電プラズマ焼結(SPS)法により試料の組織改善を試みた。単相性の評価は粉末 X 線回折測定、試料の組織観察及び組成分析は SEM-EDX 測定により評価した。

線源として、カプトン膜間に ^{22}Na をはさみ、厚さ 1 ~ 2 mm 程度の試料の間に挟んだ。消滅 γ 線の検出は、 BaF_2 をシンチレーターとした光電子増倍管を利用した Fast-Fast Coincident システムにより行った。金属 Al を標準試料として測定を行い、Resolution-Fit によりバックグラウンド及び装置関数を求め、Positron-Fit による 2 成分解析により陽電子寿命を得た。

電気伝導率は直流 4 端子法、Seebeck 係数は定常温度差法により測定を行った。レーザーフラッシュ法により比熱及び熱拡散率を測定し、定容積膨張法により密度を求め、熱伝導率は密度・比熱・熱拡散率の積から求めた。

3. 実験結果及び考察

[3.1 陽電子消滅寿命測定法を用いた準結晶のナノ空孔評価]

測定試料によって陽電子寿命値(τ_2)に違いが見られ、その原因を検討した。陽電子寿命 τ は次式で定義される物理量であり、平均価電子数密度 ρ に着目し、データを整理した(図 1)。

$$\tau = \frac{1}{\lambda}, \quad \lambda = \pi r_0^2 c \int n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \dots(1)$$

ここで、 r_0 は古典電子半径、 c は光速、 $n_+(\mathbf{r})$ は陽電子数密度、 $n_-(\mathbf{r})$ は価電子数密度であり、 ρ は、

$$\rho = \frac{1}{V} \int n_-(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \dots(2)$$

である。構造型ナノ空孔の無い 1/0-Al₁₂Re 近似結晶[1]の τ_2 は、純金属・金属間化合物の示すバルク寿命(τ_b)の描くカーブ付近に位置しており、Al 系準結晶・近似結晶の τ_b の一例である。一方、その他の試料の τ_2 は、同程度の ρ を有する純金属や金属間化合物の τ_b よりも長い寿命値を示し、半導体とは同程度のもの(Si と同程度)から、長いもの(SiC と比較して約 60 ps 長い)がある。このことは価電子数密度の低い部分、即ち、ナノ空孔が存在することを示している。これら τ_2 と純金属・半導体・金属間化合物の単空孔寿命(τ_v)と比較したのが図 2 である。

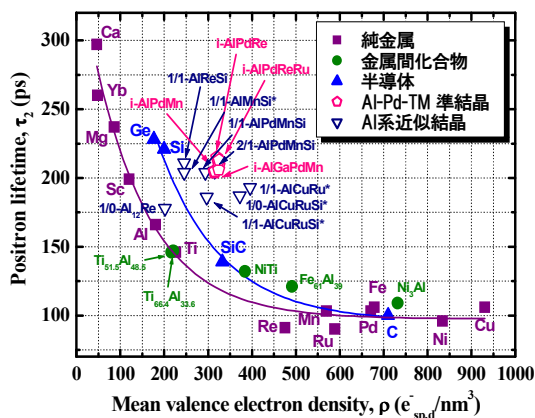


図 1

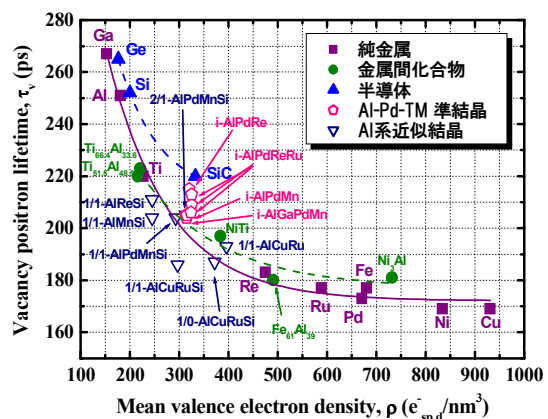


図 2

1/0-Al₁₂Re 近似結晶を除く試料の τ_2 は金属・金属間化合物の τ_1 の描くカーブ付近に分布していることから、ナノ空孔の大きさは単空孔程度であると判断できる。また、近似結晶の結晶構造解析結果[1]と併せて、ナノ空孔サイトはAl正20面体クラスターの中心であると考えられる。

次に、陽電子寿命 τ と電気物性との関係を検討した。陽電子消滅率 λ は陽電子寿命 τ の逆数で定義され、

(1)式より価電子数密度 n に比例することが分かる。そこで、価電子数密度が影響する電気伝導率 σ との関係調べたところ、図3に示すような相関が得られた。(共有)結合性が強まると、ナノ空孔内の価電子数密度が減少し、バルクの電気伝導率が減少するという傾向が見られた。このことは、陽電子消滅法を用いることにより、周期性を有さない準結晶における結合性評価が可能であることを示す結果である。

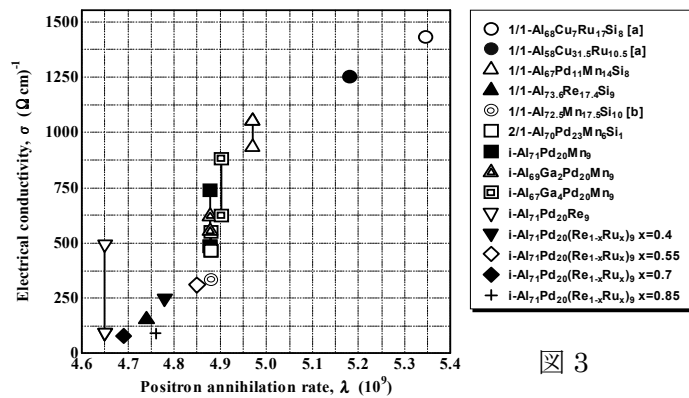


図3

[3.2 Al-Pd-TM (TM: Mn, Re)準結晶の熱電物性]

3.2.1 Al-Pd-Re 準結晶の熱電物性の組織改善効果

Al-Pd-Re 準結晶はポーラスな試料組織であり、低い電気伝導率及び強い異方性を示す。従って、熱電物性向上のためには組織改善が必要であると考え、SPS法による焼結体試料の作製を行い、熱電物性の組織改善効果を検討した。SPS前の相対密度は65%程度であったが、SPS後の相対密度は90~100%まで大幅に増加し、組織改善に成功した。また、SEM-EDX測定よりSPS前後で組成に変化がないことを確認した。SPS後の電気伝導率は約5倍増加し、単結晶に匹敵する値になった[3]。

一方、Seebeck係数はSPS前後で絶対値と温度依存性に有意な差は見られなかったことから、試料組織の相違はSeebeck係数に大きな影響を与えていないと考えられる。Al-Pd-Mn及びAl-Pd-Re準結晶のSeebeck係数の組成依存性、即ち、価電子濃度(e/a)依存性を検討した結果、e/aに対して非常に敏感に変化することが分かった(図4)。この結果は、Seebeck係数は組織の影響よりも、フェルミ準位付近の電子構造に大きく依存することを示している。

熱伝導率は相対密度の増加に伴い単調に増加したが、電気伝導率に比べて増加率は小さく、図5に示すように、無次元性能指数 ZT_{max} は0.05から0.15まで約3倍増加させることに成功した。

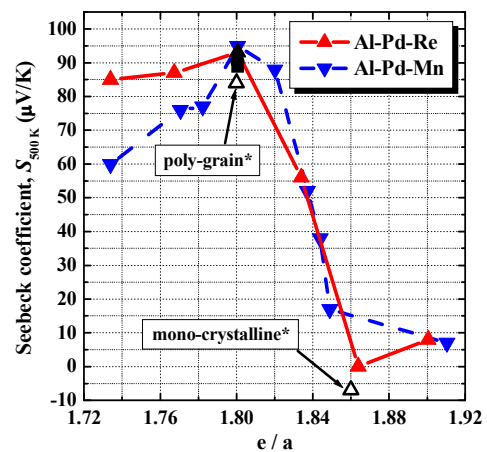


図4

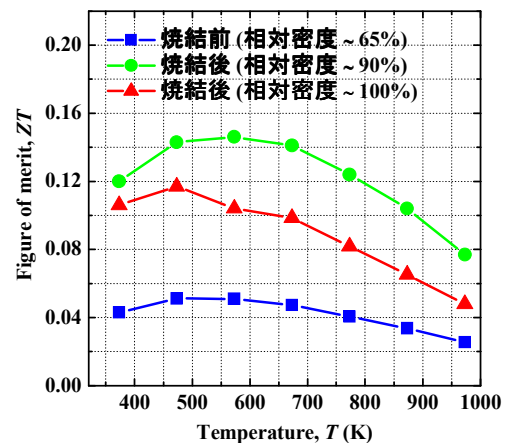


図5

3.2.2 Al-Pd-Mn 準結晶の熱電物性との比較

Al₇₁Pd₂₀Mn₉ 準結晶と比較すると、Seebeck 係数及び熱伝導率に大きな差はなかったが、電気伝導率は組織改善した Al₇₁Pd₂₀Re₉ 準結晶よりもさらに高いために、 ZT_{\max} は 0.18 と高い値を示した。熱電性能向上の為の合金系の選択としては Al-Pd-Mn 準結晶を選び、元素置換による熱電性能向上を試みた。

[3.3 Al-Pd-Mn 準結晶の Al-Ga 元素置換による熱電性能の向上]

熱電性能向上のための材料設計指針「クラスター間の結合を弱め、クラスター内結合を強める (weakly bonded rigid heavy clusters: WBRHCs)[1,2]に基づいた元素置換により熱電性能向上を試みた。本研究では、Al を Ga で置換することにより、クラスター間結合の強度を弱めることを目指した。

単相が生成する Ga 置換濃度(≤3 at.%)では、電気伝導率及び Seebeck 係数に大きな変化は見られなかった。Ga 元素置換濃度の増加に伴い、熱伝導率は減少する傾向が見られた。音速は Al-Ga 元素置換により減少し、デバイ温度が減少した(共に 7%強)。一方、平均分子量と密度の増加は、共に 3%弱であった。従って、Al-Ga 元素置換により、目的通りにクラスター間の結合性は弱まったと考えられるが、熱伝導率の減少は音速の減少よりもさらに大きい(約 40%)ため、クラスター間の結合性の減少だけでは説明がつかない。質量数の大きく異なる異種元素(Ga)によるフォノン散乱の効果が大きく働いていると考えられる

図 6 に示すように、 ZT_{\max} は置換前の 0.18 から約 1.4 倍増加し、0.26 まで増加させることに成功した。

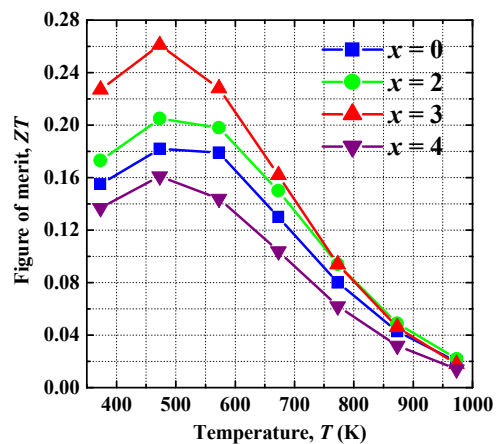


図 6

4. 総括

Al 系準結晶及び近似結晶に対して、陽電子消滅法によるナノ空孔・結合性の評価を行い、構造的に安定なナノ空孔の存在を確かめ、このナノ空孔周辺の価電子数密度と電気伝導率との間に相関を見出した。陽電子消滅法を用いることにより、周期性を有さない準結晶の結合性評価が可能であることを示し、得られた結果から共有結合性の強い Al-Pd-Mn 及び Al-Pd-Re 準結晶に着目し、Al-Pd-Re 準結晶に関しては、ポーラスな組織を改善することにより無次元熱電性能指数を 0.05 から 0.15 まで約 3 倍向上させることができた。さらなる熱電性能向上の為のベース合金として、組織改善する必要が無く性能指数の大きかった Al-Pd-Mn 準結晶を選定し、Al-Ga 元素置換により無次元熱電性能指数を 0.18 から 0.26 まで約 1.4 倍向上させることに成功した。

[参考文献]

- [1] K. Kirihara *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 014205 (2003)
- [2] K. Kimura *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **886**, 231 (2006)
- [3] J. Dolinšek *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 134201 (2006); J. Q. Guo *et al.*, Philo. Mag. Lett. **80**, 495 (2000); I. R. Fisher *et al.*, Philo. Mag. B **82**, 1089 (2002)