

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360286
 研究課題名（和文） 重く強固なクラスターが弱く結合した固体を用いた熱電変換材料開発
 研究課題名（英文） Development of Thermoelectric Materials
 using Weakly Bonded Rigid Heavy Clusters
 研究代表者
 木村 薫（KIMURA KAORU）
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
 研究者番号：30169924

研究成果の概要（和文）：

AlPdReおよびAlPdMn準結晶において、組織改善とWBRHC（重く強固なクラスターが弱く結合した固体）の新設計指針による元素置換を行った。無次元性能指数 ZT の最大値は、前者ではReのFe置換により2.6倍向上し0.21に、後者ではAlのGa置換により約1.4倍になり、準結晶としては最大の0.26までの向上に成功した。一方、Al系準結晶の関連物質と考えられてきた Al_2Ru では、Alを原子量の大きいGaで置換し熱伝導率を低下させ、 ZT の0.5までの向上に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In AlPdRe and AlPdMn quasicrystals, we improved the microstructure and substituted the constitution elements according to our new guiding principle of WBRHC (weakly bonded rigid heavy clusters). We succeeded that the dimensionless figure of merit, ZT , increases 2.6 times to 0.21 by the substitution of Fe for Re in the former and 1.4 times to the largest value of 0.26 for the quasicrystals by the substitution of Ga for Al in the latter. On the other hand, in Al_2Ru which has been considered to be a related material for the Al-based quasicrystals, we succeeded to improve ZT to be 0.5 by substituting heavier Ga for Al and decreasing the thermal conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2008年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：材料物性学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子・電気材料、廃熱利用、熱電変換材料、クラスター、化学結合、準結晶

1. 研究開始当初の背景

準結晶や巨大単位胞結晶等の複雑構造固体は、ナノスケール（クラスター・レベル）

の複合材料と考えられ、単純構造固体では共存できない物性を併せ持つ可能性がある。本研究では、一つの結晶（または準結晶）中に金属結合と共有結合が共存する固体を対象

とした。この固体は、クラスター内の結合が間の結合より強く分子固体的な性格も持ち、クラスター間の結合をさらに弱めることにより、有効質量が増大し熱電性能が向上する可能性を見出していた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、最近開発された多くの熱電材料の設計指針となってきた Phonon Glass Electron Crystal とは本質的に異なる設計指針 WBRHC (Weakly Bonded Rigid Heavy Clusters、重く強固なクラスターが弱く結合した固体) を提案し、その有効性を実証し、新しい設計指針を確立しようとするものである。

3. 研究の方法

本研究では、上記の設計指針の有効性を実証するため、すでに進行中の AlPdRe 準結晶への他元素置換の研究を完結させ、さらに設計指針に適した他の物質を探し出し、新しい有望な熱電変換材料を開発することまでを目指した。具体的には、下記の3つの物質群に対する研究を実施した。

- (1) AlPdRe 準結晶への他元素置換
- (2) AlPdMn 準結晶への他元素置換
- (3) Al₂Ru および Ga₂Ru

4. 研究成果

(1) AlPdRe 準結晶のアーク溶解後の試料を一度粉末にし、放電プラズマ焼結により焼結体とすることにより性能を向上させた。焼結後のかさ密度を90%程度にして空隙を少し導入することにより、熱伝導率をより効果的に低下させることができ、無次元性能指数ZTを0.05から0.15に約3倍にすることに成功した(雑誌論文③)。

次に、これらの試料で、WBRHC の設計指針によりクラスター間の結合を弱めるために、Re の Fe 置換および Al の Ga 置換を行い、熱電性能の向上に成功した。MEM/Reitveld 法による電子密度分布測定により、周期表で、遷移金属では上に行くほど、典型金属では下に行くほど、共有結合性が弱くなると考えられる。ZT の最大値は、Fe 置換により 500K で 2.6 倍向上し 0.21 に (雑誌論文⑧)、Ga 置換により 700K で 2 倍向上し 0.19 になった。

(2) AlPdRe 準結晶では、上記の組織改善により ZT が 0.15 になったが、AlPdMn 準結晶では、アーク溶解・熱処理のみで緻密な組織が得られ、より大きい ZT 0.18 が得られた。

そこでこの試料に、WBRHC の設計指針により、クラスター間の結合を弱めるために、Al の Ga 置換を行い、熱電性能の向上に成功した。ZT の最大値は、Ga 置換により約 1.4 倍にな

り、これまで準結晶で報告されている最大の値より大きい 0.26 にまでなった (雑誌論文②、⑥)。Ga 置換量が最大で 4 原子% と少なかったため、電気伝導率とゼーベック係数は、ほとんど変化しなかった。ZT 向上の原因は、WBRHC の設計指針から予測された音速の減少と、不純物によるフォノン散乱の増加により、熱伝導率が減少したことである。

(3) Al₂Ru は、Al 系準結晶と同様に、Al を主成分とし遷移金属を含むが、狭ギャップを持つ半導体であり Al 系準結晶の関連物質と考えられてきた。ただし、構造が単純であるため熱伝導率が大きく、ZT は必ずしも大きくない。そこで、Al を原子量の大きい Ga で置き換えることにより、熱伝導率を低下させ、ZT を 0.5 にまで向上させることに成功した (雑誌論文①)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J. T. Okada, and K. Kimura, Thermoelectric properties of binary semiconducting intermetallic compounds Al₂Ru and Ga₂Ru synthesized by spark plasma sintering process *Materials Transactions*, 査読有, **51**, 988-993 (2010).
- ② Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada and K. Kimura, Thermoelectric performance of Al-Pd-Mn quasicrystals: comparison with (1/1, 2/1-) AlPdMnSi approximants and improvement by Ga substitution for Al, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 査読有, **224**, 21-25 (2009).
- ③ Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada and K. Kimura, Thermoelectric properties of Al-Pd-Re quasicrystal sintered by Spark Plasma Sintering (SPS): effect of improvement of microstructure, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 査読有, **224**, 79-83 (2009).
- ④ Y. Takagiwa, J. T. Okada, K. Kimura, H. Kitahata, Y. Matsushita and I. Kanazawa, Structural vacancies in Al-Pd-Mn quasicrystal and its (1/1, 2/1-) AlPdMnSi approximant crystals positron lifetime studies, *Philosophical Magazine*, 査読有, **88**, 1929-1934 (2008).
- ⑤ H. Kim, T. Nakayama, J. Shimizu and K. Kimura, Effect of Metal Doping on Thermoelectric Properties of Arc-Melted

and Hot-Pressed β -Rhombohedral Boron, *Materials Transactions*, 査読有, **49**, 593-599 (2008).

- ⑥ Y. Takagiwa, T. Kamimura, S. Hosoi, J. T. Okada and K. Kimura, Thermoelectric properties of polygrained icosahedral $Al_{71-x}Ga_xPd_{20}Mn_9$ ($x=0, 2, 3, 4$) quasicrystals, *Journal of Applied Physics*, 査読有, **104**, 073721-1-4 (2008).
- ⑦ Y. Takagiwa, J. Kobayashi, Y. Matsushita, I. Kanazawa, T. Nagata, K. Kimura, and Y. Kobayashi, Composition dependence of positron annihilation lifetime for Al-Pd-Re-Ru quasicrystal and 2/1-AlPdRu approximant crystal, *Physica Status Solidi (c)*, 査読有, **4**, 3570-3572 (2007).
- ⑧ J. T. Okada, T. Hamamatsu, S. Hosoi, T. Nagata, K. Kimura and K. Kirihara Improvement of thermoelectric properties of icosahedral AlPdRe quasicrystals by Fe substitution for Re, *Journal of Applied Physics*, 査読有, **101**, 103702-1-4 (2007).
- ⑨ 岡田純平, 木村薫, アルミ系正 20 面体準結晶の熱電材料としての可能性、日本結晶学会誌、査読無、**49**, 85-89 (2007).

[学会発表] (計 2 1 件)

- ① 高際良樹、松林佑華、岡田純平、木村薫、放電プラズマ焼結法を用いた狭ギャップ金属間化合物の作製と熱電物性、日本金属学会 2010 年春期大会、筑波、2010 年 3 月 30 日。
- ② 筒井正機、鹿川和哉、鈴木寛之、金沢育三、高際良樹、木村薫、Al-Pd-Mn 準結晶の Pd の Ni 置換における熱電性能、日本物理学会第 65 回年次大会、岡山、2010 年 3 月 21 日。
- ③ 鈴木寛之、鹿川和哉、関山裕貴、茂澄孝夫、金沢育三、高際良樹、木村薫、AlPdMn 準結晶の Pd の Ni 置換と陽電子消滅実験、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本、2009 年 9 月 25 日。
- ④ 栗島宜郎、岡田純平、横山嘉彦、高際良樹、木村薫、単相準結晶作製のための Al-Pd-Re 3 元系状態図の精密化、日本金属学会 2009 年秋季大会、京都、2009 年 9 月 16 日。
- ⑤ Y. Takagiwa, T. Kamimura, J. T. Okada, H. Kitahata, I. Kanazawa, K. Kimura, Thermoelectric properties of icosahedral Al-Pd-(Mn, Re) quasicrystals: Effect of improvement of microstructure and Ga substitution for Al atoms, The 28th International Conference on Thermoelectrics (ICT2009), July 26-30, 2009, Freiburg, Germany.
- ⑥ Y. Takagiwa, A. Suzumura, K. Kimura,

RuGa₂ system: thermoelectric properties of promising bulk system, The 28th International Conference on Thermoelectrics (ICT2009), July 26-30, 2009, Freiburg, Germany.

- ⑦ 鹿川和哉、関山裕貴、北畑宏樹、金沢育三、高際良樹、木村薫、山田庸公、田村隆治、大平俊行、大島永康、鈴木良一、近似結晶 ZnSc 及び CdCa の陽電子寿命の比較、日本金属学会 2009 年春期大会、東京、2009 年 3 月 28 日。
- ⑧ 鈴木彰敏、高際良樹、木村薫、Ga₂Ru 層状化合物の熱電物性、日本金属学会 2009 年春期大会、東京、2009 年 3 月 29 日。
- ⑨ 関山裕貴、茂澄孝夫、北畑宏樹、鹿川和哉、松下泰久、金沢育三、永田智啓、高際良樹、木村薫、大平俊行、大島永康、鈴木良一、陽電子消滅法による AlReSi 近似結晶の空孔評価と電気物性、日本物理学会第 64 回年次大会、東京、2009 年 3 月 27 日。
- ⑩ 茂澄孝夫、北畑宏樹、鹿川和哉、金沢育三、高際良樹、木村薫、山田庸公、田村隆治、大平俊行、大島永康、鈴木良一、Zn・Sc 近似結晶の陽電子寿命測定、日本金属学会 2008 年秋期大会、熊本、2008 年 9 月 23 日。
- ⑪ 矢田部純、秋山賢介、高際良樹、細井慎、岡田純平、木村薫、La(TM, Al)₁₃ (TM=Fe, Co) の電子構造と熱電特性、日本金属学会 2008 年秋期大会、熊本、2008 年 9 月 24 日。
- ⑫ 鈴木彰敏、高際良樹、細井慎、木村薫、金廷恩、加藤健一、高田昌樹、Al₂Ru と Ga₂Ru 結晶の電子密度分布と熱電物性、日本物理学会 2008 年秋季大会、盛岡、2008 年 9 月 20 日。
- ⑬ 高際良樹、上村享彦、岡田純平、木村薫、Al-Pd-TM (TM: Mn, Re) 準結晶の熱電物性、日本物理学会 2008 年秋季大会、盛岡、2008 年 9 月 20 日。
- ⑭ 関山裕貴、茂澄孝夫、北畑宏樹、松下泰久、金沢育三、永田智啓、高際良樹、木村薫、大平俊行、大島永康、鈴木良一、陽電子消滅法による AlReSi 近似結晶の空孔評価と電気物性、日本物理学会 2008 年秋季大会、盛岡、2008 年 9 月 21 日。
- ⑮ 北畑宏樹、松下泰久、金沢育三、高際良樹、永田智啓、木村薫、陽電子消滅法による 1/1-AlReSi 近似結晶の研究、日本金属学会 2008 年春期大会、2008 年 3 月 28 日。
- ⑯ 高際良樹、上村享彦、細井慎、岡田純平、木村薫、Al-(Ga)-Pd-Mn 系安定正 20 面体準結晶の熱電物性、日本金属学会 2008 年春期大会、2008 年 3 月 28 日。
- ⑰ 北畑宏樹、松下泰久、金沢育三、田村隆二、竹内伸、高際良樹、木村薫、大平俊行、大島永康、鈴木良一、陽電子消滅法を用いた Cd 系準・近似結晶の空孔からの評価、日本物理学会第 63 回年次大会、大阪、2008 年 3

月 23 日。

⑱ Y. Takagiwa, J. T. Okada, K. Kimura, H. Kitahara, Y. Matsushita, I. Kanazawa, Structural vacancies in Al-Pd-Mn quasicrystal and its (1/1, 2/1)-AlPdMnSi approximant crystals positron lifetime studies, Quasicrystals - The Silver Jubilee Tel-Aviv, October 14-19, 2007, Israel.

⑲ 高際良樹、上村享彦、細井慎、岡田純平、木村薫、AlPdMn(Si) 準結晶及び近似結晶の電気物性、Al-Ga 元素置換効果、日本物理学会第 61 回年次大会、札幌、2007 年 9 月 24 日。

⑳ 池田麻衣子、北畑宏樹、松下泰久、金沢育三、高際良樹、木村薫、田村隆治、竹内伸、Cd 系準結晶及び近似結晶の陽電子消滅を用いた研究、日本金属学会 2007 年秋期大会、2007 年 9 月 19 日

㉑ K. Kimura, J. T. Okada, H. Kim, S. Hosoi, Y. Takagiwa, T. Kamimura, K. Akiyama, T. Hamamatsu, T. Nagata and K. Kirihara, Improvement of Thermoelectric Properties of Icosahedral Cluster Solids by Chemical Bonding Control, The DOYAMA SYMPOSIUM on Advanced Materials, September 6, 2007, Tokyo, Japan (invited).

[図書] (計 2 件)

① 木村薫、岡田純平、クラスター固体、熱電変換技術ハンドブック (エヌ・ティー・エス)、pp. 191-200 (2008)。

② 宇野良清、木村薫、ホウ素固体の物理的性質、化学的性質、ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用 (シーエムシー出版)、pp. 3-48 (2008)。

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村薫 (KIMURA KAORU)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30169924

(2) 研究分担者

岡田 純平 (OKADA JUNPEI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：90373282

(2007 年度のみ)

(3) 連携研究者
なし