

バンドエンジニアリングによる Al-Si-Ru 系近似結晶半導体の創製

岩崎 祐昂 (東大新領域)



1. はじめに

この度は、第 14 回 物性科学領域横断研究会において若手奨励賞を賜り、大変光栄に存じます。受賞対象研究を遂行するにあたって度々議論して下さいました木村薫教授、北原功一助教、その他ハイパーマテリアル関係者の皆様には心より感謝申し上げます。本稿では、受賞対象となった研究 1) につきまして、概要をご紹介します。

2. 諸言

2.1. 準結晶・近似結晶半導体の探索

Al 系準結晶は、状態密度の深い擬ギャップと、複雑な結晶構造から、通常の金属材料と比較して高いパワーファクター $S^2\sigma$ (S, σ はそれぞれゼーベック係数と電気伝導率) と $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度の低い格子熱伝導率 κ_{lat} を示すため熱電材料への応用が考えられてきた²⁾。しかし、これまでに調べられてきた準結晶はいずれも半導体ではないため、大きな S が得られていない。準結晶が熱電材料として十分な性能を発揮するためには、準結晶半導体が必要である。また、準結晶の持つ正 20 面体対称は立方晶の 2.5 倍高い対称性を持ち、バンド端の縮退度が大きくなるため、これまでの結晶系熱電材料を凌駕する $S^2\sigma$ を持つことが期待されている。しかし、準結晶半導体はこれまでに見つかっておらず、周期性を持たない準結晶に対して、従来のバンド理論を直接適用するのは困難であるため、準結晶半導体の探索指針は未だ確立されていない。

2.2. 近似結晶半導体探索の背景

準結晶と同じクラスターを持ち、それが周期的に配列した構造を有する近似結晶は、準結晶の物性を理解する際に重要な概念であり、準結晶と近似結晶の両者を比較するアプローチによって準結晶の理解が深められてきた。我々は準結晶半導体の探索に向けて、第一原理計算を援用することで近似結晶半導体の探索を試みてきた^{1,3-5)}。

これまでに、Al-Ir 系近似結晶が 0.04 eV 程度の極めて小さなバンドギャップを持つ半導体となる可能性が第一原理計算によって指摘されていた⁶⁾。Al-Ir 系近似結晶は、Ir の正 20 面体クラスターの内部に、Al を 9-10 個程度含

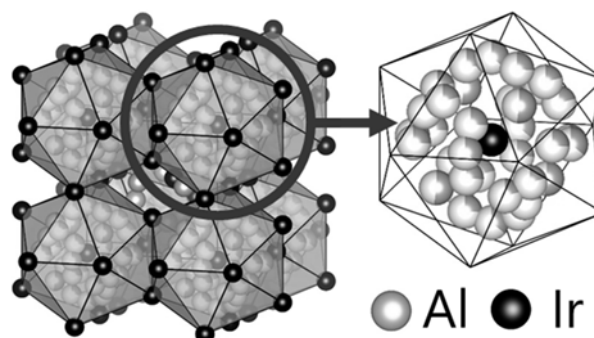


図 1 Al-Ir 系近似結晶の結晶構造。Ir の正 20 面体クラスターの内部には内殻クラスターがある。描画には VESTA3 を用いた。

む内殻クラスターを有する(図 1; 描画には VESTA 3 を用いた)。しかし、我々が実験的に試料を作製し、熱電物性を測定したところ、金属的な熱電物性を示し、半導体的にはならないことが分かった。この原因として、作製した試料は Al の欠損によってキャリア密度が過剰となり、またバンドギャップが閉じた半金属的なバンド構造となっていることが実験と計算から示唆された⁵⁾。そこで、Al-Ir 系近似結晶のバンド構造を基に、第一原理計算を用いた軌道解析によって、バンドギャップの大きさを制御する指針を確立し、熱電材料として十分な大きさのバンドギャップを持った近似結晶半導体の探索を試みた。軌道解析の結果から、Al-Si-Ru 系近似結晶が近似結晶半導体の候補物質として有望であることを見出し、実際に作製した試料の熱電物性を測定することにより半導体であることを明らかにした。以下ではその詳細を述べる。

3. 計算・実験結果

図 2 に Al-Ir 系近似結晶(単位胞当たり $\text{Al}_{22}\text{Ir}_8$)のバンド構造と伝導体下端(CBM)・価電子帯上端(VBM)のプロホ軌道、および Al-Si-Ru 系近似結晶(単位胞当たり $\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{Ru}_8$)のバンド構造を示す。Al-Ir 系近似結晶のバンド構造は CBM と VBM がそれぞれ Γ 点と X 点にある。それぞれの点におけるプロホ軌道を見てみると、CBM は正 20 面体クラスター頂点の Ir の d 軌道で構成されており、一方で VBM は内殻クラスターの p 様軌道で構成されていることが分かった。よってバンドギャップを広

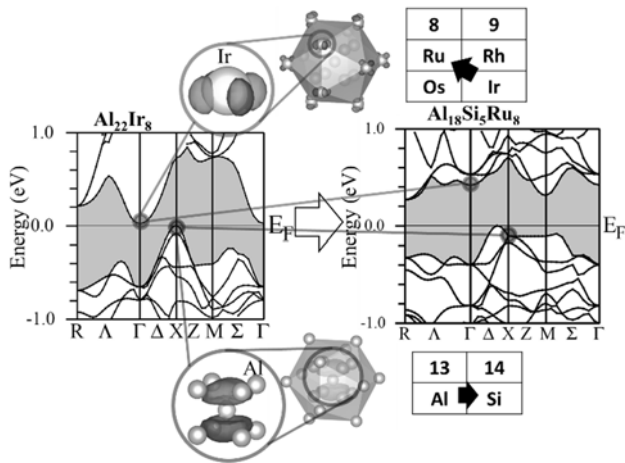


図 2 バンドエンジニアリングによる Al 系近似結晶の半導体化の概念図。図中の左, 上, 下, 右はそれぞれ Al-Ir 系近似結晶のバンド構造と伝導体下端(CBM)と価電子帯上端(VBM)におけるブロッホ軌道, および Al-Si-Ru 系近似結晶のバンド構造を表す。

げる, すなわち CBM(VBM)の軌道エネルギーを上げ(下げ)るために, Ir をより d 軌道のエネルギーが高い Ru で置換し, Al をより sp 軌道のエネルギーが低い Si で置換した Al-Si-Ru 系近似結晶が半導体候補物質として有望であると考えられる。実際に Al-Si-Ru 系近似結晶の仮想モデルを作成し, バンド構造を計算すると 0.3 eV のバンドギャップを持つことが確認できた。

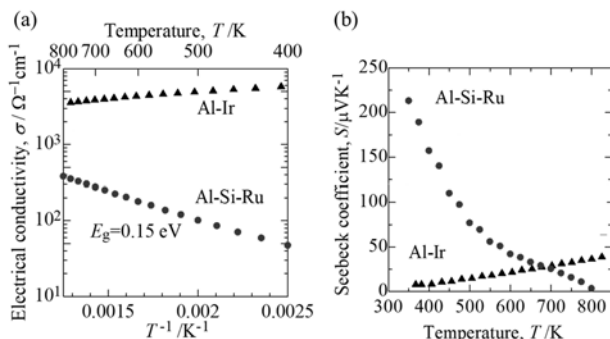


図 3 Al-Si-Ru 系近似結晶における(a)電気伝導率 σ と (b)ゼーベック係数 S の温度依存性(●で示した)。比較のために Al-Ir 系近似結晶の σ , S を▲で示した。

この指針に基づいて実際に Al-Si-Ru 系で近似結晶を作製することを試みた。Al_{67.6}Si_{8.9}Ru_{23.5} 近傍の仕込み組成でアーク溶解により母合金を作製した後, 通電焼結により得られた高密度焼結体を 1373 K で 3 日間の熱処理することで Al-Si-Ru 系近似結晶の単相試料ができることが分かった。作製した焼結体試料の σ と S を図 3(a), (b)に示す。 σ は温度上昇に伴って指数関数的に増大する真性半導体的な挙動を示した。アレニウスプロットから見積もったバンドギャップは 0.15 eV となり, Al-Si-Ru 系近似結晶が熱電材料として十分な大きさのバンドギャップを持つ

半導体となることが分かった。一方で, S は半導体的なバンド構造に起因して, 室温で 200 $\mu\text{V/K}$ を上回る大きな値を示した。

4. 結言

我々は, 準結晶半導体の探索に先駆けて, バンドエンジニアリングの観点から世界で初めて Al 系近似結晶半導体を実験的に作製することに成功した。本研究で得られた半導体設計の定性的な指針は, 準結晶半導体発見の重要な手がかりとなる。

5. 参考文献

- 1) Y. Iwasaki, K. Kitahara, and K. Kimura, Phys. Rev. Mater. **3**, 061601 (2019).
- 2) Y. Takagiwa and K. Kimura, Sci. Technol. Adv. Mater. **15**, (2014).
- 3) K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura, 日本金属学会誌 **82** 188 (2018).
- 4) K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura, J. Phys. Soc. Japan **84**, 014703 (2015).
- 5) Y. Iwasaki, K. Kitahara, and K. Kimura, J. Alloys Compd. **763**, 78 (2018).
- 6) M. Mihalkovič and C.L. Henley, Phys. Rev. B **88**, 064201 (2013).

著者情報

岩崎祐昂：東京大学新領域創成科学研究科
 TEL 04-7136-3759
 E-mail iwasaki-yutaka843@g.ecc.u-tokyo.ac.jp
 URL <http://www.phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp>

指導教員のコメント

準結晶は、結晶、アモルファスと並ぶ固体構造の概念となつて、2011年にノーベル化学賞を受賞しましたが、これまでに見つかっているのは全て金属で、半導体準結晶が存在するかどうかは、固体物理学の基本的な問題になっています。また、高性能熱電材料としても期待できるので、私の研究室では30年以上、半導体準結晶を探索して来ました。岩崎君のAl系半導体近似結晶の創製は、偶然見つけたのでは無く、バンドエンジニアリングによって、作り出したことが素晴らしいです。半導体準結晶創製への突破口となる成果なので、これから半導体準結晶が見つかることを期待しています。ぜひ頑張ってください。

東京大学 木村薫 (A01)