

Al-Ir 系 1/0 近似結晶の構造・電子物性 における Cu 元素固溶効果

Cu-doping Effect on Structural and Electronic Properties of
the Al-Ir Cubic Quasicrystalline Approximant

東大新領域

岩崎 祐昂, 北原功一, 木村薫

Dept. Adv. Mater. Sci. UTokyo

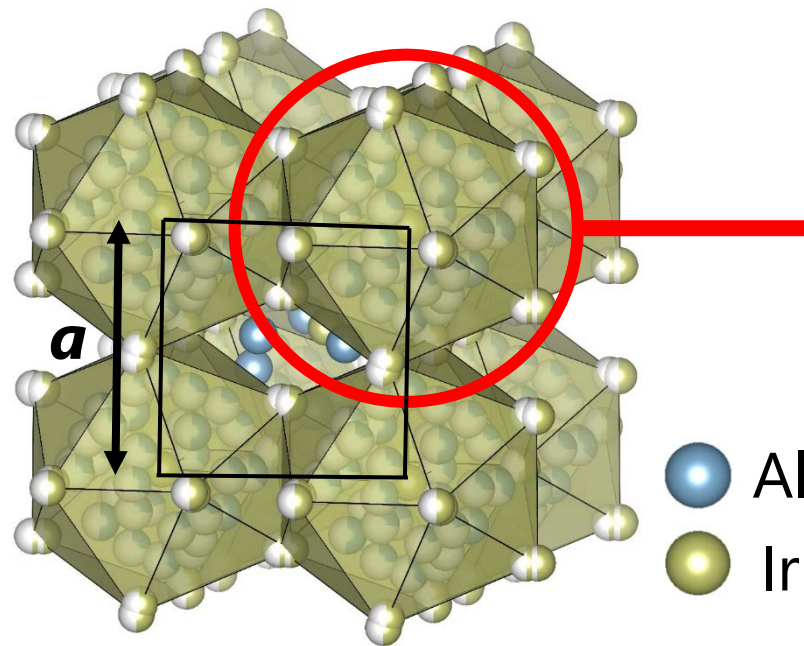
Yutaka Iwasaki, Koichi Kitahara and Kaoru Kimura

日本物理学会2018春
理科大野田キャンパス

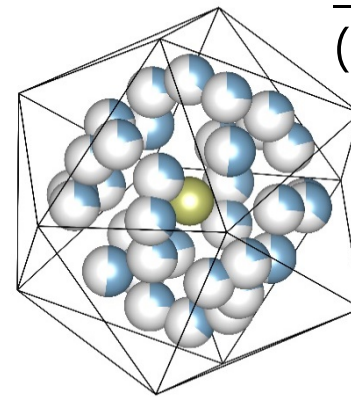
今回の対象物質: Al-Ir系近似結晶(C相)

Al-Ir系近似結晶(C相) : **$\text{Al}_{21-22}\text{Ir}_8$ per u.c.**

➤ Ir正二十面体クラスターが構造単位



Al-Ir系近似結晶の結晶構造



クラスター内部に
Alを平均9-10個含む
(1at.%程度の組成域の幅)

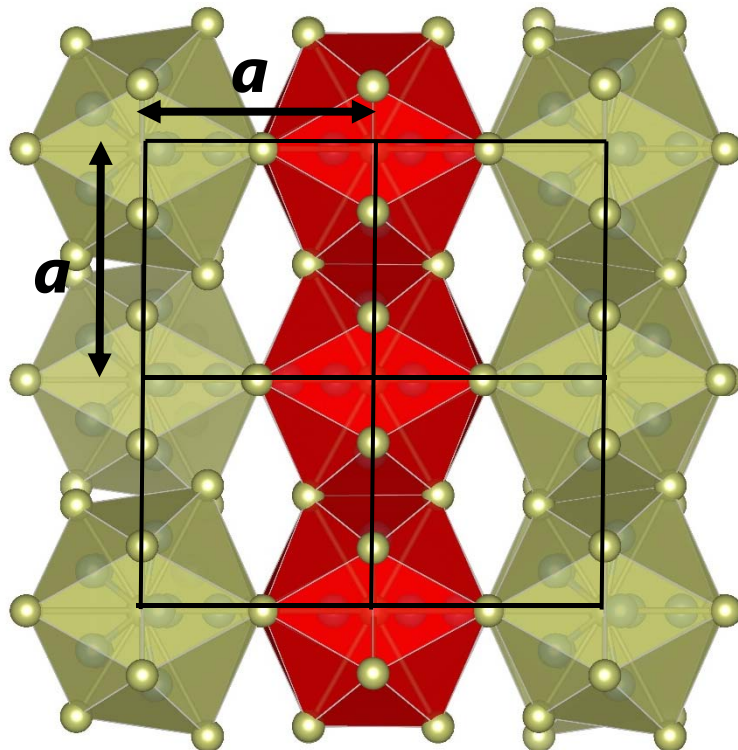
内部のアルミの数や配置は
未だによくわかっていない

Al-Ir系近似結晶の結晶構造と超格子

Mihalkovičの計算: Irクラスター内部のAlがオーダー⇒超格子化

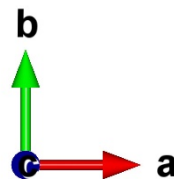
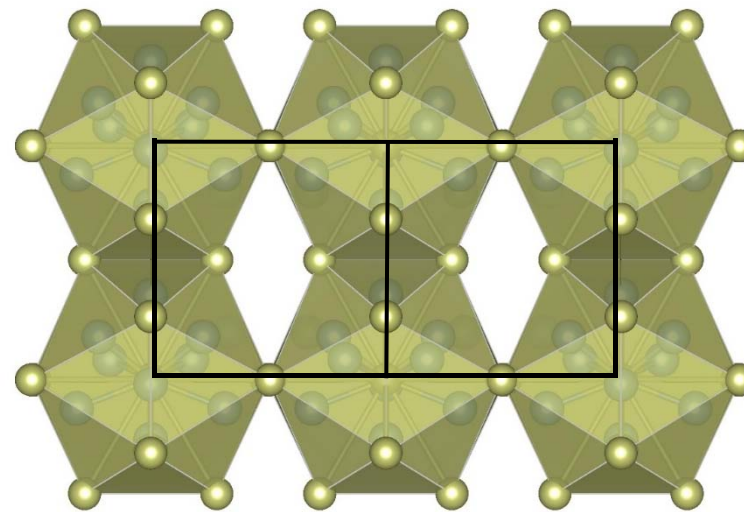
9.5-phase (oA236)

$\text{Al}_{172}\text{Ir}_{64}$ per u.c. ($\text{Al}_{72.8}\text{Ir}_{27.2}$)
 $2 \times 2 \times 2$ の超格子()



10-phase (oP60)

$\text{Al}_{44}\text{Ir}_{16}$ per u.c. ($\text{Al}_{73.3}\text{Ir}_{26.7}$)
 $2 \times 1 \times 1$ の超格子



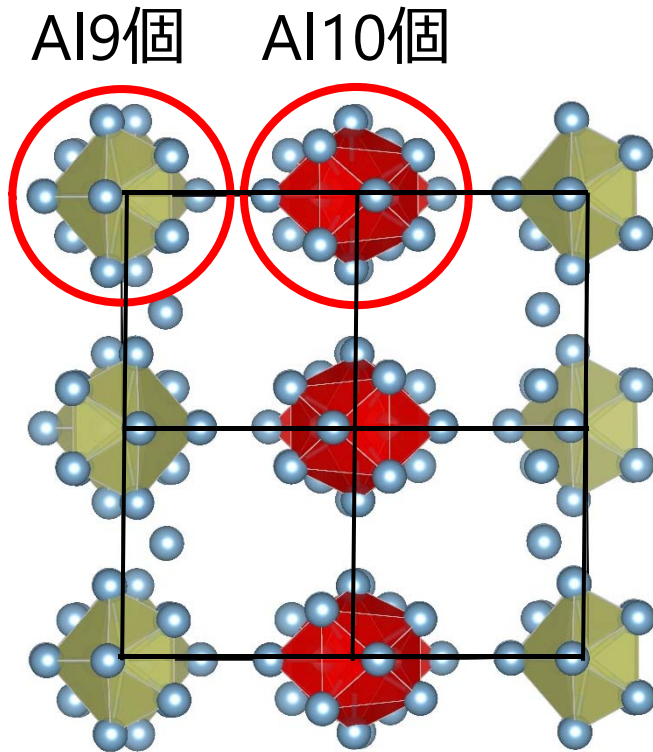
Marek Mihalkovič and C. L. Henley: Phys. Rev. B **88** (2013) 64201.

Al-Ir系近似結晶の結晶構造と超格子

Mihalkovičの計算: Irクラスター内部のAlがオーダー⇒超格子化

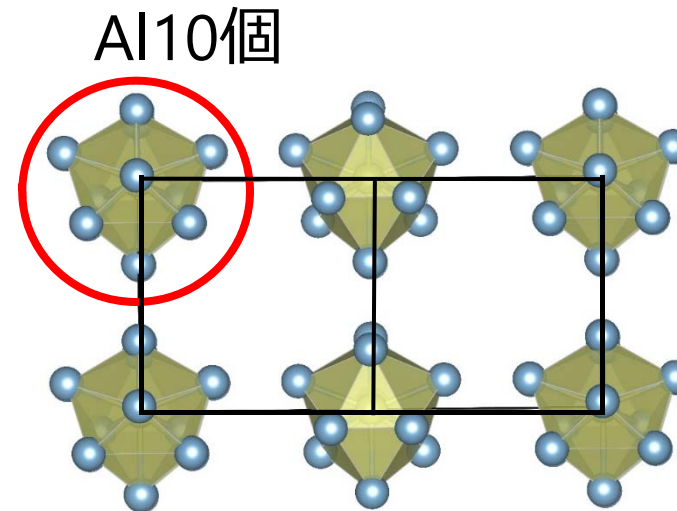
9.5-phase (oA236)

クラスター内部に平均9.5個のAl



10-phase (oP60)

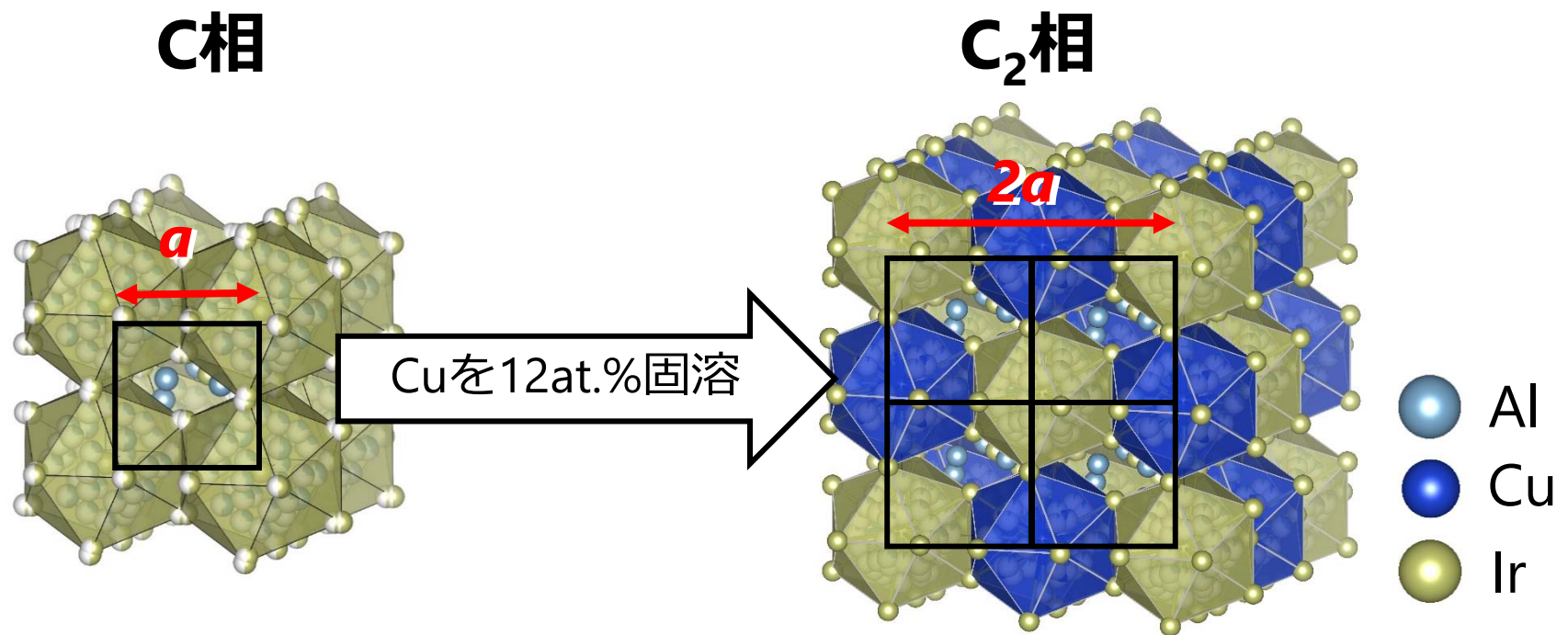
クラスター内部に10個のAl



Al-Ir系(C相)とAl-Cu-Ir系近似結晶(C₂相)

C₂相

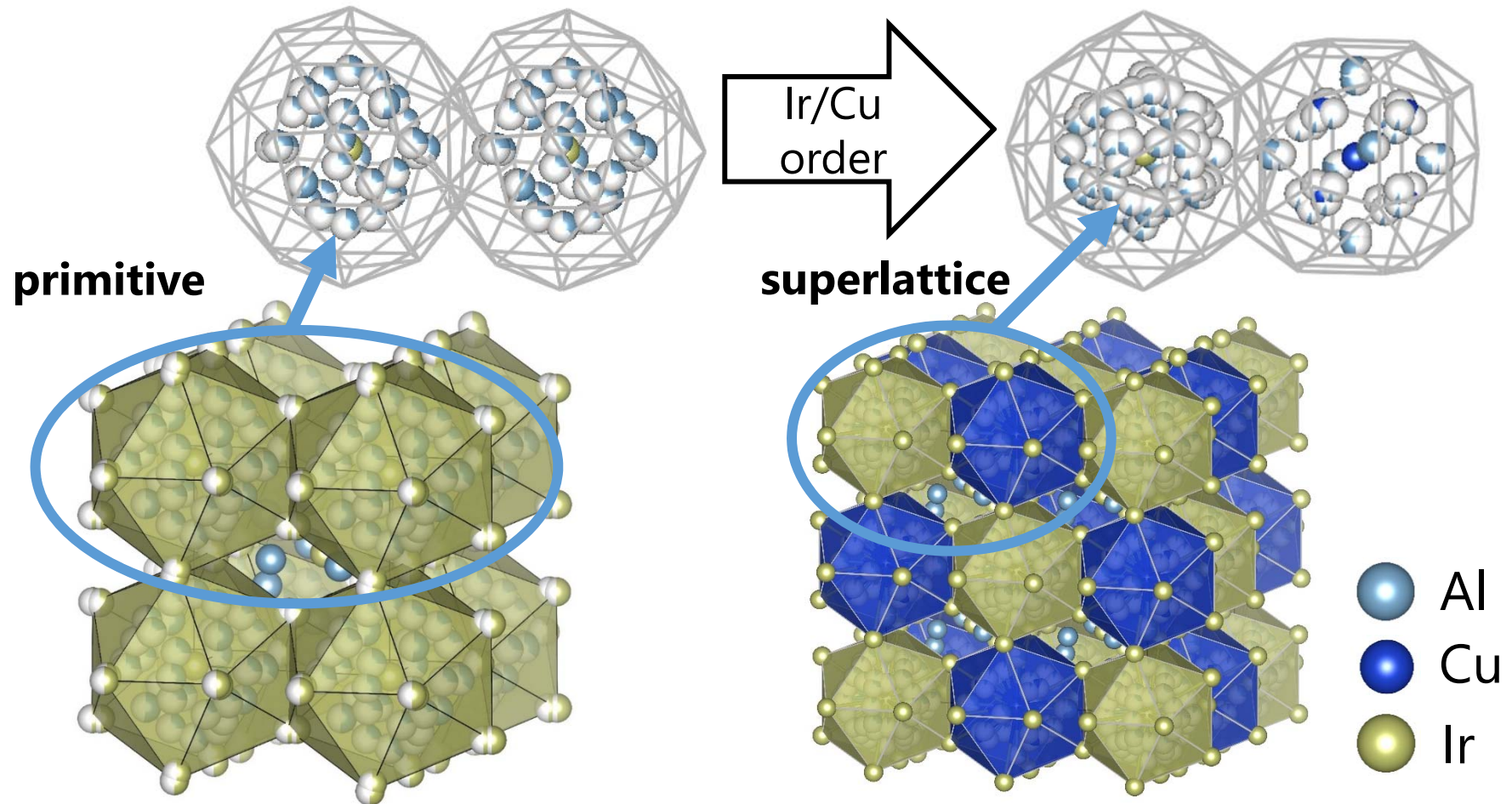
- Al-Cu-Ir系状態図においてC相の隣接相
- C相の2×2×2の超格子構造



Al-Ir系(C相)とAl-Cu-Ir系近似結晶(C₂相)

C₂相

☆ クラスタ内部の原子が交互にオーダー⇒超格子化

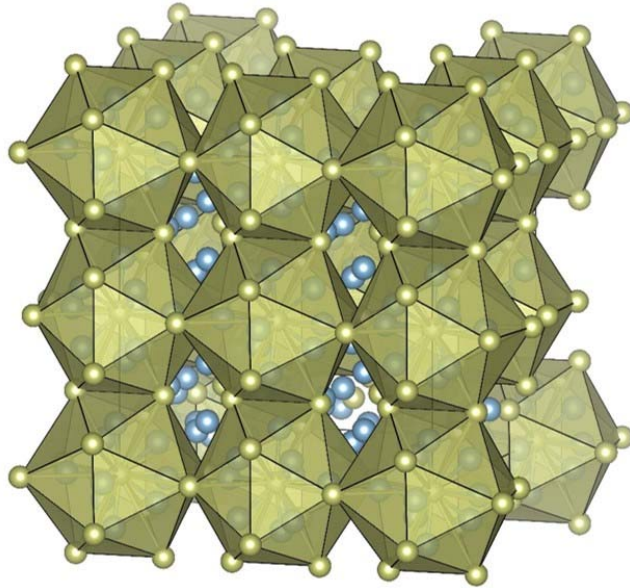


Al-Ir系(C相)とAl-Cu-Ir系近似結晶(C₂相)

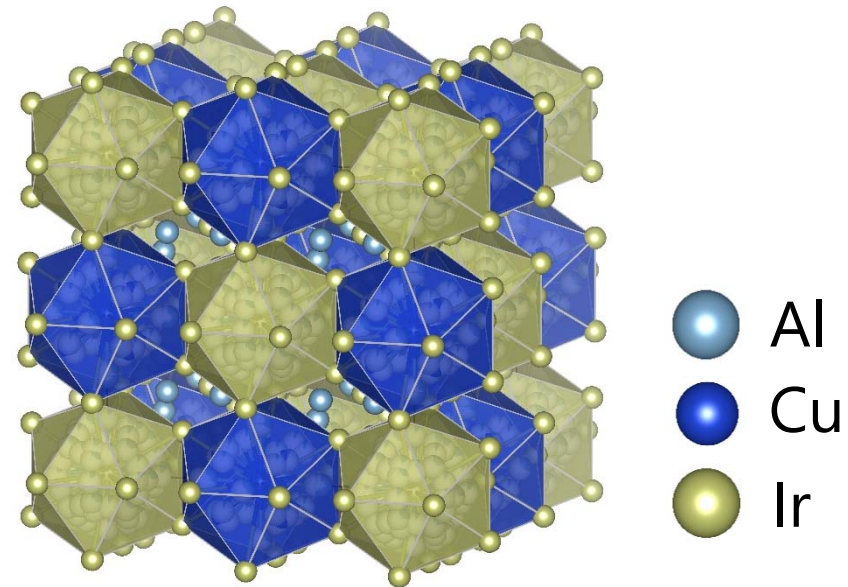
- ・ 超格子: 電子/構造的に不安定な不定比化合物がエネルギー的に安定化するように形成

☆ Al-Ir系近似結晶における構造変化の起源は？

C相(9.5-phase)



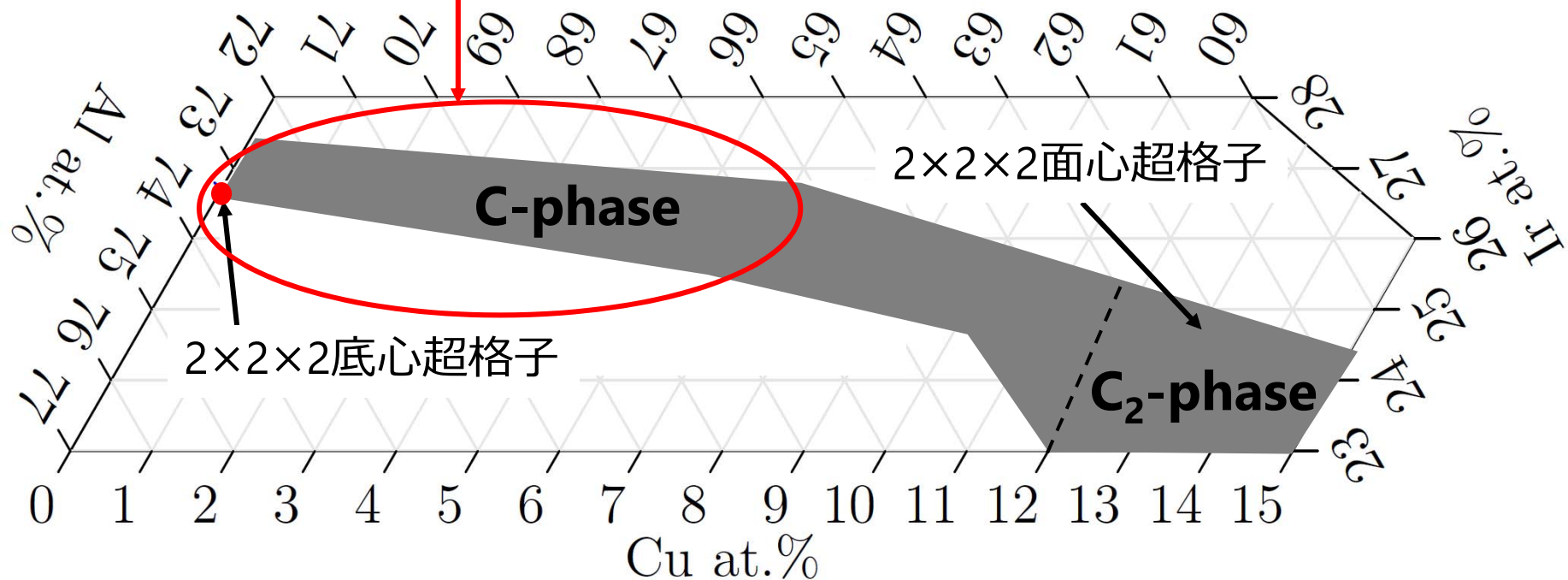
C₂相



研究の目的

☆ Al-Cu-Ir系で幅広い組成域を持つC相において
XRD、密度、組成分析、ゼーベック係数から、
結晶構造と電子状態の組成依存性を調べる

このへんを調べれば構造変化の起源が分かるかも



実験方法

試料作製

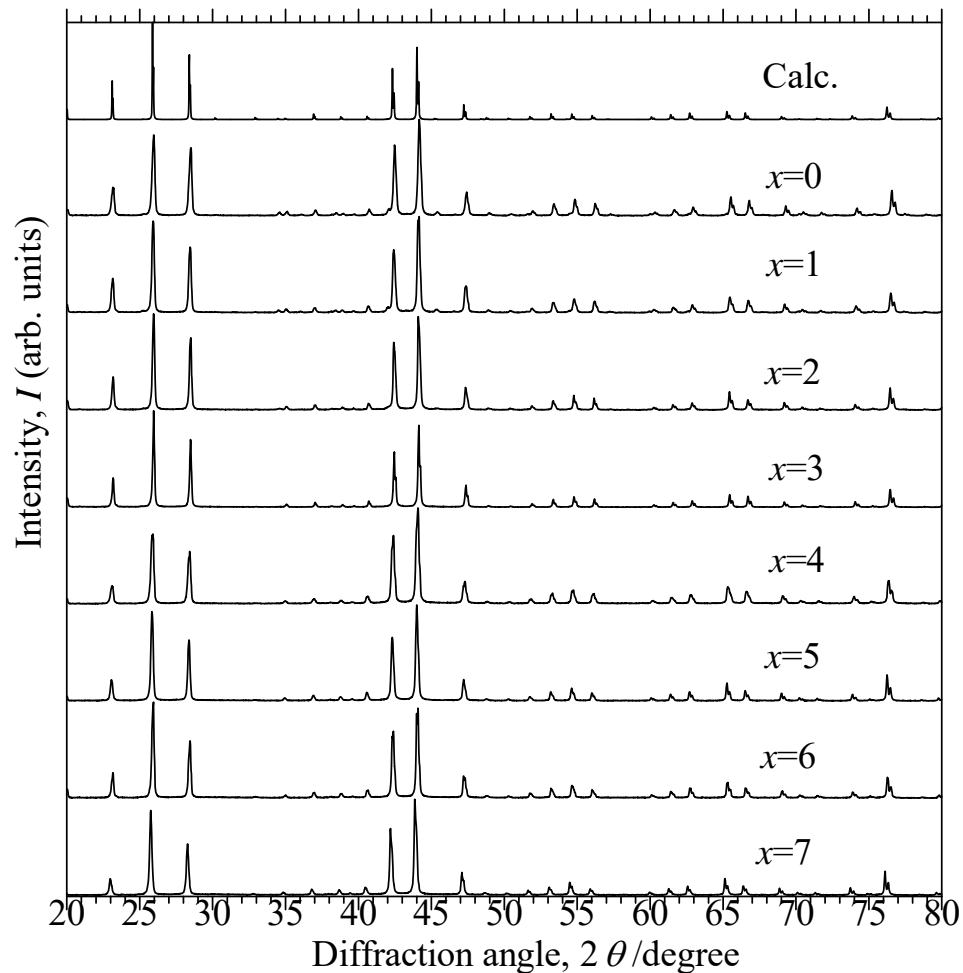
- ・ 仕込み組成: $\text{Al}_{73.3-x}\text{Cu}_x\text{Ir}_{26.7}$ ($x=0-7$)
- ・ アーク溶解: アルゴン雰囲気、収率98wt.%以上
- ・ 通電焼結(PCS): アルゴン雰囲気, @50 MPa, 1473 K, 20 min
- ・ 熱処理: アルゴン雰囲気, @1423 K, 48 h

試料評価

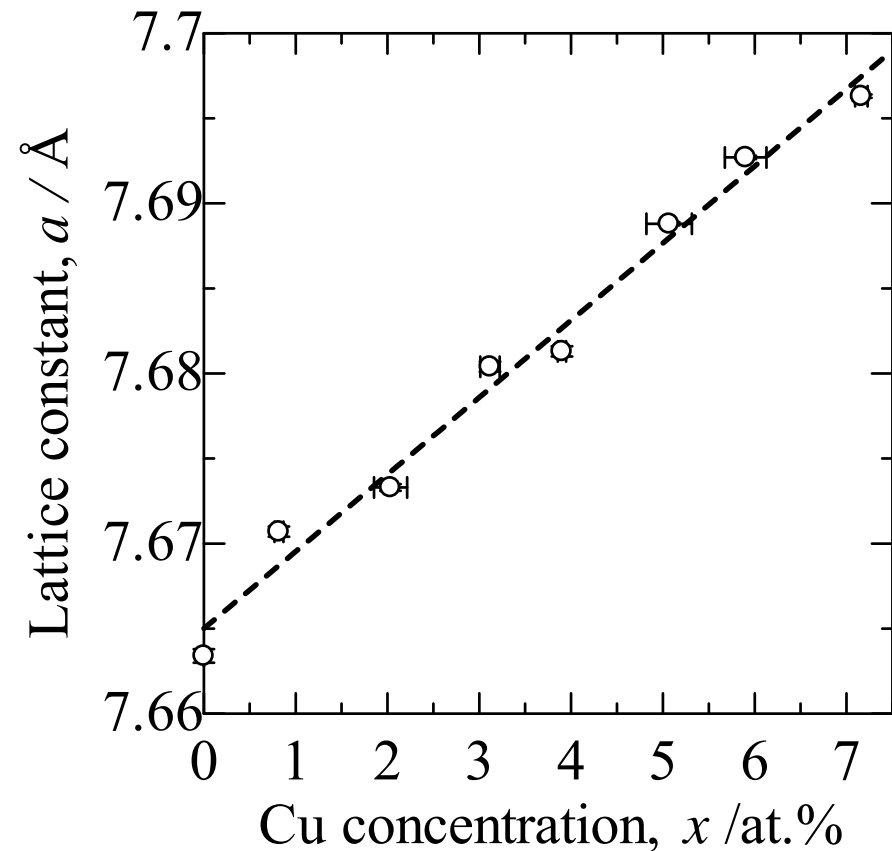
- ・ 相同定・格子定数: 粉末X線回折法(XRD)&Le Bail解析
- ・ 組成分析: 走査電子顕微鏡を用いた特性X線分析(SEM-EDX)
- ・ 密度: ヘリウム置換法, @Room Temp.
- ・ ゼーベック係数: 定常温度差法, @350–850 K

XRD & 格子定数 a

☆ XRDにより単相であることを確認

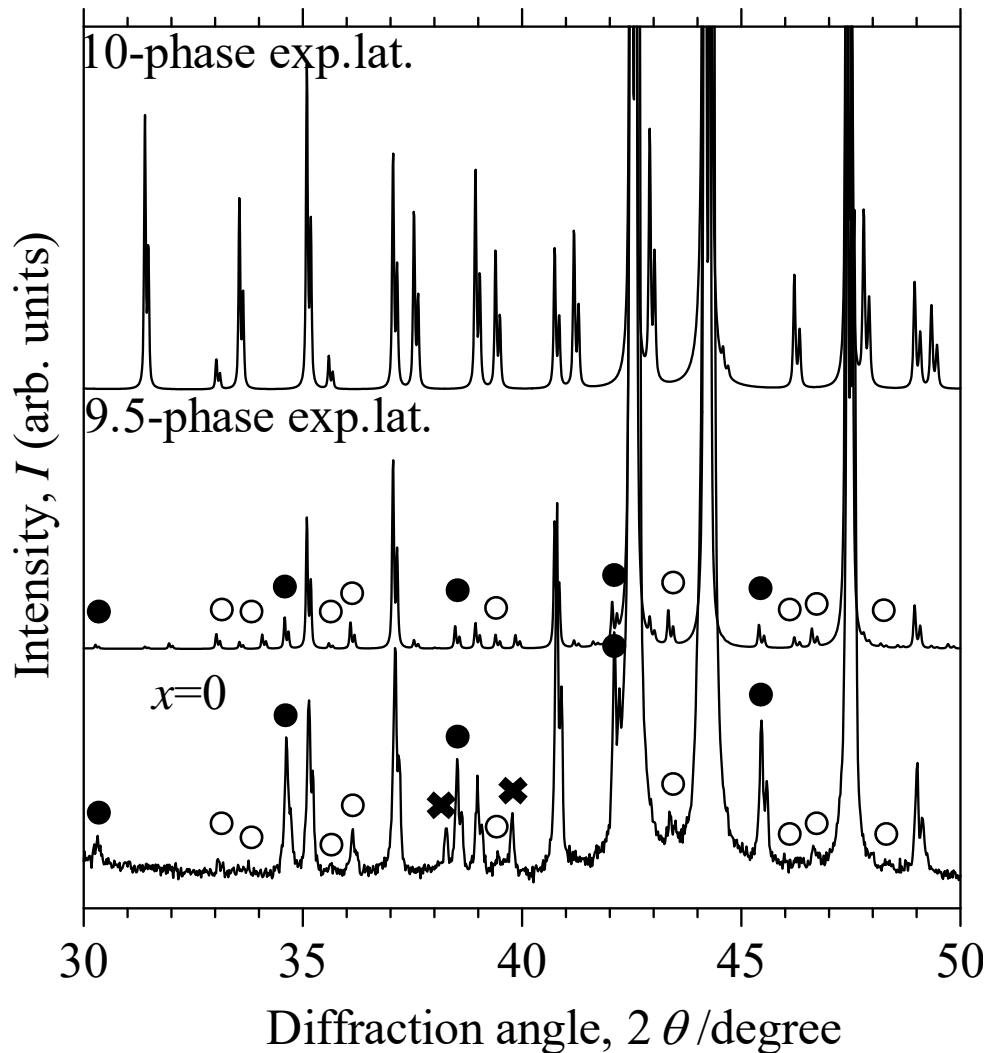


☆ 原子半径Al(1.43 Å) > Cu(1.28 Å) にもかかわらず格子定数は増加

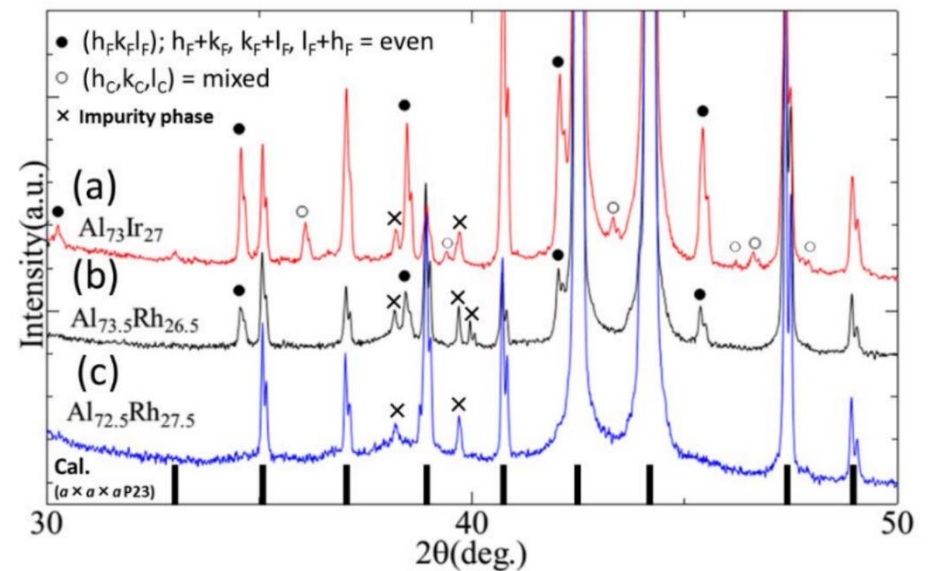


無置換試料($x=0$)におけるXRDの超格子ピーク

- $x=0$ のXRDパターンは $2 \times 2 \times 2$ の超格子で指数付け可
- 9.5-phaseとピーク位置がよく一致(格子定数は実験値に固定)



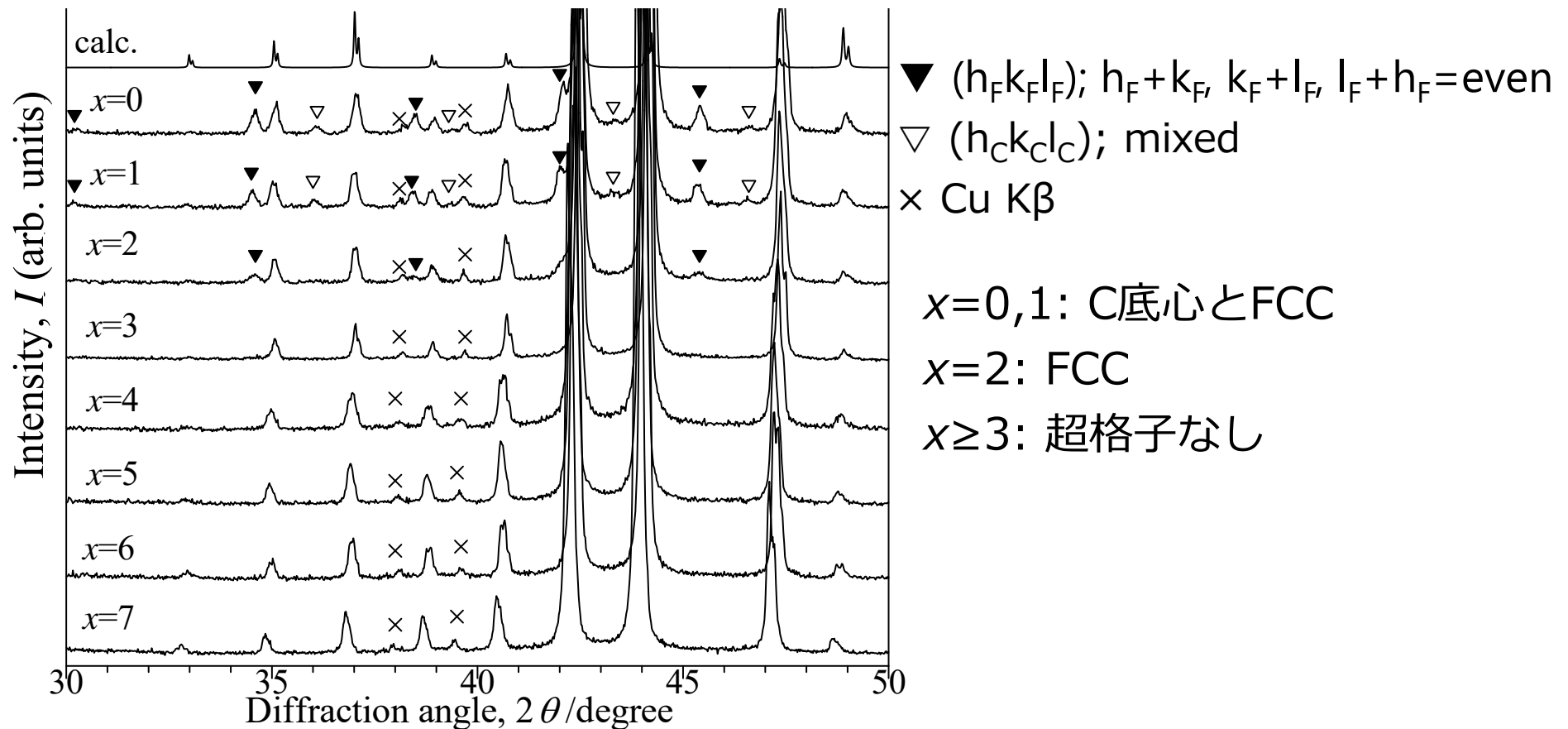
- $(h_F k_F l_F)$; $h_F + k_F, k_F + l_F, l_F + h_F = \text{even}$
- $(h_C k_C l_C)$; mixed
- × Cu $K\beta$



Nishimoto *et.al* *J. Phys. Conf. Ser.* (2017).

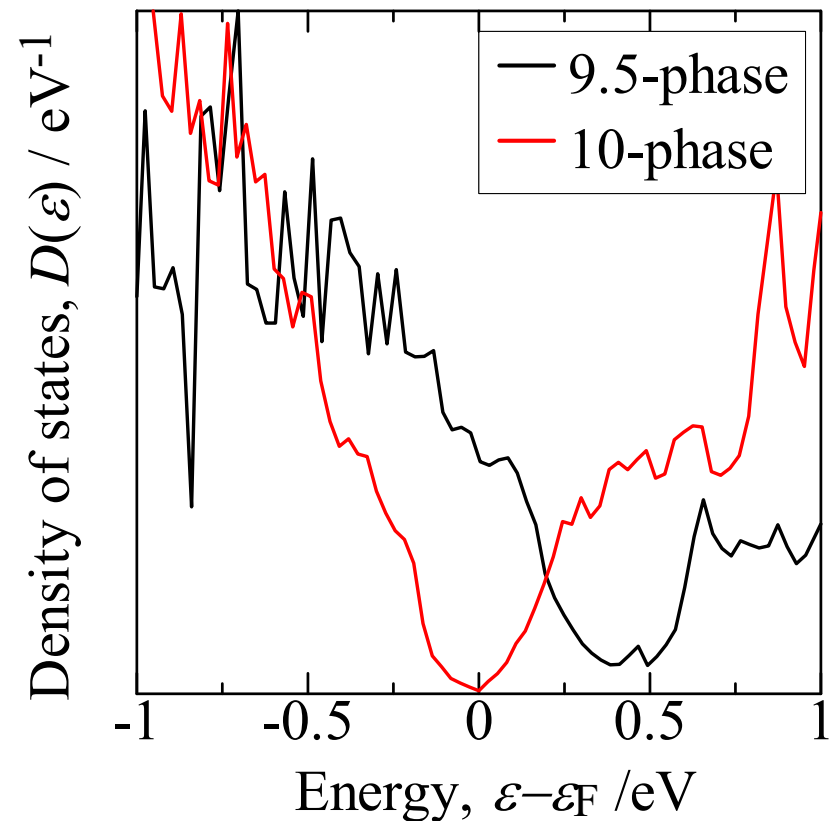
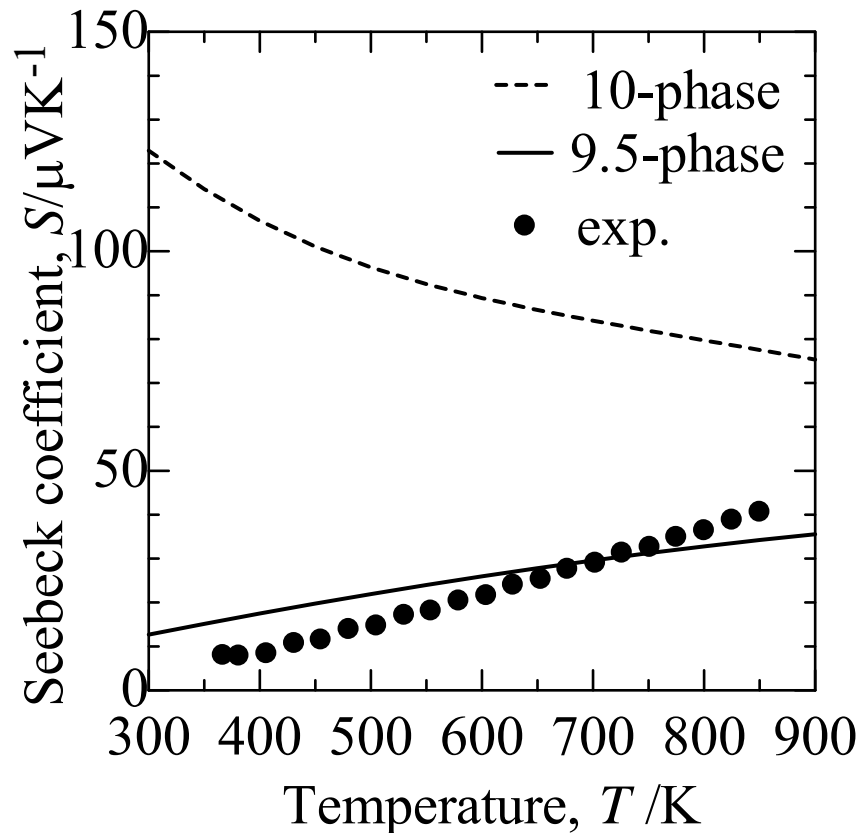
XRDの超格子ピークと組成依存性

➤ Cuを固溶させると超格子ピークの強度が減少



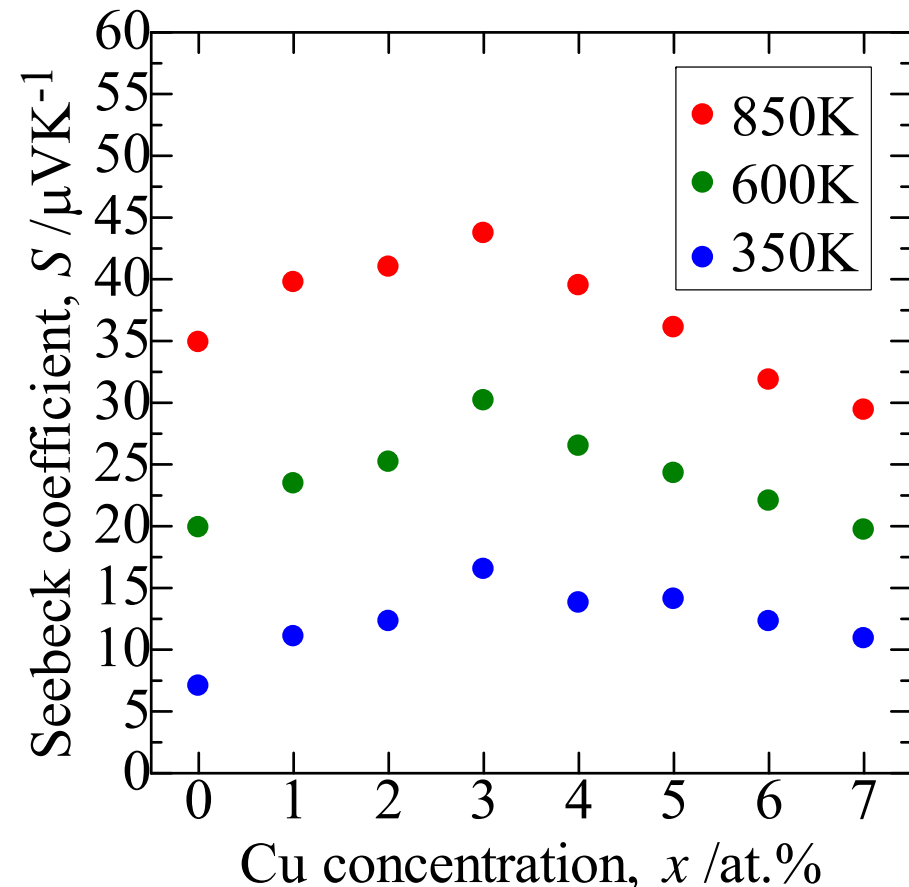
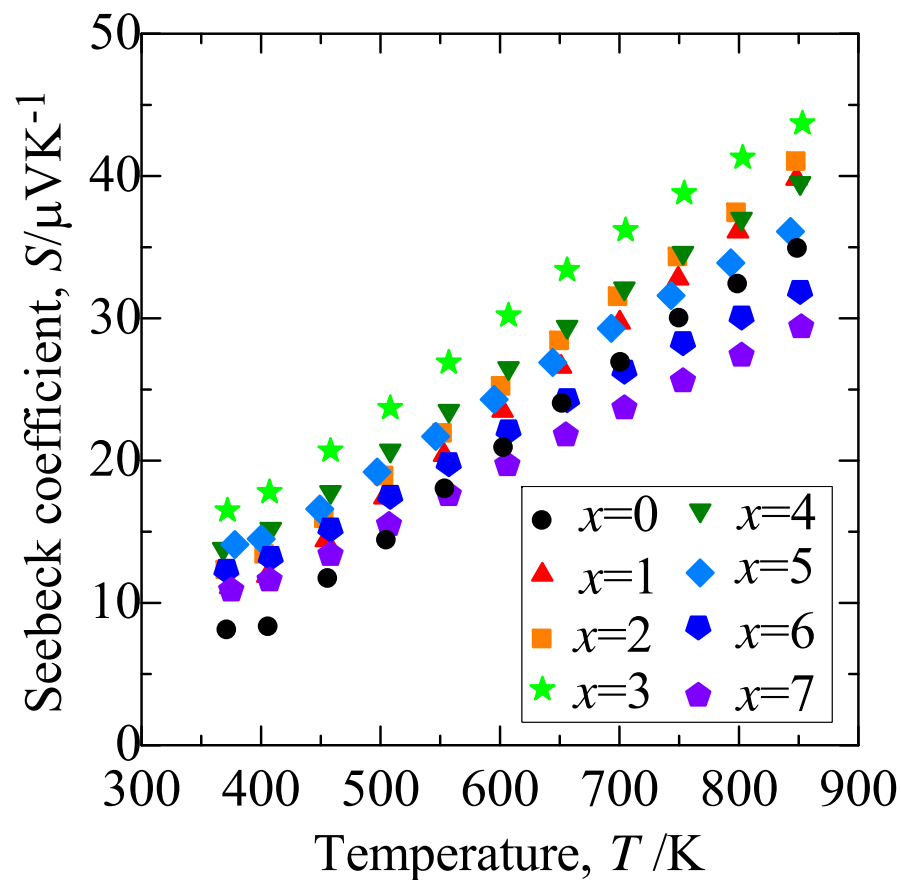
無置換試料($x=0$)のゼーベック係数(S)と電子状態

- 第一原理計算から9.5,10-phaseの S を計算 \Rightarrow 無置換試料と比較
- ☆ 無置換試料のゼーベック係数は9.5-phaseと同様の傾向を示す
- \Rightarrow 電子構造はフェルミエネルギーより上に擬ギャップをもつ



ゼーベック係数(S)の組成依存性

- すべての試料で S は金属的な温度依存性 $\propto 1/\text{キャリア密度}$
 - ゼーベック係数が正の値 \Rightarrow ホールが多数キャリア
- \Rightarrow AlがCuで置換されるときはホールドープにより S は減少するはず...

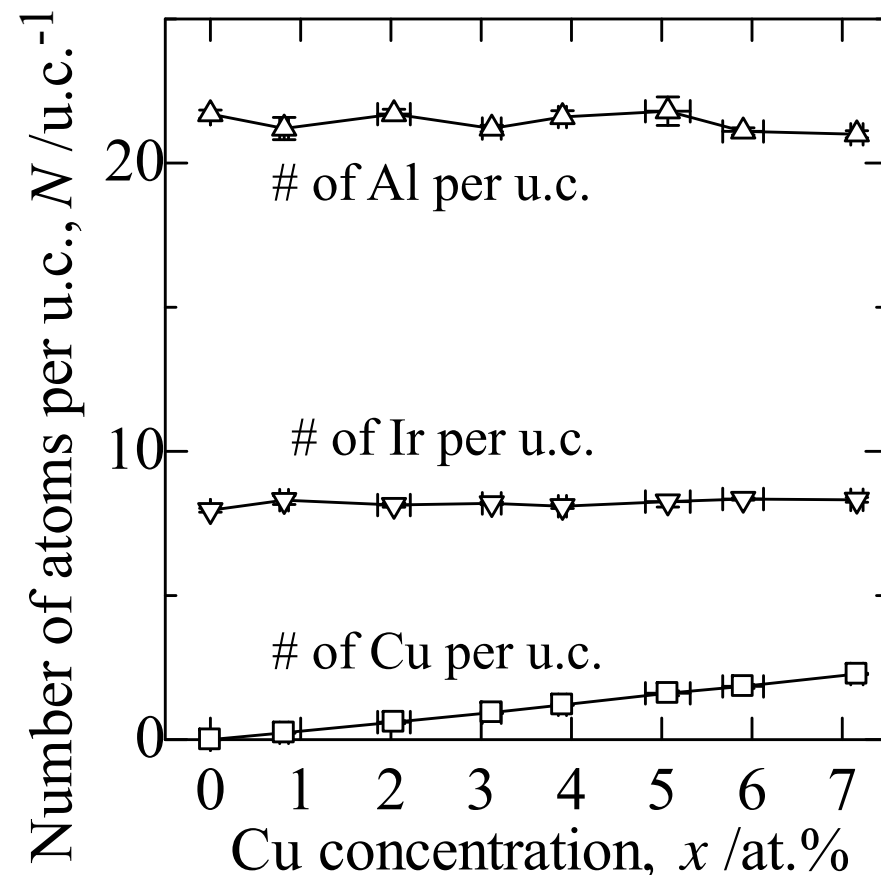
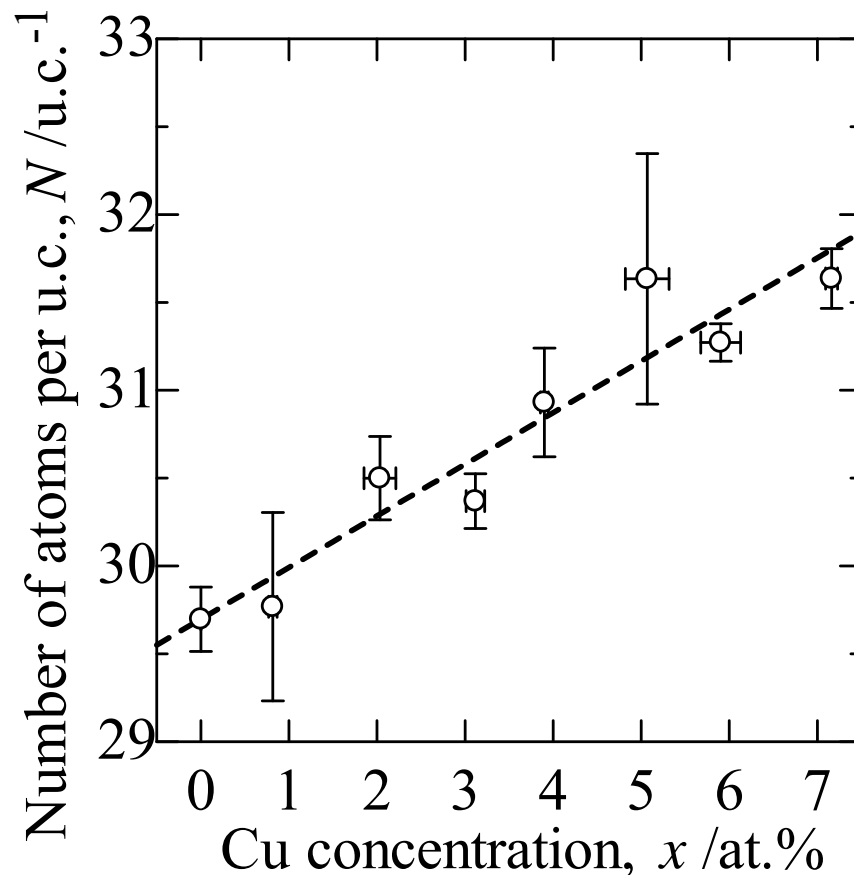


単位胞当たりの原子数(N)

・ N は密度・分析組成・格子定数より計算

☆ Cu濃度 x が増えると N も増加

格子定数の異常増加⇒Cuがクラスター内部に侵入型固溶

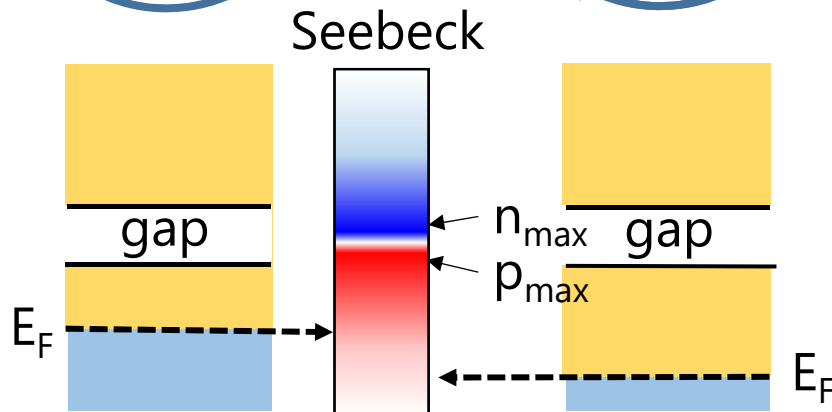
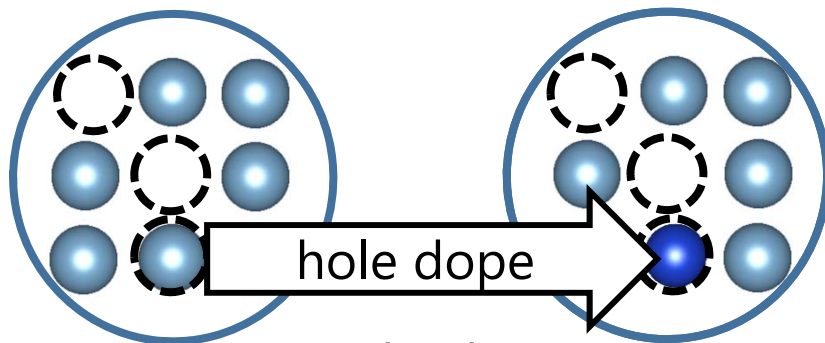


Discussion of N and Fermi energy (E_F)

Cuが置換型固溶のとき

ホールドーピング ⇒ ゼーベック減

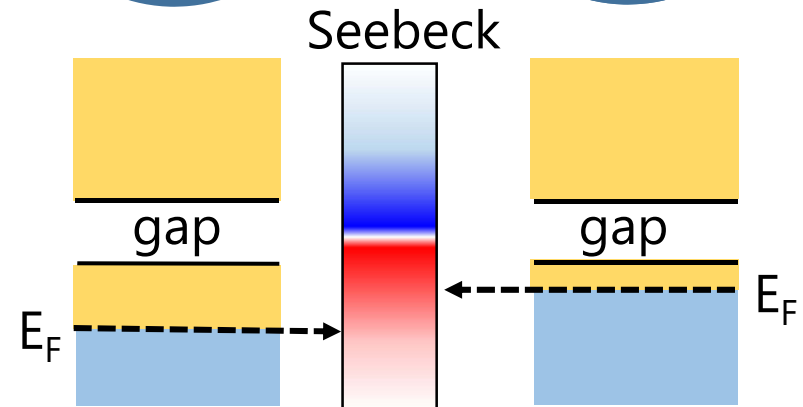
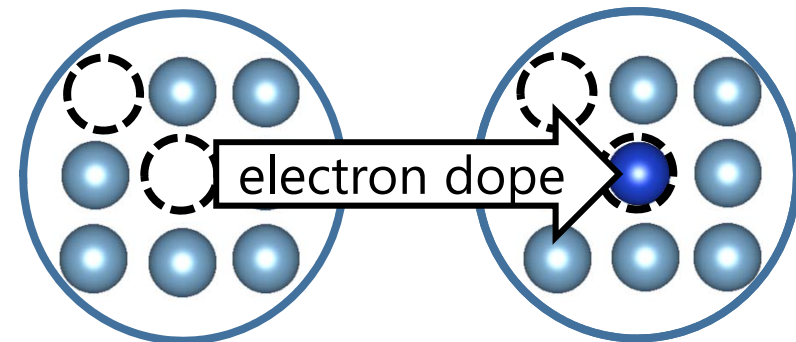
- Al: 有効価電子3個
 - Cu: 有効価電子1個
- ↙ 電子-2



Cuが侵入型固溶のとき

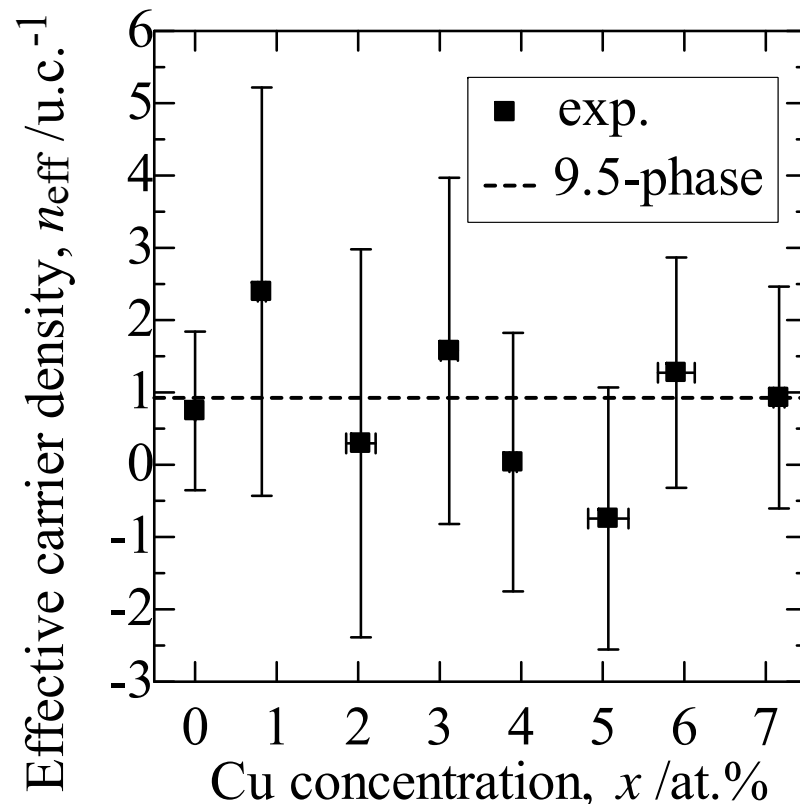
電子ドーピング ⇒ ゼーベック増

- 空孔: 有効価電子0個
 - Cu: 有効価電子1個
- ↙ 電子+1



単位胞当たりの価電子状態数と価電子数

- $n_{\text{eff}} = n_{2\text{band}} - n_e$: 有効キャリア数を実験値と9.5-phaseの計算値を比較
- n_{eff} が一定に保たれるように原子数を変化 \Rightarrow 電子的に安定化
- 原子数の変化に応じて構造を安定化するために超格子化



単位胞当たりの

$n_{2\text{band}} = 2 \times (5t + 4c - b)$: 価電子状態数*

n_e : 価電子数 (Al: 3個, Cu: 11個, Ir: 9個)

$n_{\text{eff}} = n_{2\text{band}} - n_e$: 有効キャリア数

擬ギャップに対する

フェルミエネルギーの位置

(t = 遷移金属数,
 c = クラスタ数,
 b = クラスタ間の結合数)

*K. Kitahara *et.al*, J. Phys. Soc. Japan. 84 (2015) 14703.

まとめと今後の課題

- $\text{Al}_{73.3-x}\text{Cu}_x\text{Ir}_{26.7}$ ($x=0-7$)の構造・熱電物性を調べた
 - Cu原子がクラスター内部に侵入型固溶することが分かった
 - 侵入型固溶により超格子の対称性が変化することが分かった
 - $x=0,1$ は $2\times 2\times 2$ のC底心
 - $x=2$ は $2\times 2\times 2$ のFCC
 - $x\geq 3$ は超格子なし
 - 侵入型固溶したCuが電子ドーパントとして働くことによりゼーベック係数の増加がみられた
 - 侵入型固溶は系の有効キャリア数を一定に保つために起きていると考えられる⇒電子的安定化
 - 他の幅広い組成域をもつアルミ基準結晶・近似結晶においても同様の構造任意性や電子的安定化が示唆される(課題)