

多元素空間を網羅する環境調和性熱電材料のハイスループット探索

研究代表者 茨城大学大学院理工学研究科 教授 池田 輝之

1. はじめに

環境・エネルギー問題への対処、Society 5.0 に謳われる高度な IoT 化により吸い上げられる Big Data を AI が解析し人間社会に反映する時代への転換が迫られる中、山積する課題を前に、人類は叡知を結集しあらゆる方面から総合的解決策を模索する必要がある。人類が獲得する様々な技術革新の流れにおいて、より高性能な材料あるいは新規材料の果たす役割は常に最も上流に位置し、材料科学におけるイノベーションは将来の我々の生活に大きな変革をもたらす。

材料機能の高度化や革新的機能をもつ材料の誕生は、しばしば材料の化学組成の複雑化、すなわち多元素化を伴う(図 1)。例えば、熱電材料においては、主に多元素化に伴うフォノンの合金散乱効果や結晶構造の複雑化により熱伝導率が低下することから、多元素化は高性能化への指導原理として認知されている。また、元素の添加によりキャリア濃度やバンド構造の最適化が行われる。近年では、単純な結晶構造ながら元素の種類の多さがもたらす高いエントロピーにより安定化しているハイエントロピー合金が見出され、特異な機械的性質、水素貯蔵性能、化学的活性などに注目が集まっている。元素数を増やした広大な未踏組成空間には、これまで知られていないハイエントロピー合金、逆に多種類の元素間の複雑な相互作用でつくられる大きい単位胞を有する物質なども含まれるだろう。未知の物質には未知の特性をもち新しい科学の種となるものや、有益な材料として利用できるものがあると期待される。

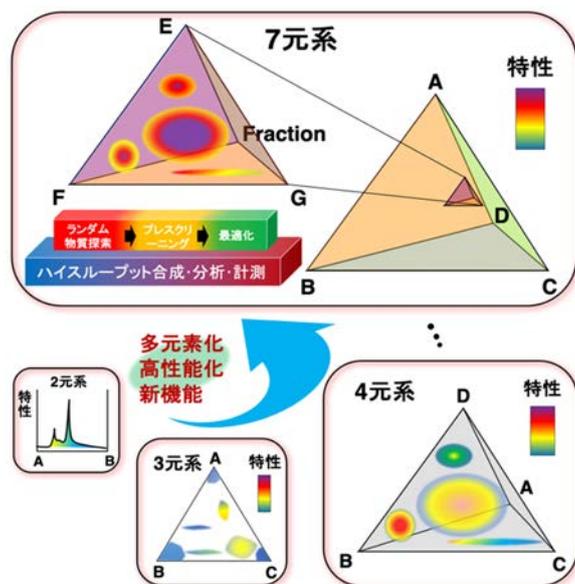


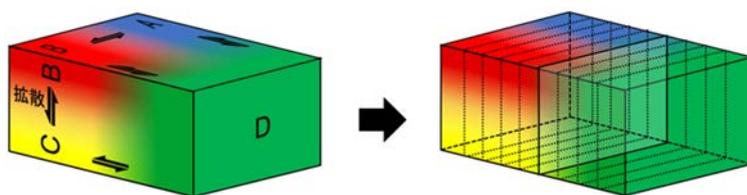
図 1 多元素空間における実験的ハイスループット物質探索

一方で、元素数が1つ増える毎に構成元素で作られる組成空間は次元上がるため、調査に要する労力は著しく増大する。例えば、ある元素ともう一つの元素の間の2元系合金の最適組成を探す際、その間の組成を等間隔で刻み a 個のサンプルが必要であるとする。ここへ一つ元素が加わった3元系では $(1/2)a(a+1)$ 個のサンプルが必要となり、4元系では $\sum_{k=1}^a (1/2)k(k+1)$ 個…というように、必要なサンプル数、実験の労力が飛躍的に増大する。2元素間での化学組成の調査に、仮に10個のサンプル($a=10$)が必要だとすれば、同じ組成間隔で3元系では55個、4元系では220個…といった大変多くの数の組成で調べなければならないことになる。それ以上の多元系では、一つ一つの試料を作製した調査はもはや現実的ではない。

最近、情報科学の急速な発展に伴い、材料科学にもそれと融合した新しい研究手法が取り入れられるようになってきた。マテリアルズ・インフォマティクスは、実際に新物質の開拓、最適組成の探索において大きい効力を発揮している。しかしながら、その新しい力が効果を生むのは、実験データがあればこそである。3元系程度までは、これまでも比較的多くの材料が合成され、深層学習が機能する程度の実験データも存在する。しかし、それ以上の多元系では実験データは限られており、機械学習による予測には期待できない。構成元素数が1増えるだけで実験データを得る労力は大幅に増大することから分かるとおり、4元系、5元系といった多元素空間においては、実情では実験データが圧倒的に不足の状態にある。ましてや、全く新しい結晶構造の物質などの存在が、機械学習で推測されるべくもない。

このような背景のもと、これからの課題は、広大な多元系組成空間を網羅的に探索することにより、新規多元系物質を発掘するための実験的手法を開発することにある。薬剤の開発の現場では、ロボットにより年に数百万の物質を合成して探索を行う、コンビナトリアルケミストリーが成立している。しかしながら、固体である合金や無機物質ではこのような手法は適用できない。多元系の物質群に実験的に光を当てる手法として、近年、組成傾斜スパッタ法が採用され組成傾斜薄膜によるコンビナトリアル計測がなされてきた。例えば熱電特性の測定等で成果が挙げられている。しかしながら、この手法では原理的に3元系までの組成空間しか網羅することはできない。バルク材料に形成した組成傾斜を利用する研究に目を向けると、2元素間で拡散対 (couple) を作製し、それらの元素間で1次元拡散で生じさせた化学組成勾配を利用し高効率に材料特性を組成の関数として測定する研究も存在する。この延長で、拡散トリプレット (triplet) を利用し、2次元的に生じさせた化学組成分布を利用して特性マッピングデータを作製する研究も少ないながら行われている。発想の延長には、拡散クオドラプレット (quadruplet) を作製し4元素間で3次元拡散により生じる空間的組成分布の利用もあり得る (図2)。これを作製するためには、複数回の拡散接合を行う必要があり、また、元素間の熱膨張係数の違いや接合界面における脆性的中間化合物の形成のため、接合界面での剥離が起こりうる。そこで、本研究では、焼結マルチプル拡散法 (図3) を開発し、4元系までの組成空間探索を効率的に行うことを目的の一

つとした。



4元系までの組成空間で、ハイスループット研究が可能

図2 拡散クオドラプレットによるハイスループット研究

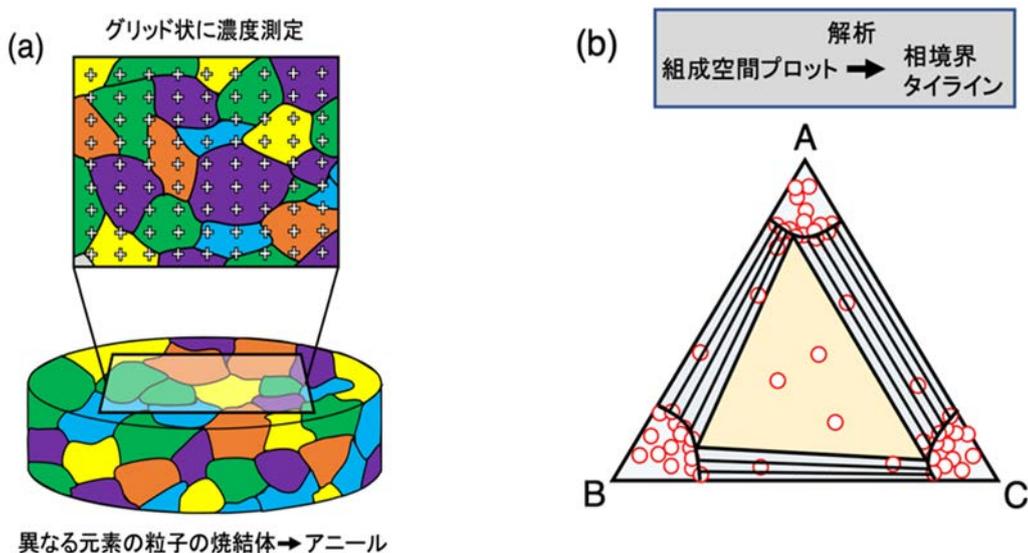


図3 粉末マルチプル拡散法

(多元素系組成空間の端成分を混合焼結後アニールする (a)、その後、試料の存在組成を状態図にプロット・解析し、相の存在組成範囲を決定する (b))

一方で、この発想の延長で網羅的探索ができるのは4元系組成空間が限界である。本研究では、図1のように、7元系までの広大な組成空間で優れた材料を見出すため、実験により7元系までの組成空間を「網羅的に」、「連続的に」、「高速に」探索する手法(7元接合/焼結ハイブリッドマルチプル拡散法、後述)を開発する。

対象物質としては、カーボンニュートラル社会実現に向けた差し迫ったエネルギー利用の効率化、並びに来る高度IoT社会実現に向けた小型独立電源の必要性への対応として熱電材料を選択する。地球上に豊富に存在し環境低負荷な元素からなる未開拓の多元系空間を対象とするトップダウンアプローチで新規材料を探索する。特に、シリサイド材料に着目し、高性能、低コスト、環境低負荷な熱電材料の開発に繋げる。最近、クラーク数が酸素を除く上位3元素で構成されるFe-Al-Si系では $Al_2Fe_3Si_3$ (t_1 相、「FAST材料」と呼ばれる)が室温で優れた熱電特性を示すことが見出され[1, 2]、近い将来大量に必要とされるIoTセンサー用の独立電源として精力的に開発研究が進められている[3, 4]。 t_1 相は元

素を3つ含み、存在組成範囲中でフェルミ準位が調整可能であり、添加元素なしにn型からp型まで変化させられる魅力がある。一方で、存在組成範囲の中で性能が最適化されればそこが性能の限界でもある。そこで、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ (t_1 相) に他元素を添加した周囲組成を重点的に探索する。

2. 焼結マルチプル拡散法による探索

FAST 材と同様の発想で、地殻含有率の高い元素で構成される新規熱電材料を開発するため、Al、Fe、Siにもう一つの元素を追加した4元系組成空間において物質探索を行った。4元素の組成空間の状態図は調べられている系が存在しない。実験的に調査するためには、従来のさまざまな組成の試料を一つ一つ作製して測定する手法では膨大な労力を要する。そこで、効率化のため焼結マルチプル拡散法を用いた。この方法は、次の単純なステップから成る(図2)。i) 探索したい元素から成る組成空間の端成分の粉体を混合、焼結し、ii) アニールにより原子拡散を促す。iii) EPMA等によりランダムな点を組成分析し、iv) 組成空間にプロット、v) 試料座標空間で隣接する2点間は相境界を跨がる場合タイラインとみなす。vi) 空間分解能が $10\mu\text{m}$ 程度以下の手法で特性を測定し、特性を組成の関数として得る。

詳細な解析により、このように実験的には非常に簡単に状態図の全容がタイラインも含め得られる。多元系の状態図の概観を得る、あるいは、着目する物性の組成空間全体にわたる組成依存性の概要を素早く取得するのに適する。

この結果、図4に示す通り、Al-Fe-Si系にCa、Mg、Mn、Tiを加えた4元系組成空間でのマルチプル拡散法による実験の結果、Al-Fe-Si-Ca系、Al-Fe-Si-Mn系、Al-Fe-Si-Ti系において、これまで知られていない新規4元化合物が見出された。このうち、Al-Fe-Si-Ti系については発見した新規4元化合物の存在組成範囲をマルチプル拡散試料を用いてより詳細に調べた。図5に示すように、 Al_5Fe_2 および Ti_5Si_3 と相平衡の関係にあり、タイラインが図中の黒線で示されるとおりであることがわかった。

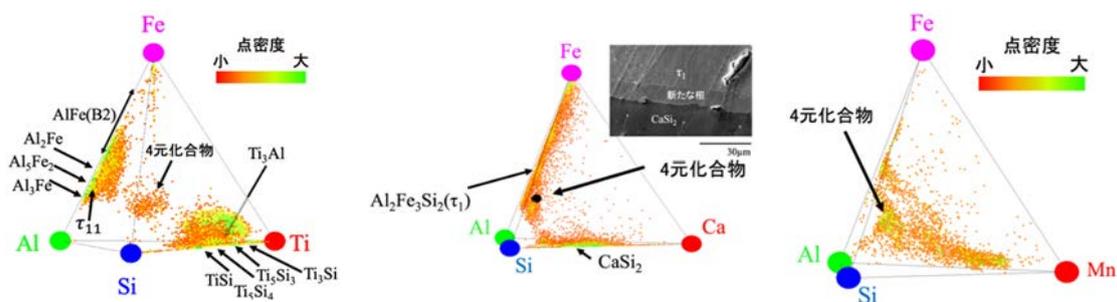


図4 Al-Fe-Si-X (X: Ti、Ca、Mn) 4元組成空間における相の存在組成

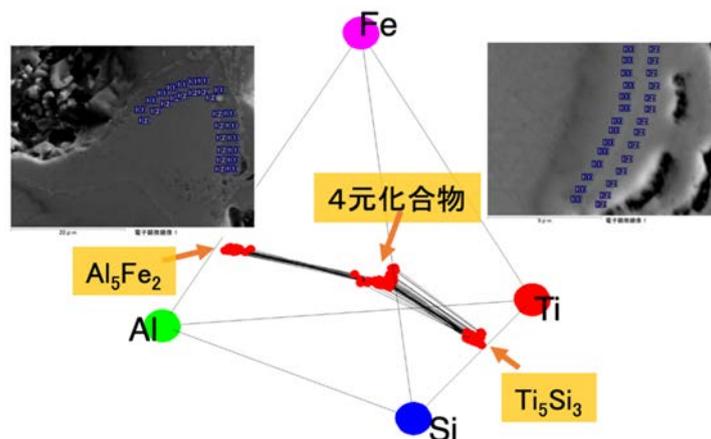


図5 Al-Fe-Si-Ti 4元組成空間における新4元化合物周囲の相平衡関係

また、Al-Fe-Si-Ti系、Al-Fe-Si-Ca系、Al-Fe-Si-Mn系において発見された化合物 " $\text{Fe}_{21}\text{Al}_{24}\text{Si}_{32}\text{Ti}_{23}$ "、" $\text{Al}_{36.5}\text{Fe}_{24.9}\text{Si}_{33.7}\text{Ca}_{5.1}$ "、" $\text{Al}_{25.78}\text{Fe}_{21.48}\text{Si}_{41.99}\text{Mn}_{10.74}$ " を合成し熱電特性を測定したところ、図6の結果を得た。" $\text{Fe}_{21}\text{Al}_{24}\text{Si}_{32}\text{Ti}_{23}$ "および" $\text{Al}_{25.78}\text{Fe}_{21.48}\text{Si}_{41.99}\text{Mn}_{10.74}$ "はN型、" $\text{Al}_{36.5}\text{Fe}_{24.9}\text{Si}_{33.7}\text{Ca}_{5.1}$ "はP型のゼーベック効果を示し、数 $10 \mu\text{V K}^{-1}$ のオーダーのゼーベック係数が計測された。室温における出力因子、熱伝導率はいずれの化合物も $4\text{--}6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度である。今後、組成および組織が最適化されれば性能が向上すると考えられ、自立電源としての応用を視野に入れた開発が今後も必要である。

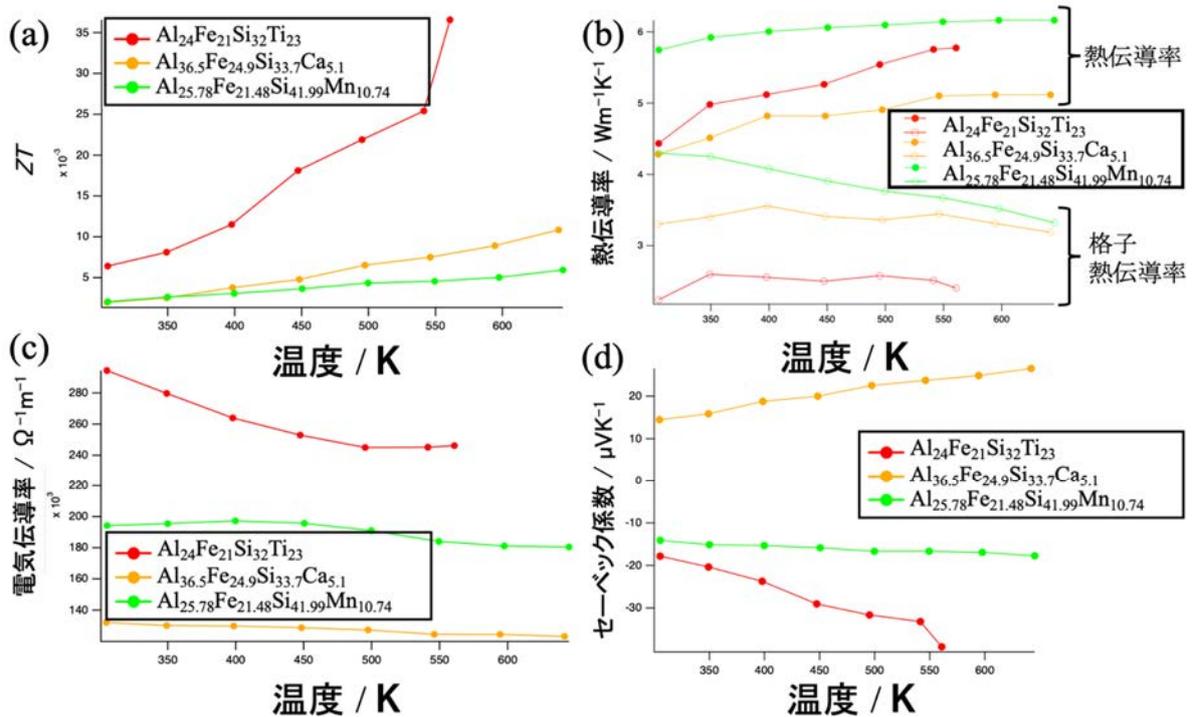
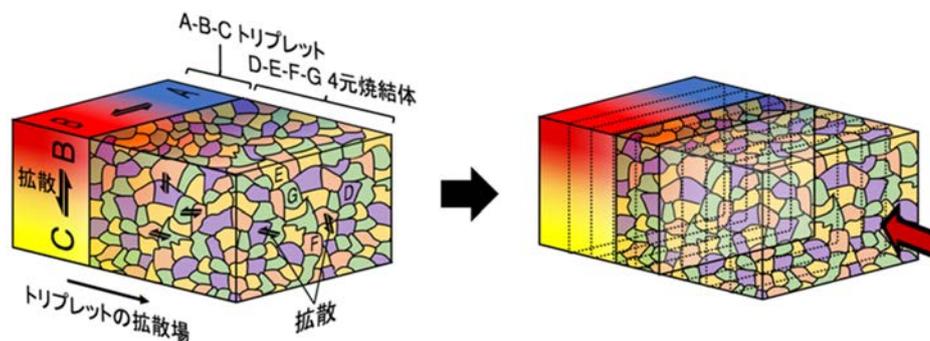


図6 $\text{Al}_{24}\text{Fe}_{21}\text{Si}_{32}\text{Ti}_{23}$ 、 $\text{Al}_{36.5}\text{Fe}_{24.9}\text{Si}_{33.7}\text{Ca}_{5.1}$ 、 $\text{Al}_{25.78}\text{Fe}_{21.48}\text{Si}_{41.99}\text{Mn}_{10.74}$ の熱電特性: (a) 無次元熱電性能指数、(b) 熱伝導率、(c) 電気伝導率、(d) ゼーベック係数

3. 7元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散法の開発

3.1. 7元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散法の原理

図7に7元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散法の模式図を示す。4元素を単体のまま混合、焼結する。一方で4元素とは別の3元素のバルク体を接合したトリプレットを準備する。これら同士を接合後、アニールにより原子拡散を促す。これにより、4元素焼結部では元素間で相互拡散が生じ4元素焼結領域内の組成が4元素組成空間を隅々まで満たす。一方、3元素の接合体では3元素間で相互拡散が生じ3元素接合領域内の組成が3元素組成空間を隅々まで満たす。同時に、3元素接合体領域と4元素焼結領域の間に一軸方向の相互拡散流が生じ、3元素組成空間と4元素組成空間が混じり合うことにより、この試料内の組成が7元素組成空間を隅々まで満たす。従って、この試料を図7(右)の赤矢印方向に垂直にセクションングし、全ての断面の化学組成をマッピング分析すれば7元系組成空間に存在する相の全組成領域を含む。それを解析して7元系状態図を決定する。



7元系組成空間のハイスループット研究が可能

図7 7元接合/焼結ハイブリッドマルチプル拡散法

また、状態図の表示方法もあわせて開発する。表示方法の一つの案は、図1に示す通りである。四面体の入れ子構造であり8つの「濃度」が表示可能である。そのうちの1つを二つの四面体間の割合(Fraction)とし、残りの3つ、あるいは4つの「濃度」はそれぞれ3元素、4元素間での割合として表示する。さらに、この表示方法を利用して、組成分布の中で十分な空間分解能を有する方法で物性をマッピング計測し、組成の関数としてマッピングデータとして整理することも可能である。

3.2. 7元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散法の実践

図8に前節で原理を説明した7元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散法による状態図調査のために実際に作製した試料の電子線マイクロアナライザによる元素マッピング図を示す。図7におけるA-B-C トリプレット部をAl-Mn-Ag、D-E-F-G 4元焼結体部をFe-Si-Ti-Cuで構成している。図は4元焼結体をトリプレット部に接合した後の元素分布である。トリプレット中のAgはこの図においては表面に現れていないため、Agは検出されていない。また、接合後はまだトリプレット部から4元焼結体部への拡散はマッピング図で確認できるほどには起こっていないことが確認できる。

その後、500°Cにおいて1週間拡散焼鈍を行った。その後、図7における右図の赤矢印の方向へセクショニングを行いつつ、各セクションを研磨し、電子線マイクロアナライザにより元素マッピング図を測定した。本研究では、図7における右図の赤矢印の方向へ0-678 μmの範囲でセクショニングを行った。各セクションの元素マッピングのうち、83 μm、435 μm、678 μmの三つのセクションでの分析結果を図9に示す。本研究においては、化学組成の表示方法として図1上部に示した図を用いている。"Fraction"としてAl、Mn、Ag、Feの原子分率の合計値とし、それを赤の頂点で示している。残りの青、緑、黄色の頂点をそれぞれSi、Ti、Cuの原子分率として示した。本アニール条件で、ある程度の化学拡散がすでに起こっていることが分かる。今後、アニールを進め、より拡散が起こった条件で測定すれば、状態図中の平衡相の存在範囲がより鮮明に明らかになるものと期待される。

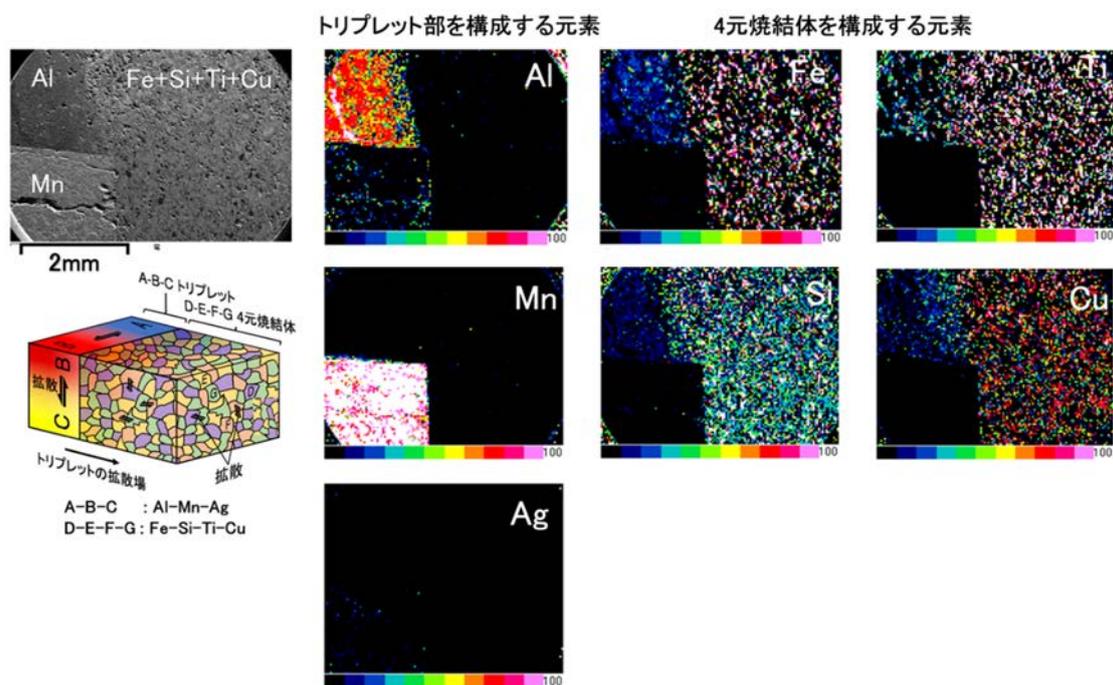


図8 (Al-Mn-Ag)トリプレット-(Fe-Si-Ti-Cu) 4元焼結体による7元系接合・焼結ハイブリッドマルチプル拡散試料中の電子線マイクロアナライザによる元素マッピング図 (4元焼結体をトリプレット部に接合した後の元素分布を示す)

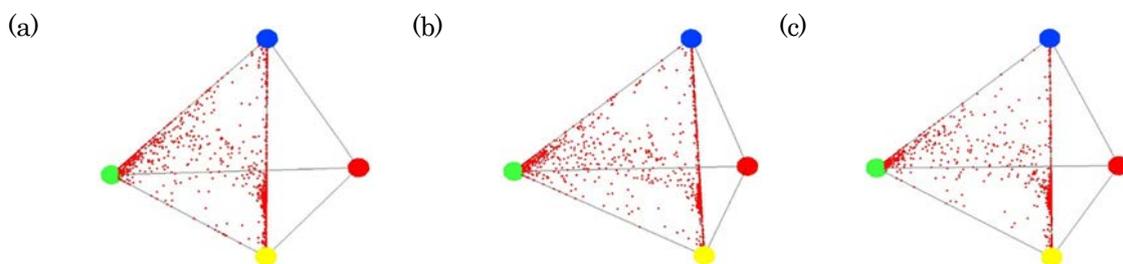


図9 試料の端から 83 μm (a)、435 μm (b)、678 μm (c) の位置における Fraction (Al、Mn、Ag、Fe 濃度の合計値) が0の点での元素分析値 (四面体の頂点は、それぞれ、赤: Fraction、青: Si、緑: Ti、黄: Cuに対応する)

まとめ

カーボンニュートラル社会実現に向けた差し迫ったエネルギー利用の高効率化、並びに来る高度 IoT 社会実現に向けた小型独立電源の必要性への対応を視野に、地球上に豊富に存在し環境低負荷な元素からなる未開拓の多元系空間を対象とするトップダウンアプローチによる新規環境親和性熱電材料を探索する手法を開発した。

4元系組成空間までを対象とする焼結マルチプル拡散法においては、Al-Fe-Si-Ca系、Al-

Fe-Si-Mn 系、Al-Fe-Si-Ti 系において、これまで知られていない新規 4 元化合物が見出された。

また、7 元系組成空間までを探索するための 7 元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散法を提案し、それを用いて Al-Mn-Ag-Fe-Si-Ti-Cu の 7 元系組成空間を探索するための実験を行い、ねらい通りに元素が配置した 7 元系接合-焼結ハイブリッドマルチプル拡散試料を作製することに成功した。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2022 年度技術研究助成の支援により行われた。本研究の遂行にあたり、さまざまに助言や実験遂行にあたっての援助をして頂いた池田亜矢子氏（物質・材料研究機構）ならびに実験を遂行して頂いた尾曾竜之介、田中大士、趙至洋の各氏（茨城大学大学院理工学研究科大学院生）に謝意を表す。

参考文献

- 1 Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto, and Y. Shinohara, *J. Phys. Chem. Solids* **118**, 95 (2018).
- 2 Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto, and Y. Shinohara, *J. Therm. Anal. Calorim.* **131**, 281 (2017).
- 3 Y. Takagiwa, T. Ikeda, and H. Kojima, *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 48804 (2020).
- 4 Y. Takagiwa, Z. Hou, K. Tsuda, T. Ikeda, and H. Kojima, *ACS Appl Mater Interfaces* **13**, 53346 (2021).