

## アルミ系近似結晶で半導体を創製

— 固体物理学の基本的問題の解決と高性能熱電材料開発への突破口 —

準結晶に半導体が存在するかどうかは固体物理学の基本的な問題の一つであり、もし存在すれば高性能熱電材料としての活用が期待される。しかし従来、多くの準結晶が存在するアルミ系では、前駆物質である近似結晶でも、半導体は見つかっていなかった。今回、東京大学は、アルミ系近似結晶で、バンドエンジニアリングにより半導体を創製することに成功した。これは、半導体準結晶実現への突破口となる成果で、半導体準結晶は熱電性能が結晶の 2.5 倍になる可能性がある。

準結晶は 100 種類以上の物質で見つかり、結晶、アモルファスと並ぶ固体構造の概念として確立し（表 1）、2011 年にノーベル化学賞に輝いた。一方、固体物理学における最も基本的な分類では、電気的性質により、金属、半金属、半導体、絶縁体に分類される。しかし、原子スケールの準結晶には金属しか見つかっておらず（表 2）、半導体や絶縁体が存在するかどうかは、固体物理学の基本的な問題の一つになっている。

		結晶	準結晶	アモルファス固体
短距離秩序	結合距離 結合角度 単位胞 (基本ベクトル)	一定 一定 単一 (次元の数と同じ)	一定 一定 複数個ある (次元の数より多い)	ほぼ一定 ほぼ一定 歪んでいる (無数)
長距離秩序	並進秩序 配向秩序 自己相似性	周期 1, 2, 3, 4, 6 回対称のみ ある(整数の比)	準周期 任意 ある(無理数の比)	ない ない ない

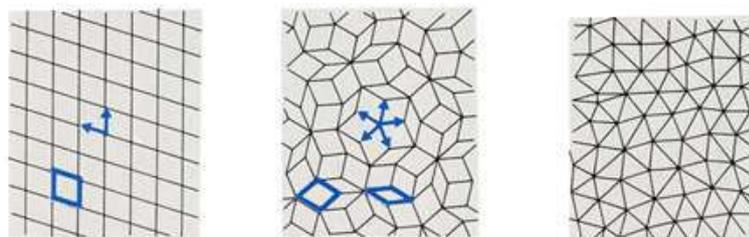


表 1. 結晶、準結晶、アモルファスの比較。

	結晶	準結晶	アモルファス
金属	Al, Cu, Fe 真鍮 ジュラルミン	Al-Mg-Zn Cd-Yb	Au-Si, Pd-Si-Cu Zr-Be-Ti-Cu-Ni 金属ガラス
半金属	As, Sb, Bi グラファイト	Al-Cu-Fe Al-Pd-Re	
半導体	Si, Ge, B GaAs, ZnSe	(半導体 超格子)  ?	Si, Ge, B, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> カルコゲナイドガラス
絶縁体	石英 ポリエチレン	(ポリマー(星 形ブロック共 重合体)) (メソポーラス シリカ)	石英ガラス ゴム

表 2. 固体の構造と電気的性質による分類。

今回、アルミ系正 20 面体準結晶の前駆物質であるアルミ系近似結晶の一つである Al<sub>22</sub>Ir<sub>8</sub> (図 1) が、過去の第一原理計算の結果、半金属的バンド構造を持つことに注目した。図 2 のように、伝導帯の下端は正 20 面体クラスターの頂点に位置する Ir の d 軌道からできており、価電子帯の上端は正 20 面体クラスター内部の Al が 8 個と Ir が 1 個からなるクラスターの p 様軌道からできていることが分かった。そこで、バンドギャップを開くために、d 軌道のエネルギーが Ir より高い Ru で Ir を置換し、sp 軌道のエネルギーが Al より低い Si で Al の一部を置換した Al<sub>18</sub>Si<sub>5</sub>Ru<sub>8</sub> の構造で第一原理計算を実行した。その結果、予想通りにバンドギャップが広がり、半導体的なバンド構造になった。

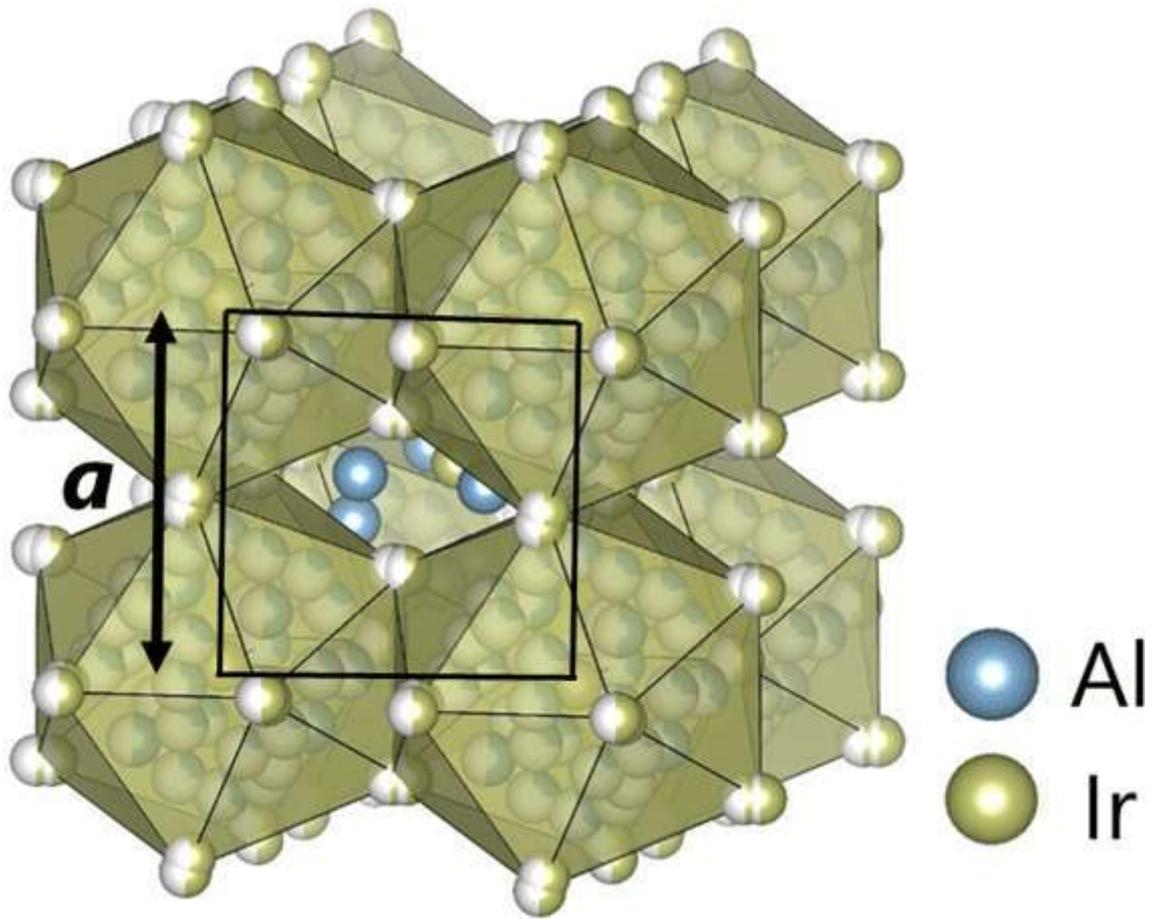


図 1.  $\text{Al}_{22}\text{Ir}_8$  近似結晶の結晶構造。Ir の正 20 面体クラスターが立方晶を作っている。

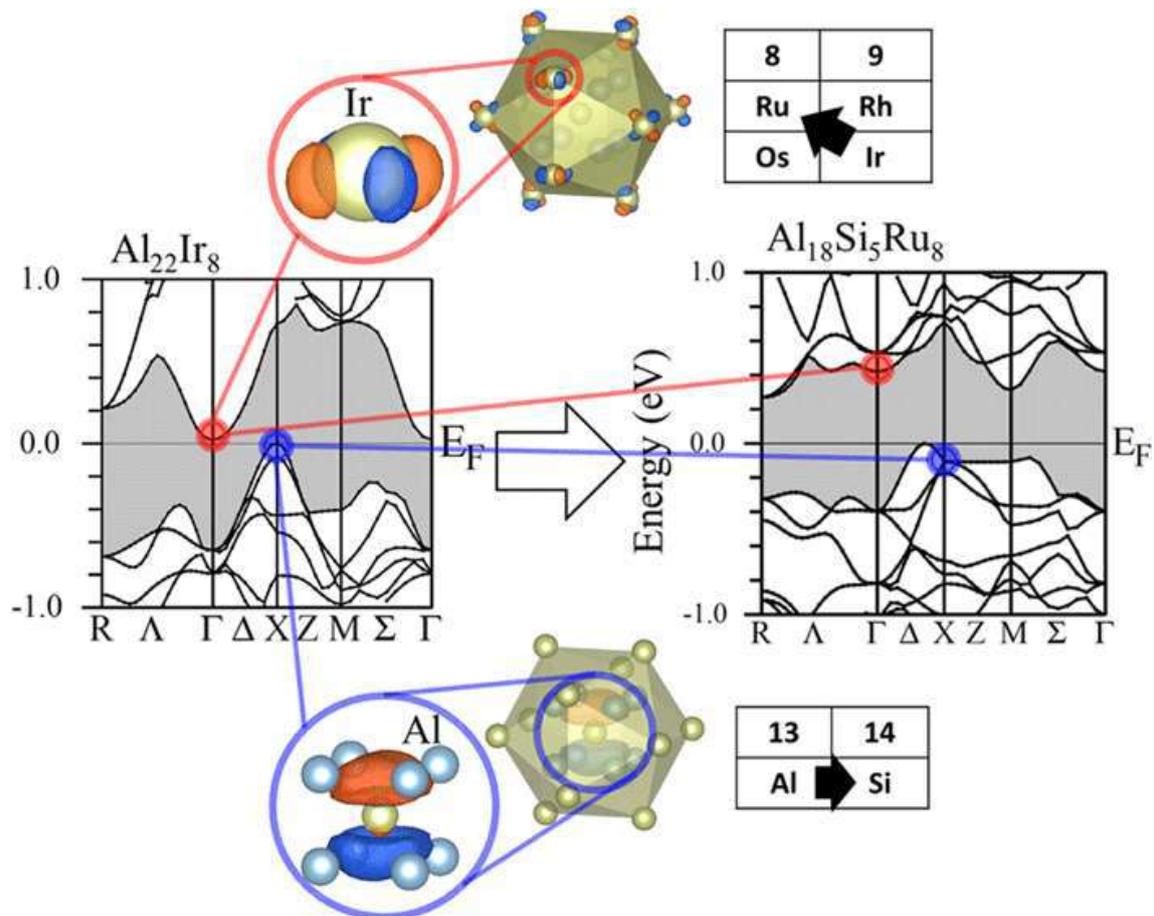


図 2.  $\text{Al}_{22}\text{Ir}_8$  と  $\text{Al}_{18}\text{Si}_5\text{Ru}_8$  近似結晶のバンド構造と伝導帯下端と価電子帯上端の電子軌道。

Ir の Ru 置換と Al の Si 置換によるバンドエンジニアリングにより、バンドギャップを開くことに成功した。

半導体になることを実験的に確かめるために、 $\text{Al}_{18}\text{Si}_5\text{Ru}_8$  ( $\text{Al}_{58.1}\text{Si}_{16.1}\text{Ru}_{25.8}$ ) の組成近傍で試料を合成したところ、 $\text{Al}_{67.6}\text{Si}_{8.9}\text{Ru}_{23.5}$  の組成で、単相の近似結晶の作製に成功した。この試料の熱電性能（ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率）を測定したところ、ゼーベック係数、電気伝導率の温度依存性から、この試料が約  $0.15\text{eV}$  のバンドギャップを持つ半導体であることが分かった。したがって、第一原理計算では多くの半導体が予測されていたにも拘らず実験的には実現していなかったアルミ系近似結晶で、世界で初めて、実験的に半導体を創製することに成功した。

多くのアルミ系合金で、近似結晶の近傍組成で準結晶が生成することから、Al-Si-Ru 系で半導体準結晶が見つかる可能性もあり、実現すれば最初に述べた固体物理学の基本的な問題の一つが解決でき、さらに高性能な熱電材料の開発

に繋がることを期待される。

(日文发布全文

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2019/pr20190611/pr20190611.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190611/pr20190611.html) )

文 JST 客观日本编辑部