

# 焼結拡散マルチプル法を用いた 多元素組成空間における材料探索

池田輝之<sup>1)</sup> 百合嶋隆太<sup>2)</sup> 趙 至洋<sup>2)</sup> 池田亜矢子<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

これまで人類が獲得した様々な技術革新の流れにおいて、新しい材料機能や材料の性能向上の果たす役割は常に最も上流に位置してきた。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し続けるだろう。

現在人類が使用している全エネルギーのうち約6割が熱として大気中に廃棄されている。従って、カーボンニュートラル実現に向けた鍵の一つが熱の有効利用であることは明らかであり、廃熱を電気エネルギーに高効率に変換することができる熱電変換材料の開発への期待は大きい。また、Society5.0で想定される、膨大な数のIoTセンサーからサイバー空間にもたらされた情報をAIが解析し、人類がそれを利用する高度IoT社会の実現のためには、IoTセンサーを動作させ、得られた情報をサイバー空間へ発信するための電力供給に関する課題を解決しなければならない。「トリリオン」( $10^{12}$ )との構想<sup>(1)</sup>もある莫大な数のIoTセンサー用電源として求められるのは、配線による給電や寿命のある化学電池ではなく、一度設置すれば永続的に給電でき、環境低負荷な自立電源である。このような要求に対し、地殻を構成する元素から成りいづれ土に還る熱電材料が開発されれば一つの理想である。優れた熱電材料は、例えばガラス窓の内と外など至る所に存在する5 K程度の温度差で小型IoTセンサーを駆動する100  $\mu$ W程度の出力源となりうる。環境調和性熱電材料の開発は現在の最も重要な社会的課題解決に必要な鍵の一つである。

最近、地殻存在比が酸素を除く上位3元素で構成される $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ ( $\tau_1$ 相)が室温で優れた熱電物性を示すことが見出され<sup>(2)-(6)</sup>、近い将来大量に必要とされるIoTセンサー用の

独立電源の候補材料として精力的に開発研究を進められている。 $\tau_1$ 相は元素を3つ含み、0.21 eV程度のナローギャップを有する化合物半導体<sup>(2)</sup>である。Al/Si比が変化する方向に存在組成範囲が広がっており<sup>(7)</sup>、その範囲中でAl/Si比の制御によりフェルミ準位を変化させることができ、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れ以上の性能の向上は望めない。

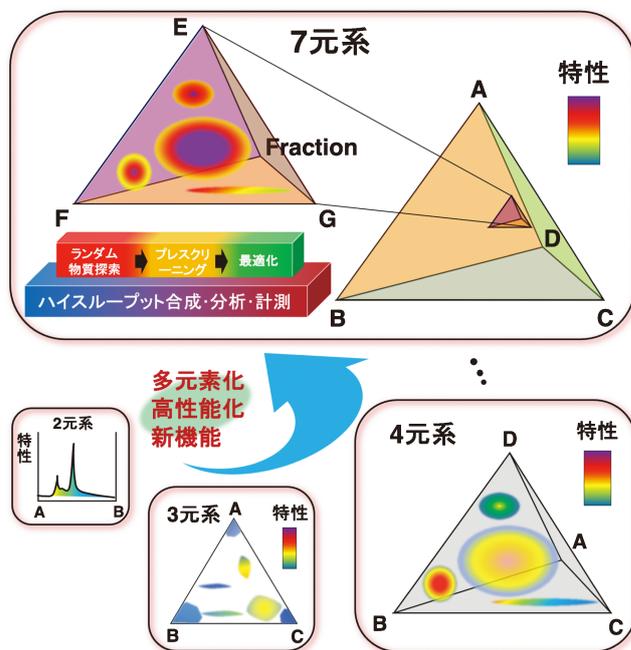


図1 多元素化にともなう高性能化や新機能の発現と物質探索。(オンラインカラー)

\* 茨城大学大学院理工学研究科; 1)教授 2)大学院生 3)研究員(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1)  
Materials Search in Multicomponent Systems by Sintered Diffusion Multiple Method; Teruyuki Ikeda, Ryuta Yurishima, Zhao Zhiyang and Ayako Ikeda (Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi)  
Keywords: *phase diagrams, highthroughput technique, diffusion multiples, sintering, multicomponent systems*  
2024年11月8日受理[doi:10.2320/materia.64.23]

材料機能の高度化や革新的機能をもつ材料の誕生は、多元素化を伴うことが多々ある(図1)。熱電材料においては、元素添加や結晶構造の複雑化による熱伝導率の低下、元素添加によるキャリア濃度やバンド構造の最適化等が試みられ、多元素化は高性能化への指導原理の一つともいえる。

一方で、元素数が1つ増えると構成元素で作られる組成空間は一次元上がるため、実験的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 $\sum_{k=1}^3 (1/2)k(k+1)$ 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。このため、現に4元系、5元系...といった多元系の実験データは甚だ不足しており多元系空間には広大な未踏領域がある。我々は実験データの取得の劇的な効率化をもたらす新しいストラテジーに向け舵を切らなければならない。

材料特性の組成依存性を調べる(加速する)ため、元素の組み合わせや含有元素を変化させた多数のサンプルを迅速に合成し、構造や組成、特性のキャラクタリゼーションを行う方法の研究が有機化学や薬学分野を中心に発達し、実践もされてきた。いわゆるコンビナトリアル法、あるいはコンビナトリアルケミストリーである。そういった分野では、膨大な材料のライブラリーが構築でき有用な物質(薬剤)のスクリーニングに利用されてきた<sup>(8)</sup>。無機機能材料の研究にもそういった考え方や手法が取り入れられてきており、複数のスパッタ源を用いたスパッタ法により組成傾斜をもつ薄膜を作製し、それを用いて広い組成範囲における各種特性の組成依存性を得る手法などが提案されている<sup>(9)-(11)</sup>。

我々のグループでは組成傾斜をもつバルク材料を作製したハイスループット研究法として、(1) 一方向凝固法を利用する方法<sup>例えば(12)</sup>、(2) 拡散マルチプルを利用する方法<sup>例えば(5)(13)</sup>、(3) 焼結拡散マルチプルを利用する方法<sup>例えば(14)(15)</sup>を利用している。本稿では、このうち、最近我々が開発してきており、上記の三つの手法の中で試料の作製が最も容易である(3)焼結拡散マルチプルを利用する方法の概要を述べる。特に、熱電材料の開発や熱電変換モジュールの開発を加速する上で有効な研究の切り口を紹介したい。

## 2. 焼結拡散マルチプル法の原理と特徴

多元素から成る物質の探索的研究を加速させる手段として、我々はマルチプル拡散法を取り入れた高効率な探索手法を開発してきた(図2)。この方法は、次の単純なステップから成る。

- (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、焼結する。
- (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<sup>†</sup>し組成空間にプロットする。

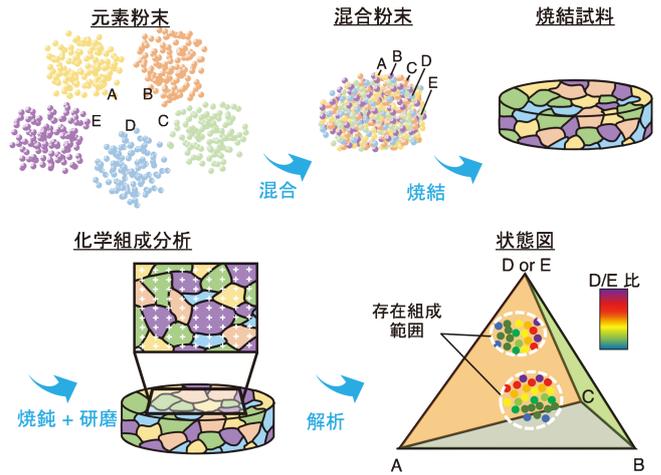


図2 マルチプル拡散法では、多元素系組成空間の端成分を混合、焼結後アニールする。その後、試料中に存在する組成をランダムに測定し組成空間に測定点をプロットし解析を行う。(オンラインカラー)

(iv) 試料座標空間で隣接する2点間は相境界を跨る場合タイラインとみなす。

(iii) あるいは(iv)で得られる状態図は組成空間内の全ての組成領域の情報をもっている。従来法では、例えば1つの3元系状態図の全領域を明らかにするためにさまざまな組成の試料を作製しそれを長時間アニールして平衡状態とし構成相の化学組成を逐一調べるという作業を行うとすれば、数10個の試料が必要であると思われる。4元系ならば、概観を掴むだけでも、それよりはるかに多くの試料を要するだろう。このような大量の情報を一つの試料から得られるのが本手法の特徴である。

このような焼結拡散マルチプル法は、異なる元素あるいは物質同士を接合することにより試料を作製する拡散マルチプル試料を使う方法と基本的な考え方は同じである。すなわち、どちらの手法も、化学拡散により一つの試料中に調べたい組成空間中の組成を隅々まで網羅的に、連続的につくりこむ。

異なる点はいくつかあるが、重要なのは次の点である。

一つ目は、接合法の場合、接合界面がいろいろな理由で強度が低いことが多く、接合直後の冷却中や接合後のアニール中に界面で破断する場合がある一方で、焼結法の場合はその心配がない。ミクロには破断したとしても、とりあえず試料の外形を維持することができ、試料作製が容易な点である。

二つ目は、接合法の場合、熱間等方圧加工(HIP)が利用可能な場合を除き、3元系以上では接合を2度以上行う必要があり試料作製に手間が掛かるのに対し、焼結法では、一度の焼結で試料が完成する点である。

三点目は、接合法では調査可能な組成空間は4元系までであり、もし4元素の接合体を作製したとしても、その組

<sup>†</sup> この組成分析にあたっては、試料中に存在する相中での組成変化を捉えられる程度の空間分解能を要し、実際にはEPMA等が有用である。

成分分析のためには4元素が接する点を中心にセクションング(グラインディングと研磨)と分析を繰り返す必要があり分析に大きな手間を要するのに対し、焼結法では5元系以上も調査可能であると考えられる上、元素数に関わらず基本的には1つの切断面に対しマッピング分析すれば十分であり、分析が容易である点である。

### 3. 焼結拡散マルチプル法の適用例

この手法は、多元系の状態図の概観を得るのに適している。多くの元素の組み合わせが可能であるため、大きい組成空間を調査する必要がある、多元系物質の探索に効力を発揮する。筆者らは、この手法によりこれまでにCo-Ni-TiおよびAl-Co-Ni-Ti系<sup>(16)</sup>、Al-Fe-Si系<sup>(14)(15)</sup>等の状態図調査を行ってきた。

例としてAl-Fe-Si系の状態図を調べる目的で行ったマルチプル拡散試料中の組成プロットを図3に示す。図3において背景はMarkerらによる等温断面図の報告<sup>(7)</sup>であり、我々の結果と比較している。

(a)は生データ(EPMAによるマッピング分析結果)を組成空間である三角形にプロットした図、(b)はそのプロットにおけるデータの点密度を求め、点密度の低い点を除いた図である。生データでは、試料空間でたまたま測定点が相境界上にあると組成空間においては二相領域中に現れる。したがって、点密度の低い点を除けば残った点は実在する相の存在範囲にあると考えられる。

(c)は、タイラインを表す図である。試料座標空間において隣接する2点間に相境界がある場合、それら2点が十分に相境界に近ければ組成空間でそれらがなす線分はタイラインに相当するとの仮定で作成されている。2点が相境界に近いことを保証するために、組成分析はEPMAの空間分解能程度(1 $\mu$ m程度)の間隔でグリッド状に行っている。さらに、測定点が相境界上にあり、組成空間上で二相領域に現れる点を除く工夫も行っている。同様の研究は、4元系<sup>例えば(17)</sup>、5元系<sup>(18)</sup>でも行っており、それぞれ状態図の概観を得ることができている。

現在のところ、本手法による状態図研究は従来法と比べて相境界組成の決定精度が高いとは言えない。しかし、状態図が未知の多元系において、どのようなおおよその組成に相が存在するのか、圧倒的スピードで知ることができる。1つの試料で多くの情報が得られる手軽さにより、未知の多元系空間の探索研究の加速に結びつくものと期待したい。

### 4. 熱電研究のどこで有用か？

熱電材料研究においては、最近、研究対象材料の多元化の傾向が見られる。ホイスラー合金、ハイエントロピー合金などがよい例である。化学組成によりキャリア濃度やバンド構造が変化し、熱電特性に大きい影響を及ぼす場合があるため、組成範囲の把握は必須である。本手法を用いると、存在

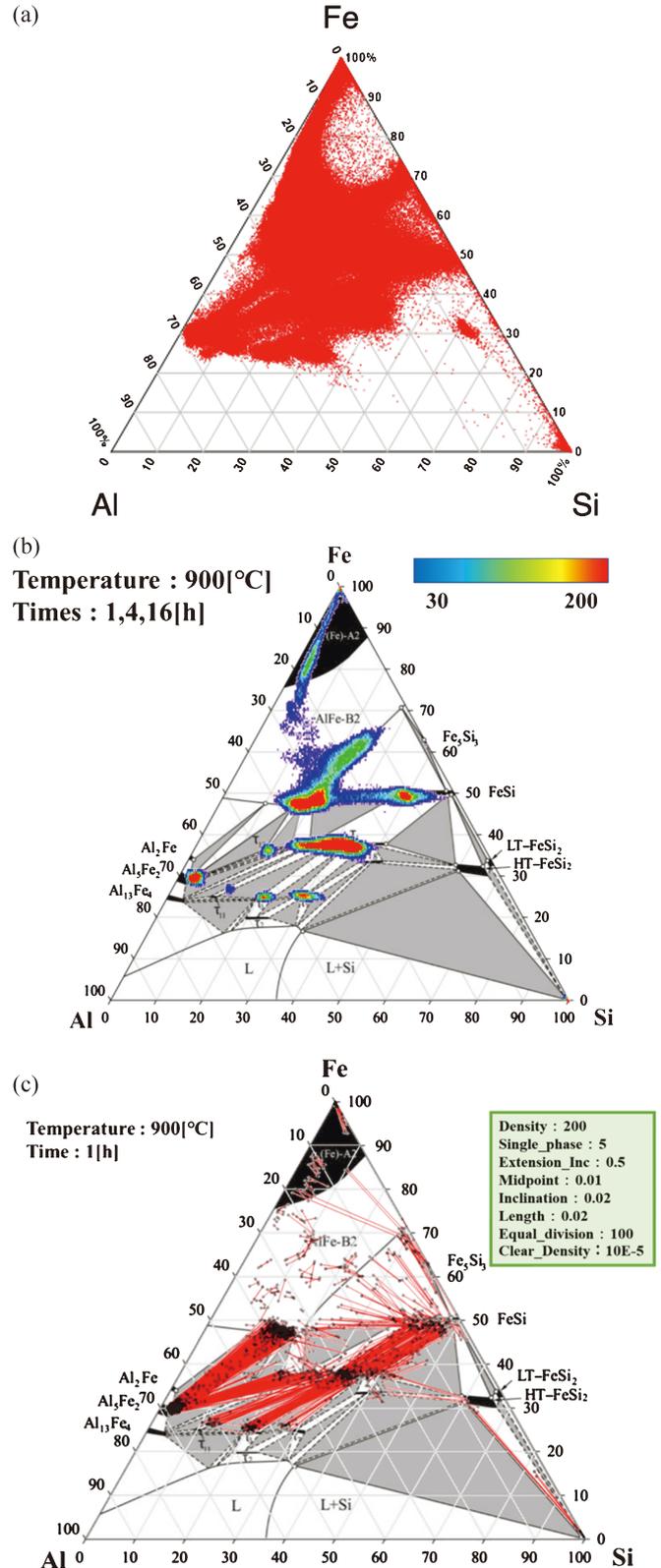


図3 焼結マルチプル拡散法により決定したAl-Fe-Si三元系状態図: (a) 生データ (b) 点密度解析 (c) タイライン解析。背景はMarkerらの報告<sup>(7)</sup>。(オンラインカラー)

組成範囲を多元系組成空間で立体的に捉えることが可能<sup>(18)</sup>である。系によっては、多元系組成空間中で化合物の存在組

成範囲が広がっている方向から元素の占有サイトの議論も可能だろう。

また、本稿の冒頭に述べたように、例えばIoT用の独立電源を想定した熱電モジュールの開発においては、使用する熱電材料の室温付近の優れた熱電特性は言うまでもないが、材料を構成する元素の価格や環境低負荷性、無害性なども考慮すべき重要な要素である。そのように使用可能な元素に制限のある条件の下で、すなわち、広大ではあるが限られた多元素組成空間内で新規化合物を探索する場合などは焼結マルチプル拡散法はうってつけといえる。

熱浸透率<sup>(13)</sup><sup>(19)</sup>、ゼーベック係数<sup>(12)</sup><sup>(20)</sup>などある程度の空間分解能をもって測定可能な特性情報と組み合わせることにより熱電材料としてのスクリーニングも可能であろう。量子ビームとの組み合わせとしては、放射光の微小ビームを利用して、例えば光電子分光分析に利用すれば新規化合物のバンドギャップ等の情報を得てスクリーニングに結びつける展開もありうる。

一方、新規熱電材料を使用した熱電変換モジュールの開発に目を向けると、電極として使用する適切な金属・合金の選定は重要な課題の一つである。熱電材料側に電極金属が原子拡散により不純物として流れ込めば熱電特性の劣化の原因にもなり得るし、逆に熱電材料側から電極へ元素が流れ込めば、電極の伝導率低下の原因となろう。また、熱電材料と金属間の接合時、あるいはモジュールの使用時において、熱電材料と金属の間の相平衡関係は大きい影響がある。界面に脆い化合物相が生成すると界面破断の原因となる。また、破断しないとしても界面に生成した化合物が絶縁体ならばごく薄い層であってもモジュールの出力低下を引き起こす。このように熱電材料と使用する電極金属との間の相平衡はよく把握しておかなければならない。こういった課題に対し、焼結拡散マルチプル法は比較的簡単な実験で多くの情報を与えてくれる。

## 5. おわりに

多元素化に対応するコンビナトリアル実験技術としては固体材料では組成傾斜薄膜を利用する方法が提案され、熱電材料に対しても成果の報告<sup>例えば、(21)</sup>がある。しかし、薄膜の場合、測定可能な物性や試料が作製可能な元素に制約を有する場合がある。

他方、現在までに進展してきたマテリアルズ・インフォマティクス(MI)を中心とする材料科学と情報科学との融合は、既存のデータを学習することにより、実験を省略して優れた機能を有する物質を予測することを可能にした。MIの活用はこれからの材料開発の加速に欠かせない方向性である。しかし、この新しい力が効力を発揮するのは、ある程度の実験データがあればこそである。実情では、多元素空間の実験データは甚だ不足している。この問題が解決されなければ、情報科学との真の融合による材料イノベーションの急加速は見込めない。

本稿では、薄膜コンビナトリアル法やMIを補完する実験手法が必要であるとの認識のもと、多元素空間探索や多元系状態図を作成する方法として、最近我々が取り組んできた手法を紹介した。我々の意図は、多元系空間を網羅的に、連続的に、高速に物質探索し、状態図を作成する実験的研究ルートを確立することにある。これらの方法で、熱電材料に限らず、多元素を含有することに特徴があるハイエントロピー合金、Ni基耐熱合金、ホイスラー合金等の磁性材料、水素吸蔵合金等の探索研究が加速すれば幸いである。新材料が創製され、人類の技術革新へと伝播し、さらに材料科学が活性化される未来を期待したい。

本稿で取り上げた話題は、西剛史氏(茨城大学)、高際良樹氏(前国立研究開発法人物質・材料研究機構、現(株)日立製作所)との共同研究や筆者らと共に研究した多くの学生諸氏のご奮闘のもと得られた成果の断片である。各氏に、心より感謝の意を表します。

## 文 献

- (1) NEDO: TSC Foresight, **102**(2021), 14.
- (2) Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto and Y. Shinohara: *J. Therm. Anal. Calorim.*, **131**(2017), 281-287.
- (3) Y. Shiota, H. Muta, K. Yamamoto, Y. Ohishi, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *Intermetallics*, **89**(2017), 51-56.
- (4) Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto and Y. Shinohara: *J. Phys. Chem. Solids*, **118**(2018), 95-98.
- (5) Y. Takagiwa, T. Ikeda and H. Kojima: *ACS Appl Mater Interfaces*, **12**(2020).
- (6) Y. Takagiwa, Z. Hou, K. Tsuda, T. Ikeda and H. Kojima: *ACS Appl Mater Interfaces*, **13**(2021), 53346.
- (7) M. C. Marker, B. Skolyszewska-Kuhberger, H. S. Effenberger, C. Schmetterer and K. W. Richter: *Intermetallics (Barking)*, **19**(2011).
- (8) W. Moos, Foreword: *Combinatorial Chemistry at a Crossroads*, in: E. M. Gordon, J. F. K. Jr. (Eds.) *Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity in Drug Discovery*, Wiley-Liss, Inc, New York, (1998), ix-xvi.
- (9) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner and W. H. Weinberg: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**(1999), 2494-2532.
- (10) W. F. Maier, K. Stowe and S. Sieg: *Angew Chem Int Ed Engl*, **46**(2007), 6016.
- (11) R. Potyrailo, K. Rajan, K. Stoewe, I. Takeuchi, B. Chisholm and H. Lam: *ACS combinatorial science*, **13**(2011), 579-633.
- (12) T. Ikeda, S. Iwanaga, H.-j. Wu, N. J. Marolf, S.-w. Chen and G. J. Snyder: *J. Mater. Chem.*, **22**(2012), 24335-24347.
- (13) T. Nishi, S. Yamamoto, M. Okawa, K. Hatori, T. Ikeda and H. Ohta: *Thermochim. Acta*, **659**(2018), 39-43.
- (14) T. Ikeda, S. Nakayama, Y. Aoki, R. Yurishima and A. Ikeda: *In preparation*, (2024).
- (15) T. Ikeda, Y. Aoki, S. Nakayama and A. Ikeda: *In preparation*, (2024).
- (16) 池田亜矢子, 池田輝之: 日本金属学会春期講演大会, (2016) 350.
- (17) Z. Zhiyang, R. Oso and T. Ikeda: *Exploration of quaternary and quinary Fe-Al-Si-X1-X2 compositional spaces for thermoelectric materials by multiple diffusion method*, in: 21th Annual Meeting of the Thermoelectrics Society of Japan, Tsukuba, Japan, (2024).
- (18) R. Yurishima, A. Ikeda and T. Ikeda: *Submitted*, (2024).

