論文の内容の要旨

論文題目 Al 系正 20 面体クラスター固体における 結合性と熱電特性に関する研究

氏 名 永田 智啓

AI 系正 20 面体準結晶には、類似組成の結晶合金やアモルファス合金と比べ桁違いに高い電 気抵抗率や、それが負の温度依存性を持つといった非金属的(半導体的)な電気物性を示す ものがある。非金属的な電気物性の原因は、原子構造の高対称性に起因する Fermi レベル近 傍の擬ギャップ形成や非周期性に由来する電子局在効果である。また、このような電気物性 には局所的な化学結合も深く関与していると考えられており、これまでに、AI 系準結晶・近 (似結晶といった正 20 面体クラスターを基本構造に持つ物質(Al 系正 20 面体クラスター固体) において、クラスターの中心原子の有無による金属結合-共有結合転換や遷移金属の増加に伴 う共有結合性の増加が示されている。非金属的な電気物性や共有結合の存在から、AI系正 20 面体準結晶は金属と半導体の中間的な物質として位置付けられる。このような性質を有効に 利用できる材料の一つとして、熱電変換材料が有望であると考えられる。熱電変換材料の性 能は、Seebeck 係数、電気伝導率が大きく、熱伝導率が小さい物質で良くなる。金属と半導体 の中間的な電気物性を示す Al 系正 20 面体準結晶は、Seebeck 係数と電気伝導率が共に大きく なる可能性を持ち、また、熱伝導率は原子構造の準周期性を反映して非常に小さいため、高 性能の熱電変換材料が期待される。準結晶を熱電変換材料として実用化する上で、電気物性 の制御は重要であるが、上述したような金属結合と共有結合が混在している結合性を制御す ることで熱電特性が最適化できる可能性があると考えられる。そこで、本研究では、

- (1) 準結晶・近似結晶の結合性を評価し、電気物性との関係を明らかにすることで、非金属的 電気物性の起源についての知見を得る。
- (2)準結晶の熱電特性を組成の変化に対して系統的に評価し、(1)で得られた知見と併せて、
 結合性の観点から電気物性の制御機構を解明すると共に、熱電特性向上の指針を得る。
 以上の2点を目的とした。

Al 系正 20 面体クラスター固体の結合性

準結晶の電気物性の起源を解明する上で、正20面体クラスターやその周囲の構造・結合性 を評価することは重要であるが、準結晶は周期性を持たないため、それ自身の構造解析は困 難である。そこで、局所構造が類似した近似結晶の原子構造・結合性を評価することが有効 であることに着目し、金属的な電気物性を示す $Al_{12}Re$ と、非金属的な電気物性を示す α -AlMnSi およびα-AlReSi について、最大エントロピー法(MEM)を用いた電子密度分布解析により結合 性を評価した。これらの電子密度分布解析結果として、図 1、2 にそれぞれ Al₁₂Re とα-AlReSi の等電子密度面を示す。Al₁₂Re は Al-Re 間に弱い結合 ((a)では見られないが、電子密度が低 い(b)で見えるようになる)が見られるが、Al-Al 間には全く結合が見られない。一方、α-AlReSi では図2(a)に示されるように正20面体クラスターのAl-Al間に明確な共有結合が存在する。 このような AI 正 20 面体クラスターの中心原子の有無による結合性の変化は、これまでに分 子軌道計算により予想されている中心原子の有無による金属結合-共有結合転換を支持する 結果であり、α-AlMnSiよりα-AlReSiで顕著となった。また、図2(b)においてもクラスター内 の Al と Re の明確な共有結合が確認され、バンド計算によって示唆されてきた Al-遷移金属間 の p-d 軌道混成に対応する結合を実空間像として見出したと言える。ここで見られた共有結 合は、半導体において共有結合とギャップとが対応しているように、擬ギャップを形成し、 非金属的な電気物性の起源となっていることを指摘した。

AlPdRe 準結晶の熱電特性における Ru の置換効果

AIPdRe 準結晶の熱電特性は、組成の僅かな違いにより電気物性が顕著に変化するため、第 四元素の添加により大幅に向上する可能性がある。本研究では、AlPdRe 準結晶における熱電 特性の最も良い組成で、Re原子をRu原子で置換し、その置換量を様々に変化させた試料(仕 '込み組成:Al₇₁Pd₂₀(Re_{1-X}Ru_X)9 (x=0, 0.4, 0.55, 0.7, 0.85, 1.0))の熱電特性を評価し、熱電特性 に及ぼす Ru 置換の効果を調べた。熱電特性は、一般的に良く用いられる無次元性能指数 ZT (=S²σT/κ、S:Seebeck 係数、σ:電気伝導率、κ:熱伝導率、T:温度)を各物性測定から見積もり 評価した。電気伝導率と Seebeck 係数の測定結果を図 3、4 に示す。電気伝導率は各試料とも 温度と共に単調増加する傾向が見られた。Ru濃度が X=0.4, 0.55 の試料で電気伝導率の上昇お よび Seebeck 係数の高温側へのピークシフトが見られた。X=1.0の試料のみ準結晶相ではなく 2/1 近似結晶相が生成されたが、準結晶と比べ電気物性に大きな違いが見られた。また、熱伝 導率はレーザーフラッシュ法による比熱と熱拡散率の測定により見積もった(図5)。全試料 とも温度上昇と共に単調増加しており、準結晶試料では室温において約1W/mKとSiO2のよ うなアモルファス固体並に小さな値を示し、組成による変化は小さかった。Wiedemann-Franz 則に従って熱伝導における格子と電子の寄与を見積もったところ、格子熱伝導の寄与が 60~ 80%を占めており、組成に依らない原子構造そのものが熱伝導率の低減に寄与していると考 えられる。以上の物性測定から見積もった無次元性能指数 ZT を図 6 に示す。 Al₇₁Pd₂₀(Re_{0.45}Ru_{0.55})9の試料において、700K付近で最大約 0.15 となり、Ru 置換により最大で

1.5 倍の熱電性能の向上が得られた。現在、熱電材料の分野において ZT の目標値は1以上と 言われており、本研究で得られた結果はその1/7 程度であるが、Seebeck 係数の温度依存性が 顕著に変化したことや原子構造に起因した非常に低い熱伝導率を有していることから、より 詳細な組成変化や異なる第4元素・第5元素の添加などによって熱電特性が更に向上する可 能性があることを指摘した。

AIPdRe および AIPdReRu 準結晶における結合性と熱電特性の関係

AIPdRe 準結晶における Ru 置換により ZT の向上を見出したが、更なる熱電特性向上を目 指すにあたり、これらの特異な電気物性をいかに制御するかが重要になってくる。準結晶の 伝導機構には未知の部分があるが、バンド伝導の枠組みで電気物性の解釈を試みるため、遷 移金属濃度や Ru 置換量を系統的に変化させた AIPdRe(Ru)準結晶の電気伝導率と Seebeck 係 数の測定結果に対して、2 バンドモデルを用いた解析を行った。AIPdRe 系準結晶の伝導機構 は約 20K より高温において、キャリアの熱励起が支配的であると考えられているので、電気 伝導率は、移動度µの温度変化を無視し、キャリア濃度 n の温度依存性がべき乗に従うことを 仮定し、

 $\sigma = e(n_{e0}\mu_e + n_{h0}\mu_h) + e(\mu_e + \mu_h)AT^P$ (第一項のµの下付から0を削除した)の式を用いた。一方、Seebeck 係数の温度依存性は、Mott の公式を2バンドモデルに適用した、

$$S = \frac{\pi^{2/3}}{3^{2/3}} \frac{k_B^2}{e\eta^2} T \left(\frac{n_h^{1/3} \tau_h - n_e^{1/3} \tau_e}{n_h \tau_h / |m_h^*| + n_e \tau_e / |m_e^*|} \right)$$

$$=\frac{\pi^{2/3}}{3^{2/3}}\frac{k_B^2}{\eta^2}T\left(\frac{(n_{h0}\tau_h^3 + A\tau_h^3T^P)^{1/3} - (n_{e0}\tau_e^3 + A\tau_e^3T^P)^{1/3}}{(n_{e0}\mu_e + n_{h0}\mu_h) + (\mu_e + \mu_h)AT^P}\right)$$

を用いて解析を行った。ここでm^{*}は有効質量、τは緩和時間を表す。

解析により得られたパラメータを ZT の最大値 (ZT_{max})と共に図 7、8 に示す。ここで注目 されるのは、有効質量が ZT_{max} と振る舞いが最も類似しており、熱電特性と密接な関係がある と考えられることである。準結晶は強いクラスター内共有結合の存在する Mackay 正 20 面体 クラスターとクラスターと比較的弱い結合をしている glue 原子によって構成されていること から、分子性固体と共有結合ネットワークの中間的な状況であると考え、この有効質量の振 る舞いを解釈した(図9)。分子性固体の場合から出発すると、クラスター間の相互作用(共 有結合性)が強まるとバンドが広がり有効質量が減少する。また、クラスター内の相互作用 が弱まる(自由電子的になっていく)場合も有効質量は減少すると考えられる。AIPdRe では 遷移金属濃度の増加に伴い共有結合性は増加することがこれまでに示唆されており、まず、 初めに遷移金属の数がクラスター内で増大し結合を強め(図中 A B)、その後、クラスター 間のサイトで増大し結合を強める(図中 B C)。一方、AIPdReRu では Ru 置換量増加に伴い 金属結合性が増加することを本研究では見出しており、まず、Ru が最初にクラスター間の Re 原子と置換し結合を弱め(図中 B D)、その後、クラスター内の Re 原子と置換して結合 を弱める(図中 D E)。このようにして、ピークを持つ有効質量の遷移金属濃度つまり e/a 依存性や Ru 置換量依存性が説明できた。また、これらの描像によれば、クラスター内の共有 結合性をより強くし、クラスター間の共有結合性をより弱くできれば熱電性能がさらに高く なる可能性があることを指摘した。

<u>総括</u>

- (1)正20面体クラスターの共有結合が、擬ギャップを深くすることにより、高電気抵抗の 起源になっていることを指摘した。また、正20面体クラスターの中心原子の有無によ る金属結合-共有結合転換を支持する結果を実験的に示した。
- (2) AIPdRe 準結晶において、Re を Ru で置換して結合性を変化させることにより、熱電性 能が約 1.5 倍向上した。
- (3)準結晶を構成する Mackay 正 20 面体クラスター内の共有結合性をより強くし、クラス ター間の共有結合性をより弱くできれば熱電性能がさらに高くできる可能性があるこ とを示した。



0.35 e/ Å³



0.3 a/ Å3

図 1 Al₁₂Re 近似結晶の等電子密度面 ((a)0.35 e/ ³、 (b)0.3 e/ ³)



0.35 e/ Å



0.35 e/Å

図 2 AlReSi 近似結晶の Mackay 正 20 面体ク ラスター((a)第一殻、(b)第二殻)における 0.35 e/ ³の等電子密度面(括弧内はサイト名)



図 3 AlPdReRu 準結晶(X=1.0 のみ近似結晶)に おける電気伝導率の温度依存性(実線は 2 バンド 解析によるフィッティング結果)



図 4 AlPdReRu 準結晶(X=1.0のみ近似結晶)に おける Seebeck 係数の温度依存性(実線は2バン ド解析によるフィッティング結果)



図 5 AlPdReRu 準結晶 (X=1.0 のみ近似結晶) に おける熱伝導率の温度依存性



図 6 AlPdReRu 準結晶(X=1.0のみ近似結晶) における無次元性能指数ZTの温度依存性



図 7 AlPdRe において遷移金属濃度を変化させ た試料の、2 バンド解析により得られたパラメー タの e/a (平均価電子数)依存性。最下部のデー タは ZT の最大値



図 8 AlPdReRu 試料の 2 バンド解析により得ら れたパラメータの Ru 置換量依存性。最下部のデ ータは ZT の最大値



図 9 クラスター内およびクラスター間の結合性変 化に伴う有効質量の変化(図中のアルファベットは 図 7、8 中の有効質量のものと対応)