

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 永田 智啓

Al系準結晶や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である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大が示されて来た。非金属的な電気物性や共有結合の存在から、Al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。本研究は、近似結晶や準結晶の特異な結合性を評価すると共に、熱電特性の組成依存性を系統的に調べ、結合性の観点から熱電性能向上の指針を得ることを目的としている。論文は、6章より構成されている。

第1章は序論で、本研究の目的と論文の構成について述べ、研究の背景となる従来の研究について概観している。

第2章では、試料の作製と評価について記述している。準結晶合金の中で半導体的物性が特に顕著なAl-Pd-Re系を選択している。試料作製方法としては、材料としての応用を念頭に置き、多結晶でポーラスな組織しか得られないが、簡便で大量のバルク状試料が作れる、アーク溶解法と熱処理を組み合わせた方法を採用している。近似結晶としては、電気抵抗率が最も高くAl-Pd-Re準結晶との関係が深いAl-Re-SiとAl-Mn-Si 1/1立方晶、最も低く金属的なAl<sub>12</sub>Re立方晶を作製している。準結晶では、Al-Pd-Re系の結合性を変化させ、熱電特性への影響を評価するため、ReをRuで系統的に置換した試料を作製している。

第3章では、近似結晶の電子密度分布や準結晶の準格子定数を測定し、結合性と電気物性との関連、さらには擬ギャップの起源について議論している。構造モデルが確定していない準結晶に代わって、正20面体クラスターを含む局所構造が同じで構造が確定している近似結晶を研究することの重要性を強調している。軌道放射光を用いて粉末X線回折パターンを高精度で測定し、リートベルト法

と最大エントロピー法 (MEM/Rietveld 法) を用いて 3 次元的な電子密度分布を求めている。その結果、金属的な電気物性を示す  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  では正 20 面体クラスターの Al-Al 間には全く結合が見られないのに対し、非金属的な電気物性を示す  $\text{Al-Re-Si}$  では Al-Al 間に明確な共有結合が存在することを可視化して示し、結合性と電気物性や擬ギャップとの関係を明らかにすることに成功している。これは、中心原子の有無による金属結合-共有結合転換を実験的に証明したことも意味する。次に、MEM/Rietveld 法が使えない準結晶に対しては、準格子定数や原子数密度から結合性を調べる方法を適用している。 $\text{Al-Pd-Re}$  準結晶で遷移金属濃度の増大と共に共有結合性が増大する先行研究の結果に対し、 $\text{Re}$  の  $\text{Ru}$  置換により共有結合性が減少することを明らかにしている。

第 4 章では、 $\text{Al-Pd-Re}$  準結晶の Seebeck 係数、電気伝導率、熱伝導率における  $\text{Re}$  の  $\text{Ru}$  置換効果を系統的に調べている。約 50% の置換で、電気伝導率が増大し Seebeck 係数の極大が高温側へシフトすること、熱伝導率はアモルファス固体並みに小さな値を持ち組成にあまり依存しないことを明らかにした。その結果、無次元性能指数  $ZT$  を 0.1 から約 1.5 倍増大させることに成功している。

第 5 章では、 $\text{Al-Pd-Re}$  準結晶の Seebeck 係数と電気伝導率の温度依存性を、キャリアに電子とホールを考える 2 バンドモデルで解析している。先行研究の結果である遷移金属濃度による変化と第 4 章で明らかにした  $\text{Re}$  の  $\text{Ru}$  置換による変化を共に解析し、キャリア濃度とその温度依存性、緩和時間、有効質量比等のパラメータの組成依存性を求めている。遷移金属濃度と  $\text{Ru}$  置換量の両方の組成依存性において、極大を持つ無次元性能指数  $ZT$  と、有効質量比のそれが類似していることを示し、キャリアの有効質量が熱電性能と密接に関係していることを明らかにしている。さらに、第 3 章で明らかにした共有結合性の単調な両組成依存性と、有効質量の極大を持つ非単調な両組成依存性の関係を、クラスター内結合とクラスター間結合の 2 種類の結合における強さのバランスで有効質量が決まると考えることで説明することに成功している。この描像から、クラスター内結合をより強くし、クラスター間結合をより弱くするという、熱電性能指数  $ZT$  向上のための指針を得、具体的な置換元素として  $\text{Fe}$  を提案している。

第 6 章は、総括である。

以上要するに、この研究は、Al 系正 20 面体クラスター固体の結合性と電気物性や擬ギャップの関係を明らかにし、元素置換により熱電性能の向上に成功すると共に、結合性の制御によるさらなる向上の可能性を示している。これらの成果は、物質科学や材料学の発展に寄与するところが非常に大きい。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。