

# 論文審査の結果の要旨

氏名 高際 良樹

本論文では、Al 系正 20 面体(*i*)準結晶の有する特徴を活かした応用として熱電変換材料を挙げている。高い熱電性能を示すためには、高い電気伝導率、大きな Seebeck 係数、低い熱伝導率を同時に満たす必要があり、熱電性能向上のためには、結晶構造や電子構造に関する知見を得ることを欠かすことができないが、Al 系正 20 面体準結晶は周期性を有していないために、X線構造解析や結合性の評価を行うことが難しいとされている。本論文では、近似結晶との類推から、クラスター中心のナノ空孔が結合性に参与していると考え、陽電子消滅法を用いた準結晶におけるナノ空孔の検出やクラスターの結合性評価を行った。得られた知見から、共有結合性の強い  $i\text{-Al-Pd}(\text{Mn,Re})$  準結晶を選定し、熱電物性の組成・組織(粒界、異方性)の影響や、熱電物性の(結晶構造の複雑さをパラメーターとした)近似度依存性及び準周期性などの様々な効果を検討しており、 $i\text{-Al-Pd}(\text{Mn,Re})$  準結晶の電子構造や物性の理解に努めている。元素置換により、準結晶・近似結晶では過去最高の無次元熱電性能指数を得ることに成功している。本論文は以下に示すように全 7 章から構成されている。

第 1 章は、序論であり、正 20 面体準結晶・近似結晶の結晶構造・電子構造・安定性について、また、応用研究として熱電変換材料の現状・評価方法、また熱電特性の制御について概説しており、正 20 面体準結晶を研究対象として選択した経緯について述べている。

第 2 章は、試料作製と評価であり、種々の Al 系正 20 面体準結晶・近似結晶の試料作製方法と評価方法についての詳細を述べている。作製した試料の単相性は高く、物性評価に十分であると判断している。

第 3 章は、陽電子消滅寿命測定結果であり、陽電子寿命を平均価電子数密度に対して整理することで、Al 系準結晶・近似結晶におけるバルク及び空孔寿命値の違いを明確に区別・議論することが可能になった。また、陽電子寿命の逆数で定義される陽電子消滅率と電気伝導率との間に相関があることを見出し、共有結合性が強まると、ナノ空孔内の価電子数密度が減少し、電気伝導率も減少するという傾向がみられ、陽電子消滅法を用いることにより、周期性を有さない準結晶におけるクラスターの結合性評価の可能性を示した。

第 4 章及び第 5 章は、共有結合性の強い  $i\text{-Al-Pd-TM}(\text{TM:Mn,Re})$  準結晶を選択し、熱電物性の評価結果を示している。 $i\text{-Al-Pd-Re}$  準結晶に関しては、ポーラスな試料組織を改善することにより熱電物性の組織改善効果を検討した結果、多結晶体  $i\text{-Al-Pd-Re}$  準結晶の低い電気伝導率の起源がポーラスな組織に起因していることを確認した。一方、

Seebeck 係数は組織の影響を大きく受けず、組成(平均価電子濃度  $e/a$ )に対して強い依存性を示すこと示した。熱伝導率は、焼結による相対密度の増加に伴い単調に増加した。無次元熱電性能指数  $ZT$  は焼結前の約 2.5 ~ 3 倍の  $ZT_{\max} = 0.15$  という値を示し、組織改善により大幅な  $ZT$  向上に成功した。同一仕込み組成の  $r\text{-Al-Pd-Mn}$  及び  $r\text{-Al-Pd-Re}$  準結晶の熱電物性を比較した結果、無次元熱電性能指数  $ZT$  は、 $r\text{-Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$  準結晶の方が約 1.2 倍高い  $ZT_{\max} = 0.18$  という値を示した。

第 6 章では、 $r\text{-Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$  準結晶に対して、材料設計指針に基づいて、Al-Ga 元素置換によりクラスター間の結合を弱めることにより熱電性能向上を目指した。音速測定の結果から、設計指針通り、クラスター間のバネ定数の減少を確認したが、この効果だけでは格子熱伝導率の減少分は説明できず、質量数の大きく異なる異種元素の置換によるフォノン散乱の効果が大きく働いていると結論している。Al-Ga 元素置換により、置換前の無次元熱電性能指数  $ZT_{\max} = 0.18$  から最大で約 1.4 倍の  $ZT_{\max} = 0.26$  まで増加させることに成功しており、クラスターの結合性評価と併せ、元素置換などにより更なる性能指数の向上がこの系で期待できるとしている。

第 7 章は総括である。

なお、本論文第 3 章は、小林隼、松下泰久、北畑宏樹、小林慶規、金沢育三、永田智啓、木村薫、等との、第 4、5、6 章は、上村享彦、細井慎、岡田純平、木村薫、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は、陽電子消滅法を用いた Al 系正 20 面体準結晶における結合性の評価の可能性を示し、得られた結果及び材料設計指針から実験的に熱電性能の大きな向上へと導いた点で、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士(科学)の学位を授与できると認める。