

アルミ系準結晶及び派生結晶の熱電物性

東大・新領域、高際良樹

1984年に5回回転対称性を有する準結晶の発見[1]から25年が経過し、現在では多くの合金系で安定な準結晶相が見出され、電氣的・磁氣的特性を初めとして準結晶粒分散型合金[2]や触媒[3]、熱電変換材料[4]などへの応用研究が盛んに進められている。準結晶は電子化合物の一種と考えられており、その安定化機構としては現在のところ Hume-Rothery 機構が有力である。即ち、特定の価電子濃度(e/a)をとることで系のエネルギーが安定していると考えられ、実際に、 $e/a = 1.75, 2.10$ 付近で多くの安定準結晶が生成する。準結晶の電子構造はフェルミ準位近傍に擬ギャップ(状態密度の深い落ち込み)を形成しており、そのために金属間化合物としては大きな熱起電力を示す($\sim 100\mu\text{V/K}$)。またその電子構造から、熱電物性は組成により大きく変化する。我々は、多くの安定アルミ系準結晶及びその派生結晶(近似結晶と呼ばれる)の熱電物性を系統的に調べてきた。また、派生結晶の MEM/Rietveld 解析による電子密度分布から、同一固体内に様々な結合の強さが存在することを明らかにし、クラスター内・クラスター間の結合バランスを調整することで、熱電性能を向上させる材料設計指針を提案している(weakly bonded rigid heavy clusters)[5]。

また、アルミ系準結晶及び派生結晶の構造的な特徴として正 20 面体クラスターを基本骨格としていることが挙げられる。実際には正 20 面体対称性は結晶の周期性と相入れないために、派生結晶においては厳密な意味での正 20 面体クラスターではない。我々は、この正 20 面体クラスターの中心原子の有無といった僅かな構造差異で結合性が転換する現象:「金属結合—共有結合転換」を見出した[6]。バルクの物性もこの結合性に対応していることから、正 20 面体クラスターの結合性を評価することは、物性の起源を明らかにし、さらに機能制御する上で重要であると考えている。しかし、準結晶は周期性を有していないために、MEM/Rietveld 解析を行うことができず、それ故、結合性評価を行うことが困難であった。我々は多くの安定アルミ系準結晶において、基本骨格である正 20 面体クラスターの中心が空孔であることを明らかにし、構造型原子空孔の検出に強力な手法である陽電子消滅法を用いることで、準結晶における結合性評価方法の確立を目指し、現在研究を進めている[7]。このような結合性評価方法の確立は、先に述べた材料設計指針に基づく合金探索を行う上で欠かせない試みである。

準結晶の熱電物性は数多く報告されているが、我々はアルミ系準結晶をベースとして熱電性能指数の向上を目指しており、Al-Ga-Pd-Mnの合金系で、準結晶では過去最高の $ZT = 0.26$ を示すことを報告した[8]。講演では、我々の提唱する材料設計指針・準結晶及び派生結晶の熱電物性の詳細、陽電子消滅法を用いた準結晶の結合性評価、関連物質の熱電特性などを紹介する。

【参考文献】

- [1] D. Shechtman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984), [2] A. Inoue *et al.*, *Mater. Sci. Eng.* **294-296**, 727 (2000), [3] M. Toshimura and A. P. Tsai, *J. Alloys & Compd.* **342**, 451 (2002), [4] A. L. Pope *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1854 (1999), [5] K. Kimura *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **886**, 231 (2006), [6] K. Kirihaara *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 014205 (2003), [7] Y. Takagiwa *et al.*, to be submitted., [8] Y. Takagiwa *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 073721 (2008), *J. Electron. Mater.*, in press (2010)