



## 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  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  と、非金属的な電気物性を示す  $\alpha\text{-AlMnSi}$  および  $\alpha\text{-AlReSi}$  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  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  と  $\alpha\text{-AlReSi}$  の等電子密度面を示す。 $\text{Al}_{12}\text{Re}$  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、 $\alpha\text{-AlReSi}$  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 Al 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、 $\alpha\text{-AlMnSi}$  より  $\alpha\text{-AlReSi}$  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

AlPdRe 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： $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}(\text{Re}_{1-x}\text{Ru}_x)_9$  ( $x=0, 0.4, 0.55, 0.7, 0.85, 1.0$ )) 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  $ZT$  ( $=S^2\sigma T/\kappa$ 、 $S$ :Seebeck 係数、 $\sigma$ :電気伝導率、 $\kappa$ :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  $1\text{W/mK}$  と  $\text{SiO}_2$  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。 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}(\text{Re}_{0.45}\text{Ru}_{0.55})_9$  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。

#### AlPdRe および AlPdReRu 準結晶における結合性と熱電特性の関係

AlPdRe 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 AlPdRe(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。AlPdRe 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 $\mu$ 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  $\mu$  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、

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

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

を用いて解析を行った。ここで  $m^*$  は有効質量、 $\tau$  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。AlPdRe 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、AlPdReRu 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。

### 総括

- （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）AlPdRe 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。

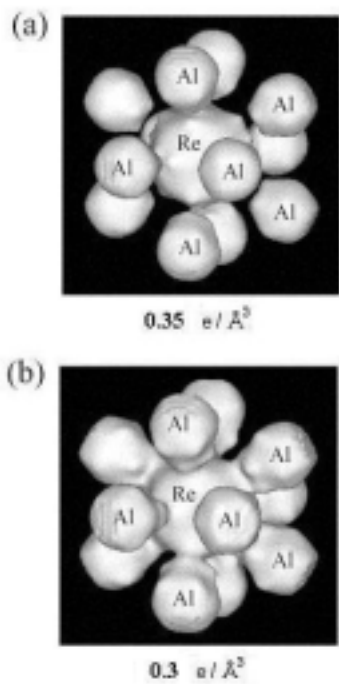


図 1  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  近似結晶の等電子密度面  
(a)  $0.35 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 、(b)  $0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ )

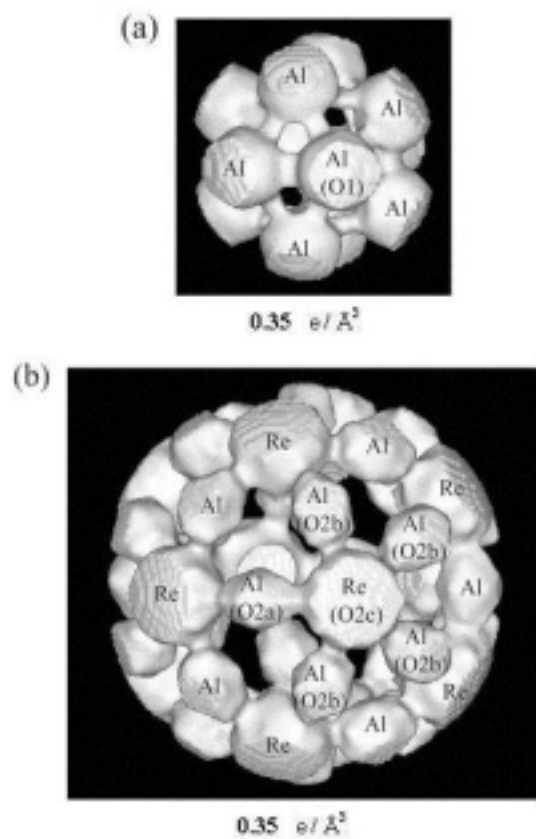


図 2  $\text{AlReSi}$  近似結晶の Mackay 正 20 面体  
クラスター (a) 第一殻、(b) 第二殻) における  $0.35 \text{ e}/\text{\AA}^3$  の等電子密度面 (括弧内はサイト名)

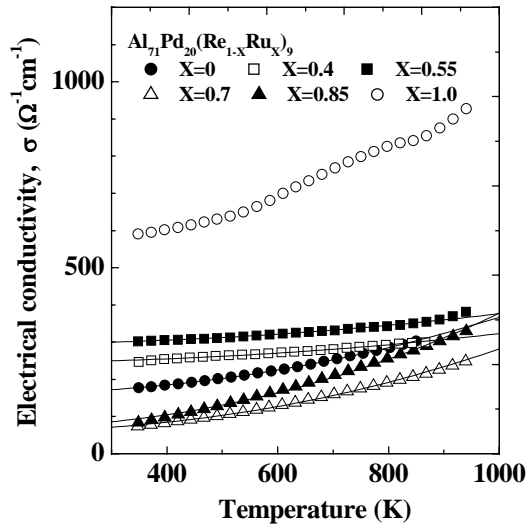


図3 AlPdReRu 準結晶 (X=1.0のみ近似結晶) における電気伝導率の温度依存性 (実線は2バンド解析によるフィッティング結果)

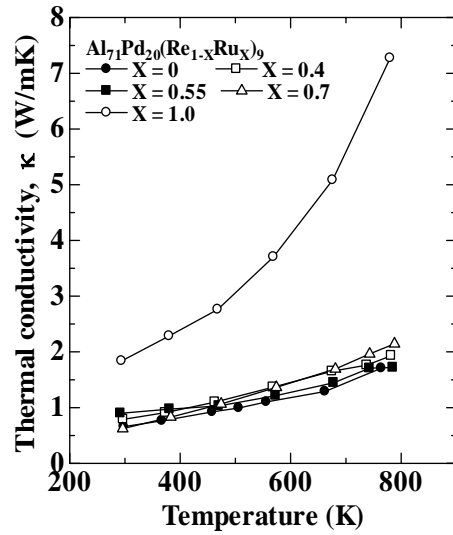


図5 AlPdReRu 準結晶 (X=1.0のみ近似結晶) における熱伝導率の温度依存性

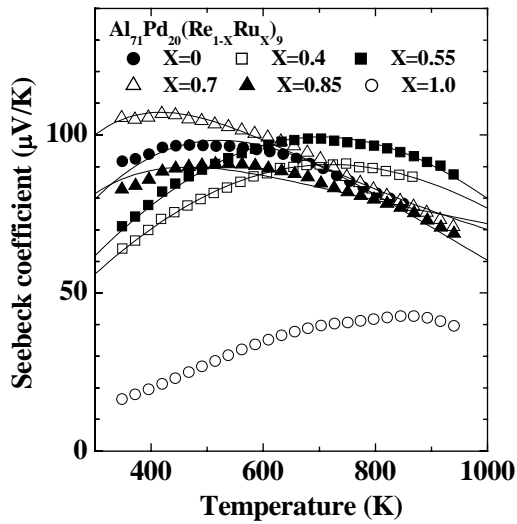


図4 AlPdReRu 準結晶 (X=1.0のみ近似結晶) におけるSeebeck係数の温度依存性 (実線は2バンド解析によるフィッティング結果)

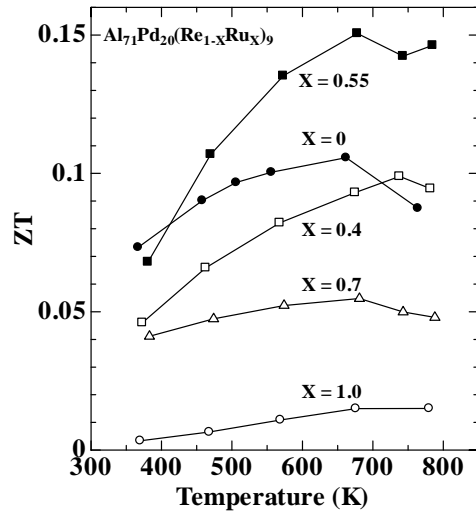


図6 AlPdReRu 準結晶 (X=1.0のみ近似結晶) における無次元性能指数 ZT の温度依存性

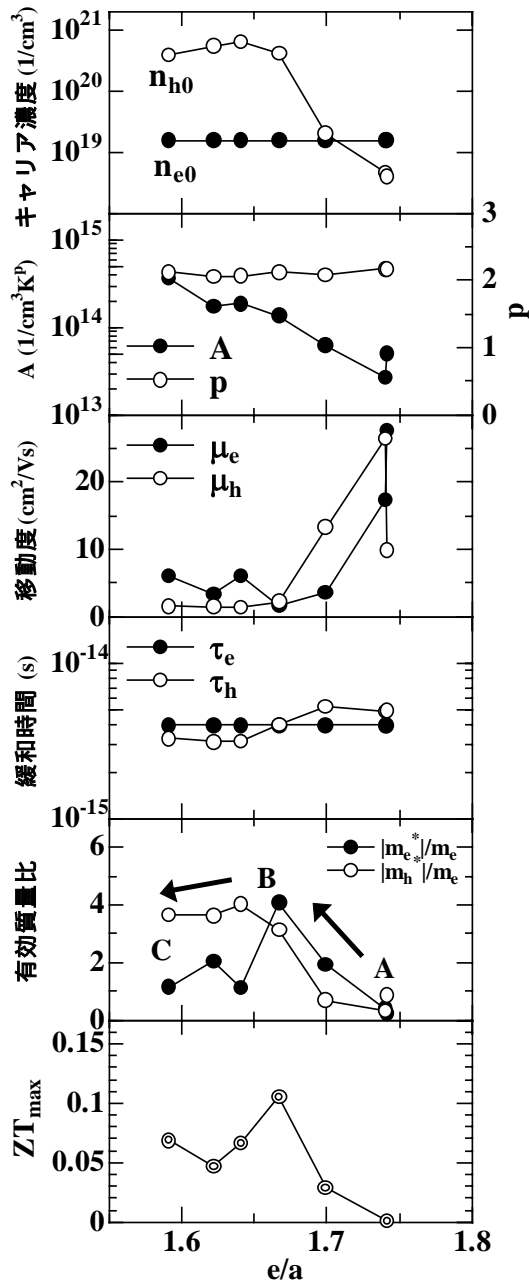


図 7 AlPdRe において遷移金属濃度を変化させた試料の、2 バンド解析により得られたパラメータの  $e/a$  (平均価電子数) 依存性。最下部のデータは  $ZT$  の最大値

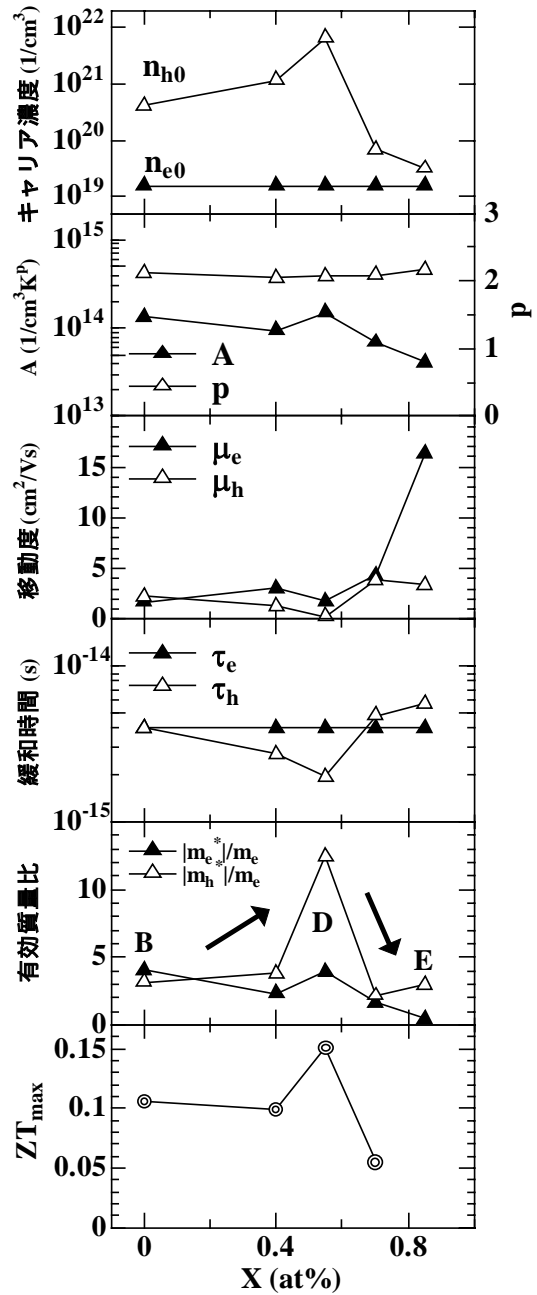


図 8 AlPdReRu 試料の 2 バンド解析により得られたパラメータの Ru 置換量依存性。最下部のデータは  $ZT$  の最大値

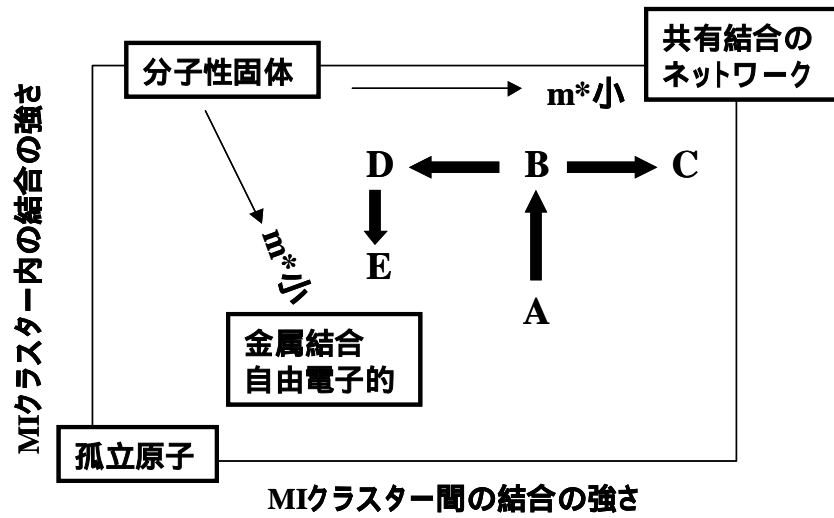


図 9 クラスター内およびクラスター間の結合性変化に伴う有効質量の変化 (図中のアルファベットは図 7、8 中の有効質量のものに対応)