

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21860021

研究課題名（和文） 熱電変換材料へ有望なアルミ系準結晶の陽電子消滅法を用いた結合性評価法の確立

研究課題名（英文） Evaluation of bonding nature in Al-based quasicrystals by positron annihilation spectroscopy

研究代表者

高際 良樹 (TAKAGIWA YOSHIKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：90549594

研究成果の概要（和文）：

本研究課題の目的は、熱電変換材料として有望なアルミ(Al)系正 20 面体準結晶及び関連結晶の、①試料組織変化による電気伝導率及び陽電子消滅率の評価を行うこと、②電気伝導率と陽電子消滅率との関係を調べ、両者の相関を明らかにすることにより、陽電子消滅法を用いた Al 系準結晶における結合性評価方法を確立することである。

種々の試料に関して、陽電子消滅率と電気伝導率の相関を検討した結果、組織の異方性による電気伝導の変化を越えて、両者の間に相関があることを見出した。この結果は、陽電子消滅法を用いた Al 系準結晶における結合性評価の可能性を示すものであり、将来のマテリアルデザイン、例えば熱電材料設計指針の構築に重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Our main goal is to establish a method of evaluation of bonding-nature in Al-based quasicrystals by positron annihilation spectroscopy. Al-based quasicrystals, which possess the pseudogap near the Fermi level, are novel candidates for new thermoelectric materials.

We observed the clear correlation between the positron annihilation rate and electrical conductivity in various Al-based quasicrystals and related materials. The present correlation can be used to discuss the bonding nature in icosahedral clusters of the Al-based QCs. Establishing a method of evaluating the bonding nature of the Al-based QCs is necessary for future designs of material, such as thermoelectric materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010 年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	618,000	2,678,000

研究分野：金属物性

科研費の分科・細目：工学、材料工学、金属物性

キーワード：金属物性、格子欠陥、環境材料、廃熱利用

1. 研究開始当初の背景

準結晶は、非周期かつ長距離秩序を有する物質群であり、その発見から 25 年が経つ現在では、多くの合金中で安定相が見出されている。構造上の特徴としては結晶では相容れない 5 回回転対称性を有しており、結晶構造の一例として、図 1 に示すような Mackay 正 20 面体クラスター(MI クラスター)が準周期配列し、その間をのりづけ原子(グルー原子)が配列して構成されている。準結晶は正 20 面体対称クラスターが準周期配列しており、かつ準周期構造特有の欠陥であるフェイズンが存在するために、X 線などによる結晶構造解析を行うことは困難である。

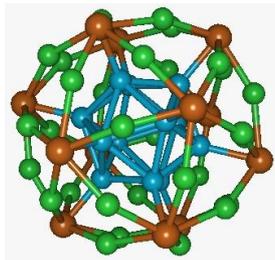


図 1 Mackay 正 20 面体クラスター

そこで重要になるのが近似結晶の存在である。近似結晶は準結晶の生成する組成近傍で得られる結晶相であり、Rietveld 解析による結晶構造解析[1]や MEM/Rietveld 解析による電子密度分布解析[2]、第一原理計算による電子構造計算[3]を行うことが可能である。図 2 に示すように、Al 系近似結晶では、正 20 面体クラスターの中心のナノ空孔の有無といった僅かな構造差異により結合転換が起こる「金属結合-共有結合転換」が特徴的である[4]。このような近似結晶で得られた知見は、準結晶の結晶構造・電子構造や化学結合性を議論する上で欠かせない。

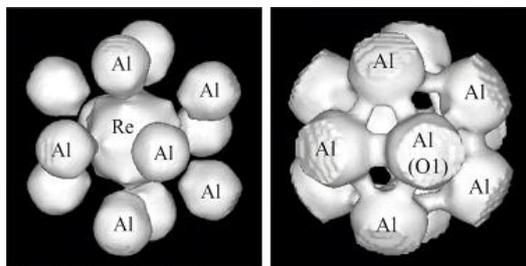


図 2 正 20 面体クラスターの結合転換[4]
左) [1/0-Al₁₂Re 近似結晶]中心に原子が配列している場合は金属結合的
右) [1/1-AlReSi 近似結晶]中心がナノ空孔の場合は共有結合的

一般に、熱電性能を向上させる指針の確立のためには、対象物質の結晶構造や電子構造に関する情報を得ることが重要であるが、準結晶は X 線構造解析を行うことが困難であり、電子構造や結合性の評価を行うことも難しい。一方、Al 系近似結晶においては、Al 正 20 面体クラスターの中心のナノ空孔の有無によって原子間結合性が変化する「金属結合-共有結合転換」[4]が起こり(図 2)、電気物性もこの原子間結合性に対応して変化している(表 1)ことから、クラスター中心のナノ空孔の役割を理解することが重要であると考えられる。高い熱電性能を有する合金系の探索する上で、共有結合性の強い合金系を選択すべきであり、Al 系準結晶における結合性評価方法の確立は、合金系の選択や電気物性を理解、または制御する上でとりわけ重要となる。

表 1	Al ₁₂ Re	AlReSi
構造型ナノ空孔	なし	あり
原子間結合性	金属結合的	共有結合的
抵抗の温度依存性	金属的	非金属的
室温電気伝導率	4200 (Ωcm) ⁻¹	180 (Ωcm) ⁻¹

2. 研究の目的

近似結晶でみられた現象と同様に、準結晶においてもクラスターの中心のナノ空孔の存在が結合性に関与していると予想し、本研究課題では、結晶の周期・非周期性に依らず原子空孔の検出に秀でている陽電子消滅法を用いて、準結晶のナノ空孔評価及び結合性評価法の確立を行い、結合性制御による高性能熱電材料の設計指針につなげることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題の研究期間内において、① 組織変化による電気伝導率 σ 及び陽電子消滅率 λ の評価を行うこと(伝導には、価電子数密度だけではなく、緩和時間の効果も含まれるため)、② 他の Al 系合金で λ と σ の関係を調べる(この相関がユニバーサルかどうか)、を行い、Al 系準結晶における陽電子消滅法を用いた結合性評価方法を確立することである。①に関しては、通常溶解・凝固及び焼鈍による試料作製プロセスでは、その過程で試料にクラックや組織がポーラスになる合金系があり、熱電物性に大きな影響を及ぼす。従って、これまで大きく問題にされてこなかった組織の影響を極力除去することが、正確

な物性を得るためには欠かすことができないと考えられ、放電プラズマ焼結(SPS)法により、焼結体の作製及び評価を行うこととした[5]。②に関しては、Al-Pd-TM(TM:遷移金属)準結晶をはじめとして、比較的 σ の大きいことで知られる Al-Cu-Fe 準結晶[6]を始め、Al-Cu-Fe-Si, Al-Cu-Ru-Si 近似結晶等の様々な単相試料を作製し、熱電物性を評価するとともに、陽電子消滅法を用いたナノ空孔評価及びナノ空孔内の価電子数密度と電気伝導率との相関を検討する。

試料作製方法は、高純度の構成単体元素を秤量した後に、Ar 雰囲気下アーク溶解により母合金を得る。その後、母合金をタンタル箔に包み石英管に真空封入し、所定の温度・時間で熱処理を施すことで、試料の単相化を行う。試料にクラックが多く入る合金系では SPS 法による焼結体試料の作製を試みる。単相性の評価は粉末 X 線回折測定により行う。得られた試料の熱電物性測定として、①電気伝導率は直流四端子法、②Seebeck 係数は定常温度差法から、③熱伝導率はレーザーフラッシュ法により比熱・熱拡散率を測定し、定容積膨張法により求めた密度から算出する。陽電子消滅寿命測定は、通常の γ - γ 計測法により行う。試料の間にカプトン膜で包んだ線源 ^{22}Na をはさみ、 BaF_2 をシンチレーターとした光電子増倍管を用いて γ 線の計測を行い、Fast-Fast coincidence system を用いて陽電子寿命スペクトルを得る。

陽電子消滅法を用いた Al 系準結晶・近似結晶におけるナノ空孔評価方法としては、申請者らによって、近年大きな進展を遂げた。これまで、準結晶・近似結晶は非常に構造が複雑であり、理論的に(空孔のない)バルク陽電子寿命及び単空孔寿命は求められておらず、得られた陽電子寿命の絶対値の違いを議論することが困難であった。そこで、多くの純金属・金属間化合物・半導体におけるバルク陽電子寿命(図 3)と単空孔寿命(図 4)を平均価電子濃度に対して整理することにより、明確に陽電子寿命の実験値を議論できるようになった[7]。Al 正 20 面体クラスターの中心にナノ空孔のない 1/0-Al₁₂Re 近似結晶は純金属 Al の近くに位置しているが(図 4)、Al 正 20 面体クラスターのナノ空孔のある 1/1-AlReSi 近似結晶等の合金系では、純金属・金属間化合物の単空孔寿命の描くカーブ付近に位置している(図 4)。このような陽電子寿命-平均価電子濃度プロットにより、周期・非周期系に依らず、空孔の有無・サイズを明らかにすることができる。しかし、金属・金属間化合物・半導体のバルク・単空孔陽電子寿命は平均価電子濃度に対して良い依存性を示しているが、準結晶・近似結晶の陽電子寿命は完全には平均価電子濃度では整理できていない。これは、ナノ空孔内の価電子数密度が異

なっていることを示しており、クラスター内の結合性に変化が生じていることを示唆している。

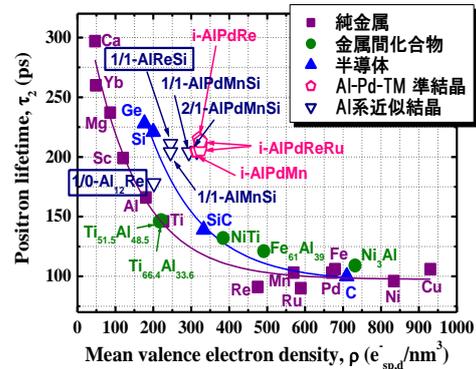


図 3 バルク陽電子寿命の平均価電子濃度依存性[7]

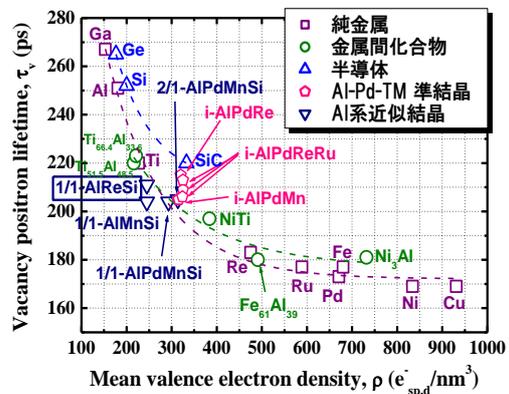


図 4 単空孔陽電子寿命の平均価電子濃度依存性[7]

4. 研究成果

陽電子寿命 τ は陽電子消滅率 λ の逆数で定義され、 λ は陽電子が捕獲されたナノ空孔内の価電子数密度 ρ に比例する。この ρ と対応するのが σ であり、 λ と σ は ρ を共通のパラメータとしている。そこで、 λ と σ の相関を多くの Al 系準結晶・近似結晶で検討したところ、両者の間に相関を見出した。このような明確な相関は純金属等では見られず、正 20 面体クラスターの中心がナノ空孔である場合の Al 系準結晶・近似結晶でのみ見られている。 λ が大きく σ が大きい側に金属 Al、 λ が小さく σ が小さい側に半導体 Si が位置しており、陽電子消滅率の小さいほど、共有結合性が增大すると考えると、例えば、AlReSi 近似結晶の方が AlMnSi 近似結晶より共有結合性が強いと考えられ、MEM/Rietveld 解析による電子密度分布解析の結果[2]と定性的に一致する。従って、このような σ - λ プロットに

より、準結晶における結合性評価が可能になると期待される。

また、Al系準結晶の関連物質であると考えられていた Al_2Ru 二元系結晶に着目し、新たにAlをGaで置き換えた Ga_2Ru の熱電物性の評価を行った。その結果、熱電性能指数 ZT が773 Kで0.50と金属間化合物としては高い値を示すことを明らかにした。今後、これらの金属間化合物に対しても陽電子消滅測定を行う予定である。

[References]

- [1] 例えば、K. Hiraga *et al.*, Philo. Mag. A **78**, 1051 (1998), C. P. Gómez *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 024203 (2003)
- [2] 例えば、K. Kirihara *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 014205 (2003),
- [3] 例えば、T. Takeuchi *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 144202 (2004),
- [4] K. Kirihara *et al.*, Phys. Rev. Lett **85**, 3468 (2000),
- [5] Y. Takagiwa *et al.*, Z. Kristallogr. **224**, 79 (2009)
- [6] A. Bilušić *et al.*, Mat. Sci. Eng. **294-296**, 711 (2000)
- [7] Y. Takagiwa *et al.*, Philo. Mag. **88**, 1929 (2008)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Y. Takagiwa, J. T. Okada, and K. Kimura, Thermoelectric properties of narrow-gap intermetallic compound Ga_2Ru : effect of Re substitution for Ru atoms, Journal of Electronic Materials, 査読有, vol. 40, 2011, 1067-1072
- ② Y. Takagiwa, J. T. Okada, and K. Kimura, Composition dependence of thermoelectric properties of binary narrow-gap Ga_2Ru compound, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, vol. 507, 2010, 364-369
- ③ Y. Takagiwa, T. Kamimura, J. T. Okada, and K. Kimura, Thermoelectric properties of icosahedral Al-Pd-(Mn or Re) quasicrystals: improvement of the ZT value by Ga substitution for Al atoms, Journal of Electronic Materials, 査読有, vol. 39, 2010, 1885-1889
- ④ Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J. T. Okada, and K. Kimura, Thermoelectric properties of binary semiconducting intermetallic compounds Al_2Ru and Ga_2Ru synthesized by spark plasma sintering process, Materials Transactions, 査読有, vol. 51, 2010, 988-993

[学会発表] (計 14 件)

- ① 高際良樹, 北原功一, 木村薫, 鈴木寛之, 金沢育三, 陽電子をプローブとしたAl系準結晶・近似結晶における空孔型格子欠陥の研究, 2011年日本物理学会年次大会 (新潟大学), 2011年3月27日
- ② 北原功一, 高際良樹, 木村薫, Al-Cu-Ru三元系準結晶及び近似結晶の熱電特性, 2011年日本物理学会年次大会 (新潟大学), 2011年3月27日
- ③ 斎藤誠, 鈴木寛之, 金沢育三, 高際良樹, 木村薫, $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_9$ 準結晶の作製と熱電特性, 2011年日本物理学会年次大会 (新潟大学), 2011年3月27日
- ④ 山田浩平, 鈴木寛之, 金沢育三, 高際良樹, 木村薫, AlReSi 近似結晶の構造欠陥のSPSによる組織改善と陽電子消滅法による評価, 2011年日本物理学会年次大会 (新潟大学), 2011年3月26日
- ⑤ Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, J. T. Okada, and K. Kimura, Thermoelectric Properties of Narrow-Gap Intermetallic Al_2Ru and Ga_2Ru Compounds, MRS-J シンポジウム (横浜波止場会館), 2010年12月22日
- ⑥ 高際良樹, 深道蒼之, 岡田純平, 木村薫, 狭ギャップ半導体化合物 Ga_2Ru の熱電特性: 組成依存性及びホールドープ効果, 第7回日本熱電学会学術講演会 (東京大学), 2010年8月20日
- ⑦ 松林佑華, 高際良樹, 木村薫, Ga_2Ru 及び In_3Ru の熱電特性, 第7回日本熱電学会学術講演会 (東京大学), 2010年8月19, 20日
- ⑧ K. Kimura, H. Hyodo, Y. Takagiwa, K. Kirihara, K. Soga, K. Kato, and M. Takata, Self-Compensation and Bonding Conversion in B-based and Al based-Icosahedral Clusters Solids, 11th International Conference on Quasicrystals (北海道大学), 2010年6月17日
- ⑨ Y. Takagiwa, K. Kimura, and I. Kanazawa, Possibility of Evaluation of Bonding Nature of Al-based Icosahedral Quasicrystals using Positron Annihilation Rates, 11th International Conference on Quasicrystals (北海道大学), 2010年6月15日
- ⑩ H. Suzuki, M. Saito, H. Kitahata, Y. Matsushita, I. Kanazawa, T. Ohdaira, N. Oshima, R. Suzuki, Y. Takagiwa, and K. Kimura, Structural Vacancies in 1/1-AlReSi Approximant Crystals Probed by Positron Annihilation Methods, 11th International Conference on Quasicrystals (北海道大学), 2010年6月15日
- ⑪ Y. Takagiwa, J. T. Okada, and K. Kimura, Thermoelectric properties of narrow-gap intermetallic compound Ga_2Ru : effect of Re substitution for Ru atoms, International Conference on Thermoelectrics 2010 (上海), 2010年6月1日

⑫ 高際良樹, 松林佑華, 岡田純平, 木村薫, 放電プラズマ焼結法を用いた狭ギャップ金属間化合物の作製と熱電物性, 2010年日本金属学会春期大会 (筑波大学), 2010年3月30日

⑬ 筒井正機, 鹿川和哉, 鈴木寛之, 金沢育三, 高際良樹, 木村薫, Al-Pd-Mn 準結晶のPdのNi置換における熱電性能, 2010年日本物理学会年次大会 (岡山大学), 2010年3月21日

⑭ 高際良樹, アルミ系準結晶及び派生結晶の熱電物性, 化合物新磁性材料研究会 (東京大学物性研究所), 2010年2月24日

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高際 良樹 (TAKAGIWA TOSHIKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：90549594

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：