

# Al-Pd-Mn-Si 近似結晶の結合性に関する研究

(課題番号: 2006B1961 利用ビームライン: BL02B2)

高際 良樹<sup>1</sup>, 細井 慎<sup>2</sup>, 岡田 純平<sup>3</sup>, 加藤 健一<sup>4</sup>, 木村 薫<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 博士課程 2 年 日本学術振興会特別研究員 DC

<sup>2</sup> 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 博士課程 3 年

<sup>3</sup> 東京大学大学院 新領域創成科学研究科

<sup>4</sup> JASRI/CREST

## 1. 背景

準結晶は、結晶の並進対称性とは相容れない 5 回回転対称性を有している局所的構造をとっており、巨大な単位胞を持つということから、結晶とアモルファスの中間的な性質を持っていると考えられる。近似結晶は、準結晶が生成する組成の近傍に現れる結晶相である。準結晶の安定化の機構として、Hume-Rothery 機構が挙げられ、Fermi 準位付近に深い擬ギャップが存在することにより、①多くの安定準結晶・近似結晶の電気抵抗の温度依存性は非金属的であり、また ②合金系や組成の変化により drastic に変化する、などの特徴的な物性が観測される。しかし、様々な電気物性の報告がある中で、これら物性の完全な理解には達していない状況である。

近年、III 族正 20 面体クラスター固体である Al 系近似結晶において、我々のグループでは、第 1 層 Al 正 20 面体クラスターの中心原子の有無により、金属結合-共有結合の結合転換を起こすことを MEM/Rietveld 解析により実験的に直接観察することに成功した[1]。Al 正 20 面体クラスターの中心に Re が配列している 1/0-Al<sub>12</sub>Re 近似結晶では、Al 正 20 面体クラスターの結合性は金属結合的であり、Al 正 20 面体クラスターの中心が空孔である 1/1-AlMnSi, 1/1-AlReSi 近似結晶では、Al 正 20 面体クラスターの結合性は共有結合的に結び付き安定化している。さらに、1/1-AlReSi 近似結晶の方が、1/1-AlMnSi 近似結晶よりもクラスター内結合が強く、Mn(3d)-Re(5d)置換により共有結合性が強まることも明らかになっている[2]。これら近似結晶の電気物性は、クラスターの結合性に対応して、1/0-Al<sub>12</sub>Re 近似結晶では金属的な温度依存性であるのに対し、1/1-AlMnSi, 1/1-AlReSi 近似結晶では非金属的な温度依存性を示し、電気抵抗の絶対値の違いもクラスターの結合性の強弱で議論を行うことができる[2]。クラスター中心のナノ空孔に関しては、陽電子消滅測定からも、単一原子空孔が 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup> 程度の高濃度で存在することが確かめられている[3,4]。近似結晶において、クラスターの結合性を評価することは、準結晶・近似結晶の物性理解に大きく寄与するものと思われる。

準結晶・近似結晶の材料としての応用を考えた場合に、①Fermi レベルでの状態密度の傾きが急峻であることから、ゼーベック係数が半導体的な大きな値をとること、②金属的な高い電気伝導率、③アモルファス固体的な低い熱伝導率、等の特徴を生かす材料として、熱電変換材料への可能性が検討されている。熱電変換は、熱を電気に直接変換する発電方法であり、廃熱を有効に利用

するというもので、今後実用が期待される技術である。準結晶の熱電変換材料としての可能性に関して、Al系準結晶はMaciá[5]、桐原[6]や永田[7]らによって、Al系近似結晶の熱電変換材料の可能性に関しては、竹内[8]らにより研究報告がなされている。本研究室では最近、「クラスター内の結合性を強め、クラスター間の結合性を弱める(Weakly Bonded Rigid Heavy Clusters)」[9]という材料設計指針の下で、準結晶Al-Pd-ReのReをFe原子で置換することにより、実際に熱電性能指数(ZT)が最大で2.6倍に上昇することを報告した[10]。この結果は、クラスターベースの指針が、この系の熱電性能指数を向上させるための有効な設計指針であることを実験的に示したものである。

このように、熱電変換材料への応用を視野に入れた場合、熱電物性の制御を行い、性能の高い材料探索を行うためには、材料物質を構成するクラスターに着目し、クラスターの結合性を正確に評価することが重要である。本研究では、代表的な安定準結晶である、Al-Pd-Mn正20面体準結晶の近似結晶であるAlPdMnSi近似結晶について着目した。具体的には、近似度の低い1/1-Al<sub>67</sub>Pd<sub>11</sub>Mn<sub>14</sub>Si<sub>8</sub>近似結晶及び準結晶により近い構造秩序を有する2/1-Al<sub>70</sub>Pd<sub>23</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>1</sub>近似結晶の電子密度解析を行い、クラスターの結合性を評価し、電気物性との対応を系統的に考察する。

## 2. 実験・解析方法

1/1-及び2/1-AlPdMnSi近似結晶は、それぞれAl<sub>67</sub>Pd<sub>11</sub>Mn<sub>14</sub>Si<sub>8</sub>及びAl<sub>70</sub>Pd<sub>23</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>1</sub>の組成比で秤量し、Ar雰囲気下アーク溶解により母合金を得た。その後、石英管に真空封入し、760°C18時間熱処理を行い、水焼入れを行った。電気物性の比較の為にAl-Pd-Mn準結晶も同様の方法で作製し、760°C24時間熱処理を行った。実験室系でのXRD測定で単相性の確認を行い、試料の評価としては、電気物性測定及びナノ空孔・空孔クラスターの検出に有効な陽電子消滅寿命測定を行った。

粒径が数ミクロンに調整された試料を、内径0.2mmのリンデマンガラスのキャピラリーに充填し、BL02B2の大型デバイセラーカメラで波長0.8Åに設定し、通常測定を行った。電子密度分布を求め、クラスターの結合性を可視化するために必要なMEM/Rietveld解析を行うのに十分なデータを取得できたと考えられる。Rietveld解析は、sp4と呼ばれるプログラムを用いた。

## 3. 結果及び考察

(1/1, 2/1-)AlPdMnSi近似結晶及びi-Al-Pd-Mn準結晶の電気物性測定の結果を図1に示す。なお、測定温度範囲は熱電変換材料への応用を考え、373 Kから973 Kの高温領域で測定を行った。

電気抵抗測定の結果、近似度が1/1-AlPdMnSi近似結晶は、373 Kで~950 (μΩcm)であり、近似度が上がり2/1-AlPdMnSi近似結晶になると、373 Kで~2200 (μΩcm)まで上昇し、i-Al-Pd-Mn準結晶の~2100 (μΩcm)に非常に近い電気抵抗値を示す。温度依存性も2/1-AlPdMnSi近似結晶では、i-Al-Pd-Mn準結晶と殆ど一致している。一方、ゼーベック係数は、1/1-AlPdMnSi近似結晶は、373 Kで~6 (μV/K)と純金属並みに小さい値であるが、2/1-AlPdMnSi近似結晶になると、373 Kで~31 (μV/K)まで上昇し、i-Al-Pd-Mn準結晶の~84 (μV/K)の値には近づくと、準結晶の方がより高い値を示す。ゼーベック係数の温度依存性は近似度が上がると準結晶に近づき、また、ピークも高温側にシフトする。

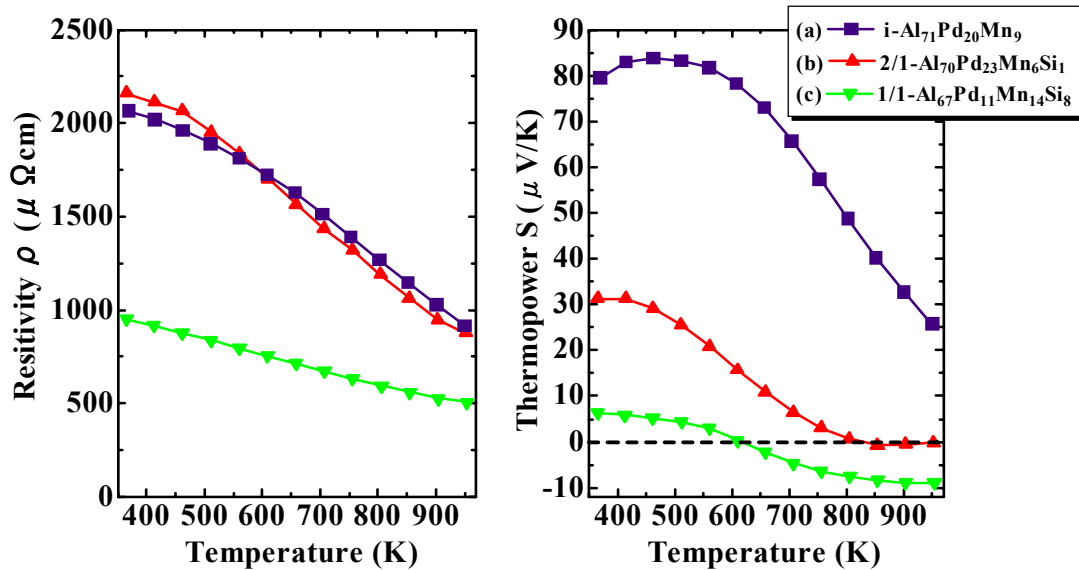


図 1 (1/1, 2/1)-AlPdMnSi 近似結晶及び i-Al-Pd-Mn 準結晶の電気物性 (a)  $i\text{-Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$  準結晶 (b)  $2/1\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_6\text{Si}_1$  近似結晶 (c)  $1/1\text{-Al}_{67}\text{Pd}_{11}\text{Mn}_{14}\text{Si}_8$  近似結晶

従って、出力因子(Power Factor:  $S^2\sigma$ )は準結晶の方が、圧倒的に大きな値を示し、熱電変換材料としての応用を考えた場合には準結晶の方が有力であると考えられる。以上の結果から、1/1-及び2/1-AlPdMnSi 近似結晶の電子密度分布を得て、クラスターの結合性を評価することは、準結晶の物性理解につながり、性能向上の指針を立てる上で必要であると考えられる。

ナノ空洞の検出を行う為に、通常の  $\gamma$ - $\gamma$  陽電子消滅寿命測定を行った。陽電子寿命測定の結果を表 1 に示す。なお、測定温度は室温である。

表 1 (1/1, 2/1)-AlPdMnSi 近似結晶及び i-Al-Pd-Mn 準結晶の陽電子消滅測定結果 [4]

試料	陽電子寿命 $\tau_1$ (psec)	defect-free 陽電子寿命 $\tau_f$ (psec)	$\tau_1/\tau_f$
(a) $1/1\text{-Al}_{67}\text{Pd}_{11}\text{Mn}_{14}\text{Si}_8$	$204 \pm 2$	150	1.36
(b) $2/1\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_6\text{Si}_1$	$205 \pm 2$	148	1.39
(c) $i\text{-Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$	$205 \pm 2$	148	1.39
(d) $1/0\text{-Al}_{12}\text{Re}$	$178 \pm 4$	160	1.11

陽電子寿命測定の結果、全ての試料で単一の寿命  $\tau_1$  が得られたことから、空洞のないバルク状態か空洞飽和状態(空洞濃度が  $10^{-3}\sim 10^{-4}$ )にある。 $1/0\text{-Al}_{12}\text{Re}$  近似結晶は空洞のない構造であることが明らかにされており[1,2]、また、バルク陽電子寿命  $\tau_f$ に近いことから、 $1/0\text{-Al}_{12}\text{Re}$  近似結晶の陽電子寿命 178 (psec)は、実験的に得られたバルク陽電子寿命であると解釈できる。なお、空洞のないバルク陽電子寿命の見積もりは、単体のバルク陽電子寿命を用いて組成比からの加重平均により求めた。この見積もりは、金属間化合物では良い一致を示す[4]。一方、(1/1, 2/1)-AlPdMnSi 近似結晶及び i-Al-Pd-Mn 準結晶は、空洞飽和状態にあり、陽電子寿命の値は誤差の範囲内で一致して

いる。また、陽電子寿命の値から空孔サイズは単空孔であると判断される。1/1-AlPdMnSi 近似結晶の構造モデル[11]では、正 20 面体クラスターの中心が空孔ではなく、陽電子消滅測定結果と一致しない。しかし最近、竹内ら[12]によって、クラスター間をつなぐグルーサイトに欠損があることが報告されており、陽電子消滅寿命測定から、1/1-AlPdMnSi 近似結晶においてもグルーサイトの欠損の可能性があることが示唆された。欠損の有無を Rietveld 解析で明らかにする必要があると考えられ、また、欠損がある場合にどのような電子密度分布を示すのかが興味深い。

MEM 解析に必要な構造因子等の情報を得るために、既に報告されている構造モデル[11,13]を初期構造として採用し、Rietveld 解析を行い、格子定数・各原子の占有率・座標などのパラメタ精密化を行った結果を図 2 及び図 3 に示す。1/1-AlPdMnSi 近似結晶では、 $R_{wp}=5.55\%$ 、 $RI=4.87\%$  の R 値が得られ、2/1-AlPdMnSi 近似結晶では、 $R_{wp}=6.97\%$ 、 $RI=7.16\%$  の R 値が得られた。

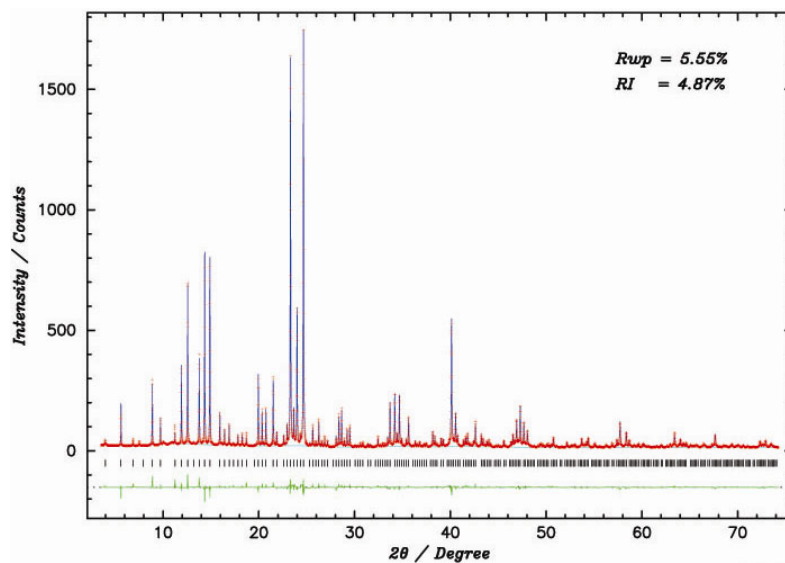


図 2 1/1-Al<sub>67</sub>Pd<sub>11</sub>Mn<sub>14</sub>Si<sub>8</sub> 近似結晶の Rietveld 解析結果

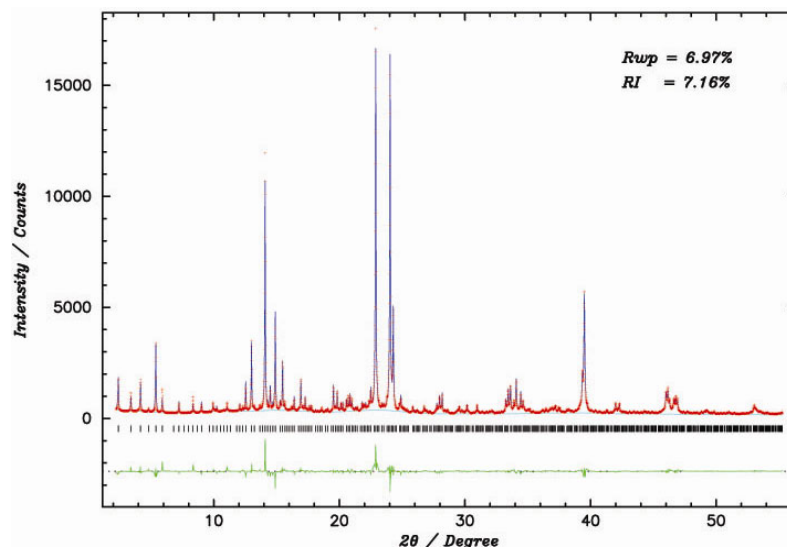


図 3 2/1-Al<sub>70</sub>Pd<sub>23</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>1</sub> 近似結晶の Rietveld 解析結果

2/1-AIPdMnSi 近似結晶に関しては R 値がやや大きい値をとるため、MEM によるモデル修正を含め検討を行う。現在、解析が進行中であり、電子密度分布からクラスターの結合性の評価を行い、準結晶と近似結晶の近似度と結合性の系統的な変化を議論する。また、準結晶の電気物性の特異性がクラスター構造や結合性に起因するのか、周期長に起因するのか(1/1-及び 2/1-の近似度の違いから類推できる)を考察する予定である。

#### 4. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省・科研費(特別研究員奨励費 18・01593)の助成を受けて行われたものである。

#### 5. 参考文献

- [1] K. Kirihara, T. Nakata, M. Takata, Y. Kubota, E. Nishibori, K. Kimura, and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3468 (2000)
- [2] K. Kirihara, T. Nagata, K. Kimura, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Phys. Rev. B* **68**, 014205 (2003)
- [3] I. Kanazawa, C. Nakayama, J. Takahashi, T. Ohata, T. Iwashita, and T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **49**, 3573 (1994)
- [4] Y. Takagiwa, J.T. Okada, K. Kimura, H. Kitahata, Y. Matsushita, and I. Kanazawa, to be submitted to *Philos. Mag.* (2007)
- [5] E. Maciá, *Phys. Rev. B* **64**, 094296 (2001)
- [6] K. Kirihara and K. Kimura, *J. Appl. Phys.* **92**, 979 (2002)
- [7] T. Nagata, K. Kirihara, and K. Kimura, *J. Appl. Phys.* **94**, 6560 (2003)
- [8] T. Takeuchi, T. Otagiri, H. Sakagami, T. Kondo, U. Mizutani, and H. Sato, *Phys. Rev. B* **70**, 144202 (2004)
- [9] K. Kimura, J.T. Okada, H. Kim, T. Hamamatsu, T. Nagata, and K. Kirihara, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **886**, F06-10 (2006)
- [10] J.T. Okada, T. Hamamatsu, S. Hosoi, T. Nagata, K. Kimura, and K. Kirihara, *J. Appl. Phys.* **101**, 103702 (2007)
- [11] K. Sugiyama, N. Kaji, K. Hiraga, and T. Ishimasa, *Z. Kristallogr.* **213**, 168 (1998)
- [12] T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi, and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **74**, 054206 (2006)
- [13] K. Sugiyama, N. Kaji, K. Hiraga, and T. Ishimasa, *Z. Kristallogr.* **213**, 90 (1998)