

Ru 置換による Al-Re-Si 近似結晶の結合の変化

木村 薫^{a,c}, 桐原 和大^b, 永田 智啓^c, 金 弘基^a, 加藤 健一^d, 高田 昌樹^e, 西堀 英治^e, 坂田 誠^e

^a 東京大学・大学院新領域創成科学研究科, ^b 産業技術総合研究所, ^c 東京大学・大学院工学系研究科, ^d 高輝度光科学研究センター, ^e 名古屋大学・大学院工学系研究科

背景 : Al 系準結晶はナノスケールの正 20 面体クラスターを基本構造とする物質群で、これらのナノクラスター固体は、フェルミ準位近傍における擬ギャップの形成や、電子局在効果に起因して金属と半導体の中間的電気物性を示す。近年、準結晶はフェルミ準位付近で状態密度が急激に変化するため大きなゼーベック係数を持ち、熱電変換材料への応用の可能性が指摘された。熱電変換発電は少ないエネルギーロスやメンテナンスフリーと言った利点を持ち、環境問題やエネルギー問題を解決する発電方法として注目されている。最近われわれは、準結晶の中で最も半導体的な電気物性を示す AlPdRe 準結晶合金において Re を Ru で置換した試料の熱電特性を評価し、Ru 置換により、熱電性能の向上や電気物性が顕著に変化することを見出した。この電気物性の振る舞いは、Ru 置換に伴い正 20 面体クラスターやその周囲の結合性が変化したことによると考えている。準結晶の電気物性を解明する上で、構造や結合性を調べる研究は重要であるが、準結晶は原子構造に周期性がないため、それ自身の構造解析は困難である。しかし、準結晶の構造単位とされる、ナノスケールの正 20 面体クラスターが周期配列した、近似結晶と呼ばれる物質が、準結晶組成近傍に存在する。これまでに、我々のグループでは、 α -AlMnSi 近似結晶、 α -AlReSi 近似結晶、Al₁₂Re 近似結晶について、放射光 X 線粉末回折データから、MEM/Rietveld 法 (MEM:

Maximum Entropy Method) を用いた電子密度分布解析¹⁾により結合性の評価を行ってきた^{2),3)}。MEM は、特定のモデルを用いることなく、X 線回折データを頼りに電子密度分布を推論する手法で、原子間の比較的低いレベルの電子密度も詳細に知ることができるため、結合性の評価には最適である。この解析によりナノクラスターにおける Al と Al 間や Al と遷移金属 (Mn、Re) 間の明確な共有結合が確認された (図 1)。本研究では、 α -AlReSi 近似結晶及び、Re を Ru により様々な量で置換した AlReRuSi 近似結晶について、MEM/Rietveld 法を用いた電子密度分布解析を行い、正 20 面体クラスター及びその周囲の構造や結合性を評価することにより、 α -AlReSi 中の正 20 面体クラスター (Mackay クラスタ) の結合への Ru 置換の影響を調べ、準結晶の電気物性への Ru 置換効果の起源を解明することを目的とする。この評価により高効

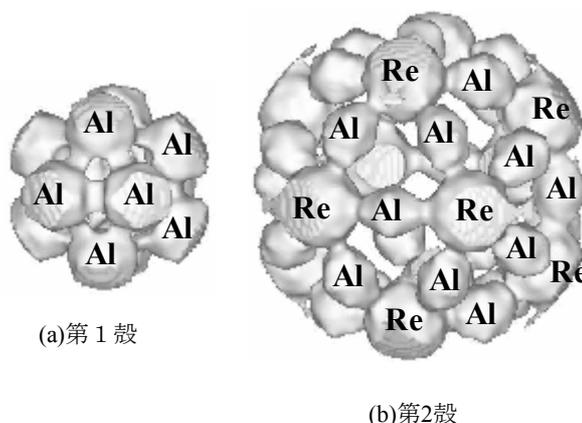


図 1 AlReSi 近似結晶中の Mackay クラスタの $0.35e/\text{\AA}^3$ での等電子密度面

率の熱電変換材料の開発において重要な知見が得られると考えられる。

実験: 実験は BL02B2 の粉末回折測定装置を用いて行った。測定試料の組成は $\text{Al}_{73.6}(\text{Re}_{1-x}\text{Ru}_x)_{17.4}\text{Si}_9$ ($X=0, 0.2, 0.4, 0.6$) で、粒径を数ミクロンに調製し、内径 0.2mm のキャピラリーに装填して、吸収の効果を十分無視できる波長 0.565Å で測定した。実験装置のレイアウトを図 2 に示す。

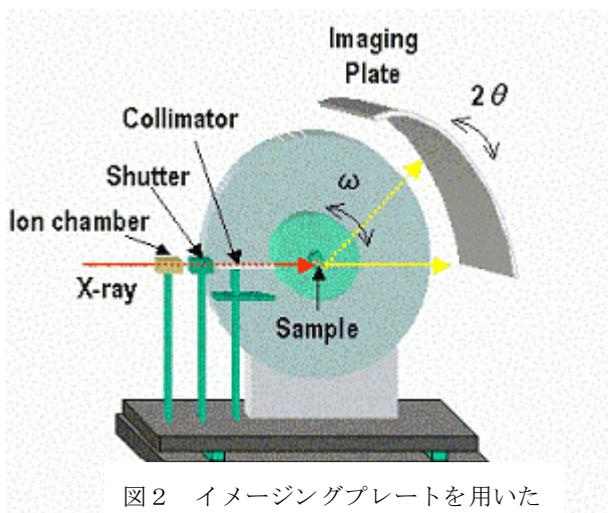


図 2 イメージングプレートを用いた放射光粉末回折実験のレイアウト

MEM 解析により精度の良い電子密度分布を求めるためには、分解能が高く、かつ統計性の高いデータの測定が不可欠である。本実験では図 2 のように、検出器にイメージング・プレートを用いることで、多数の反射の回折パターンについて半値幅の狭いブラッグ反射を正確に読み取り、統計性の十分に高いデータを測定することが可能である。

結果: 図 3 に $\text{Al}_{73.6}(\text{Re}_{1-x}\text{Ru}_x)_{17.4}\text{Si}_9$ ($X=0, 0.2, 0.4, 0.6$) の X 線回折測定結果を示す。これまでに行ってきた測定結果とほぼ同等の非常に高い統計精度のデータを得ることができた。また、Ru 置換量の変化に伴い、回折ピークのシフトや相対強度の変化が見られた。現在、Rietveld 法を用いてこれらの近似結晶の構造を解析している段階であり、十分に構造精密化が進んだところで MEM による電子密度分布解析を行

い、ナノクラスター及びその周囲の結合性の評

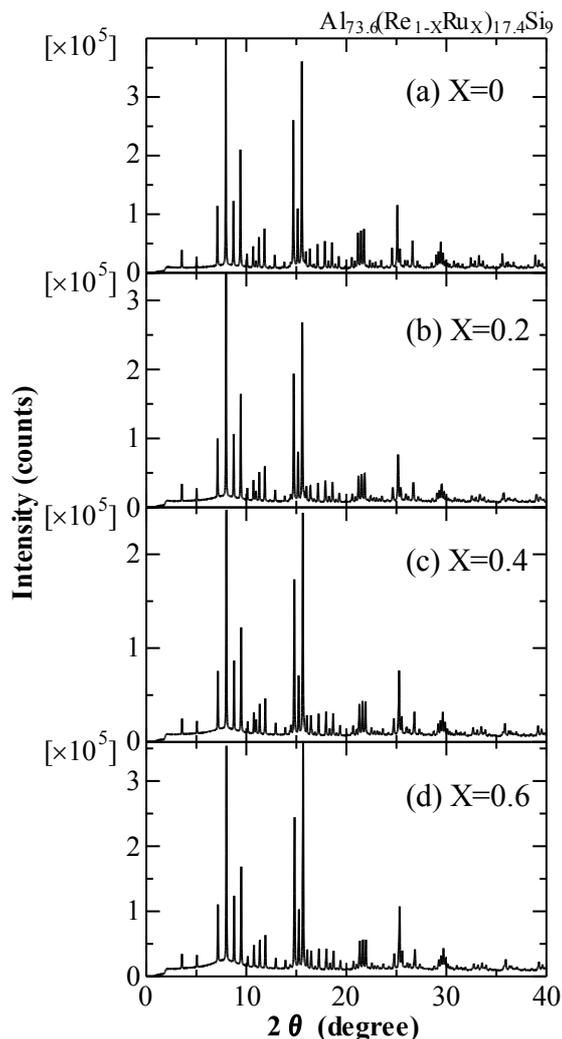


図 3 $\text{Al}_{73.6}(\text{Re}_{1-x}\text{Ru}_x)_{17.4}\text{Si}_9$ ($X=0, 0.2, 0.4, 0.6$) の粉末 X 線回折パターン

価を試みる予定である。

参考文献

- 1) M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.* **216**, (2001) 71.
- 2) K. Kirihara and K. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **85**, (2000) 3468.
- 3) K. Kirihara, T. Nagata, K. Kimura, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Phys. Rev. B* (2003) in press

