

AI系正20面標準結晶・近似結晶  
における結合性、組織形成と  
露電特性評価

梶原和夫



博士学位論文

Al系正20面体準結晶・近似結晶  
における結合性、組織形成と  
熱電特性評価

東京大学大学院 工学系研究科

桐原 和大

## 目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 本研究の目的と本論文の構成	3
1.3 正20面体相及びその近似結晶相の原子構造	4
1.3.1 高次元法による準周期構造と準格子の記述	4
1.3.2 高次元法による近似結晶構造の記述	9
1.3.3 Al系正20面体相及び近似結晶相の原子構造	12
1.4 正20面体相及びその近似結晶相の安定性	13
1.5 正20面体相及びその近似結晶相の電子構造	15
1.6 正20面体相及びその近似結晶相の電気物性	18
1.6.1 非金属的な電気物性とその起源	18
1.6.2 近似結晶相に対する研究の重要性	21
1.7 準結晶の特異な電気物性を利用した新材料の可能性	23
第2章 Al系正20面体相及びその近似結晶の試料作製	24
2.1 緒言	24
2.2 試料作製のプロセス	25
2.3 試料の評価方法	28
2.4 試料作製結果	29
2.4.1 AlPdRe系合金	29
2.4.2 AlCuRu系合金	40
2.4.3 Al <sub>12</sub> Re立方晶及びAlMnSi立方晶近似結晶	46
2.5 電気抵抗率とその温度依存性の評価	48
2.5.1 実験方法	48
2.5.2 AlPdRe系合金	50
2.5.3 AlCuRu系合金	50
2.5.4 近似結晶相	53
2.6 緒言	55
第3章 Al系近似結晶相に対する電子密度分布解析による結合性の評価	56
3.1 緒言	56
3.2 最大エントロピー法を用いた電子密度分布解析	58
3.3 粉末X線回折パターンの測定	61
3.4 Rietveld解析による結晶構造因子の抽出	64
3.5 $\alpha$ -AlMnSi及びAl <sub>12</sub> Reの電子密度分布	72

3.6 擬ギャップと非金属的電気物性の起源—近似結晶からのアプローチ	83
3.7 結言	86
<b>第4章 AlPdRe 系正20面体相の原子充填による結合性の評価</b>	<b>88</b>
4.1 緒言	88
4.2 実験方法	90
4.3 遷移金属濃度の変化に対する原子充填の変化	92
4.4 結言	97
<b>第5章 Al 系正20面体相の組織形成</b>	<b>99</b>
5.1 緒言	99
5.2 様々な組成の組織と空洞率の評価	99
5.3 正20面体相生成時における組織変化	105
5.4 結言	110
<b>第6章 AlPdRe 系及び AlCuRu 系正20面体相の熱電特性</b>	<b>112</b>
6.1 緒言	112
6.2 実験方法	114
6.3 熱電特性の評価結果	118
6.3.1 電気伝導率及び Seebeck 係数	118
6.3.2 熱伝導率	124
6.3.3 熱電性能指数	127
6.4 結言	129
<b>第7章 総括</b>	<b>131</b>
7.1 Al 系近似結晶相の結合性	131
7.2 Al 系正20面体相の原子充填	132
7.3 Al 系正20面体相の組織形成	133
7.4 Al 系正20面体相の熱電特性	133
参考文献	135
謝辞	140

## 図の目次

図 1.1 AlCuFe 系正20面体相の高分解能透過電子顕微鏡(HTEM)像と回折パターン	2
図 1.2 Mackay 正20面体クラスターと菱形30面体クラスター	2
図 1.3 原点から正20面体の頂点を向く6本の基本ベクトル	5
図 1.4 高次元法によって1次元準結晶を2次元格子から射影する様子	6
図 1.5 3次元ペンローズタイリングを6次元結晶格子から射影する場合の Atomic Surface (菱形30面体)	8
図 1.6 3次元ペンローズタイリングの基本単位である、2つの菱面体 prolate と oblate	8
図 1.7 帯の傾き $\tau$ を有理数で近似して2次元格子を射影した場合の1次元近似結晶の生成	9
図 1.8 RT 型準結晶と、MI 型準結晶の擬 Brillouin ゾーン	14
図 1.9 Fujiwara の計算した $\alpha$ -AlMnSi 相の電子状態密度	16
図 1.10 正20面体相の高分解能光電子スペクトル	17
図 2.1 液体急冷単ロール装置の概略図	27
図 2.2 作製した AlPdRe 試料の全仕込み組成	30
図 2.3 Pd20 at% 固定で Re 低濃度の試料の粉末 X 線回折パターン (850°Cアニール)	31
図 2.4 Pd20 at% 固定で Re 高濃度の試料の粉末 X 線回折パターン (850°Cアニール)	32
図 2.5 Pd、Re 濃度ともに高濃度の試料の粉末 X 線回折パターン (850°Cアニール)	33
図 2.6 Al <sub>11.5</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>6.8</sub> の試料の FE-SEM 像と、EDX による元素分布 (850°Cアニール)	34
図 2.7 Pd20 at% 固定で Re 濃度変えた場合の試料の粉末 X 線回折パターン (950°Cアニール)	36
図 2.8 Al <sub>11.5</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>6.8</sub> の試料の FE-SEM 像と、EDX による元素分布 (950°Cアニール)	37
図 2.9 Al <sub>11</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>9</sub> の試料の FE-SEM 像と、EDX による元素分布 (950°Cアニール)	38
図 2.10 Al <sub>71</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>9</sub> の試料の FE-SEM 像(2) (950°Cアニール)	39
図 2.11 アーク溶解後の母合金を再溶解して作製した AlCuRu3 元合金の組成図	41
図 2.12 AlCuRu 正20面体相の粉末 X 線回折パターン (800°C70 時間アニール)	42
図 2.13 AlCuRu 正20面体相の粉末 X 線回折パターン (900°C48 時間アニール)	43
図 2.14 900°C48 時間熱処理した AlCuRu 合金の組織	44
図 2.15 AlCuRu 正20面体相近似結晶の粉末 X 線回折パターン	45
図 2.16 Al <sub>12</sub> Re 立方晶及び $\alpha$ -AlMnSi 立方晶近似結晶の粉末 X 線回折パターン	47
図 2.17 クライオスタットを用いた低温電気物性測定装置	49
図 2.18 van der Pauw 法を用いる試料への電極の接続	49
図 2.19 AlPdRe 正20面体相の電気抵抗率の温度変化	51
図 2.20 AlCuRu 正20面体相の電気抵抗率の温度変化	52
図 2.21 作製した近似結晶相の電気抵抗率の温度変化	54
図中に記した室温の値で規格化している	54
図 3.1 分子軌道計算における、13 原子正20面体の付加原子の位置 [80] <sub>0</sub> vortex, edge center,	

face center.....	57
図 3.2 $\alpha$ -AlMnSi 立方晶の構成要素である、Mackay 正 20 面体 (再掲).....	57
図 3.3 KEK PF のビームライン BL-4B2 にある多連装粉末回折計[90].....	62
図 3.4 $Al_{12}Re$ 立方晶及び $\alpha$ -AlMnSi 立方晶近似結晶の放射光を用いた 粉末 X 線回折パターン.....	63
図 3.5 $Al_{12}Re$ 立方晶の Rietveld 解析結果 (回折パターン).....	67
図 3.6 $Al_{12}Re$ 立方晶の構造 (Rietveld 解析結果).....	68
図 3.7 $\alpha$ -AlMnSi 立方晶近似結晶の Rietveld 解析結果 (回折パターン).....	70
図 3.8 $\alpha$ -AlMnSi 立方晶近似結晶の構造 (Rietveld 解析結果).....	71
図 3.9 正 20 面体クラスターの等電子密度面.....	73
図 3.10 $Al_{12}Re$ 立方晶の(111)面の電子密度等高線図.....	74
図 3.11 $\alpha$ -AlMnSi の(100)面上の原子についての説明図。単位胞の原点は図の中心に位置する ようにシフトさせてある.....	75
図 3.12 $\alpha$ -AlMnSi 立方晶の(100)面の電子密度分布.....	77
図 3.13 $\alpha$ -AlMnSi 立方晶の(200)面の電子密度分布.....	78
図 3.14 $\alpha$ -AlMnSi と $Al_{12}Re$ の(100)面上の電子密度分布の比較.....	80
図 3.15 $Al_{12}Re$ の(110)面上に引いたライン上の電子密度 $\rho(r)$ .....	81
図 3.16 $\alpha$ -AlMnSi の(100)面上に引いたライン上の電子密度 $\rho(r)$ .....	82
図 3.17 $\alpha$ -AlMnSi と $Al_{12}Re$ における Fermi 波数近傍の回折ピークと、それぞれのピークに等価な 面の数の比較.....	83
図 3.18 水素原子を周期的に並べた結晶におけるパイエルス転移.....	85
図 3.19 $\alpha$ -Ga 金属分子結晶の Fermi 波数近傍の回折ピーク (左) とその電子密度分布 (右).....	86
図 4.1 準格子定数 $a_B$ 及び抵抗率比と遷移金属濃度との関係 ([105] 及び [46]).....	89
図 4.2 定容積膨張法による真密度測定装置の概略図と測定原理.....	91
図 4.3 相対強度を求めるために用いた AIPdRe 正 20 面体相の回折ピーク.....	92
図 4.4 遷移金属濃度の増加に伴う準格子定数と X 線回折ピークの相対強度の関係.....	93
図 4.5 遷移金属濃度の変化に対する、真密度 (a) と原子数密度 (b) の変化.....	94
図 4.6 正 20 面体クラスターの多重殻構造で表した Al 系正 20 面体相近似結晶と $\beta$ ボロンの原子 構造.....	96
図 5.1 AIPdRe 系 3 元図と試料の空洞率。II は正 20 面体相。? で示した相は X 線回折パターンから 相同定できていない未知相である.....	100
図 5.2 850°C/30 時間熱処理した AIPdRe 合金の粉末 X 線回折パターン (1) ( $Al_3Pd_2$ 相が第 2 相 として共存した場合).....	101
図 5.3 850°C/30 時間熱処理した AIPdRe 合金の組織。( $Al_3Pd_2$ 相が第 2 相として共存した場合) 数字 は空洞率を表す.....	102
図 5.4 850°C/30 時間熱処理した AIPdRe 合金の粉末 X 線回折パターン (2).....	103
図 5.5 850°C/30 時間熱処理した AIPdRe 合金の組織.....	104
図 5.6 850°C でアニールした $Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$ の組織の変化.....	106
図 5.7 850°C でアニールした $Al_{71.8}Pd_{20}Re_{8.8}$ の組織の変化.....	107

図 5.8 850°C で 30 分アニールした $Al_{71.8}Pd_{20}Re_{8.8}$ の組織の変化.....	108
図 5.9 850°C でアニールした $Al_{71.8}Pd_{20}Re_{8.8}$ の空洞率 $\eta$ 及び電気抵抗率 $\rho$ の変化.....	109
図 5.10 他の合金系での熱処理後の組織.....	111
図 5.11 熱電能、電気伝導率、熱伝導率及び性能指数のキャリア濃度依存性 [106].....	113
図 6.2 Seebeck 係数測定装置の概略図.....	115
図 6.3 熱伝導率測定の原理図.....	117
図 6.4 100 K ~ 1000 K の温度範囲における、AIPdRe 正 20 面体相の Seebeck 係数.....	119
図 6.5 Haberkern らによる AIPdRe 薄膜の正 20 面体相の Seebeck 係数 [107].....	121
図 6.6 100 K ~ 1000 K の温度範囲における、AIPdRe 正 20 面体相の電気伝導率.....	123
図 6.7 室温 ~ 1000 K の温度範囲における、AIPdRe 正 20 面体相の熱拡散率と定圧比熱.....	125
図 6.8 室温 ~ 1000 K の温度範囲における、AIPdRe 正 20 面体相の熱伝導率.....	126
図 6.9 300 K ~ 700 K の温度範囲における AIPdRe 正 20 面体相の熱電性能指数.....	128
図 6.10 実用化されている熱電材料と、AIPdRe 正 20 面体相の性能指数の比較 [119].....	129

## 表の目次

表 1.1	これまでに見出されている主な正 20 面体相.....	13
表 1.2	MI 型正 20 面体相の電気抵抗率とその温度依存性.....	19
表 1.3	近似結晶の格子定数と電気抵抗率.....	22
表 2.1	アーク溶解による母合金作製の条件.....	26
表 2.2	単ロールによる液体急冷の条件.....	27
表 2.3	準結晶と近似結晶の格子定数と電気抵抗率。本研究の測定値も載せた。.....	53
表 3.1	放射光を用いた粉末 X 線回折測定条件.....	62
表 3.2	Rietveld 解析で精密化する各種パラメータ.....	65
表 3.3	Rietveld 解析の結果得られたの構造パラメータと R 因子( $Al_{12}Re$ ).....	68
表 3.4	Rietveld 解析の結果得られたの構造パラメータと R 因子( $\alpha-AlMnSi$ ).....	71
表 3.5	Rietveld 解析の結果から計算した組成及び密度と、それらの測定値との比較.....	72

## 第 1 章 序論

### 1.1 緒言

1984年にShechtmanらは、電子線回折パターンが結晶に許されない正 20 面体対称性を示す物質の存在を初めて示した[1]。彼らは Al-Mn 合金においてその回折パターンを確認したわけであるが、その後次々と Al 系合金を中心に同様のパターンを示す結果が発表された。これらの物質群を、結晶でもアモルファスでもない、それまでの固体の構造秩序にない新たな物質として、準結晶という名が付けられ、その存在が認識されるようになった。現在では正 20 面体相や正 10 角形相準結晶を初めとして、正 8 角形や正 12 角形などの対称性を持つ準結晶相も報告されている。準結晶相の発見から 1~2 年の間は、主に液体急冷などによって作製された準安定相の形で報告されたが、1986年に熱力学的に安定な準結晶相として AlCuLi 系準結晶が見つかった[2]のを初めとして、Al-遷移金属(TM)系 3 元合金で多くの安定な準結晶が見出された[3][4][5]。図 1.1 に AlCuFe 系正 20 面体相の高分解能透過電子顕微鏡(HTEM)像と回折パターン[6]を示す。これらの安定相準結晶は、アニールによって非常にシャープな回折点をもつパターンを示す。準結晶相は非周期構造を有しているため、通常の結晶のように厳密に結晶構造を解析し精密化することが出来ない。しかし、幾何学的には、準結晶構造の骨格となる準格子構造が、高次元周期格子の射影構造として記述できることが明らかにされている。また、多くの準結晶合金系において、その生成組成域の近傍に近似結晶相の存在が確認されている。近似結晶相とは、正 20 面体相に特徴的な、Mackay 正 20 面体や菱形 30 面体(図 1.2)などの正 20 面体クラスターの周期配列構造をとる結晶相のことである。正 20 面体相の原子構造のモデルとして、近似結晶で見出された正 20 面体クラスターが準格子中に配列した構造が考えられている。実際に、準結晶の原子構造の解明は、このようなクラスターモデルや高次元結晶中に構成原子を配置した構造に対して計算した回折パターンを実際に観測されたものと比較したり、HTEM 像からその局所構造モデルを構築して行なわれているが、解明途上のまま現在も盛んに研究が続けられている。

1989年にKimuraらは、安定相の AlCuLi 系正 20 面体相が合金としては非常に高い電気抵抗率を有し、それが負の温度依存性を持つことを報告し[7]、その後 Klein らは AlCuFe 系正 20 面体相が  $10000 \mu \Omega \text{cm}$  以上という大きな電気抵抗率を示すことを報告した[8]。1990年代前半は、AlCuRu 系、AlPdMn 系など、他の安定相準結晶に対して純々と非金属的な電気伝導特性が報告

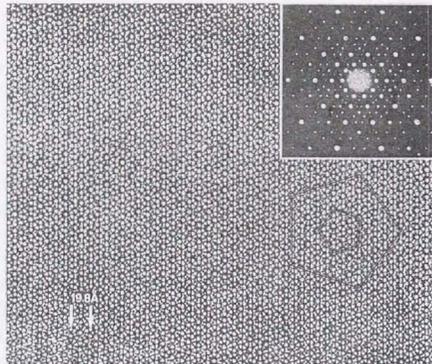
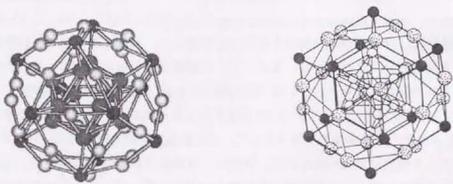


図 1.1 AlCuFe 系正 20 面体相の高分解能透過電子顕微鏡(HTEM)像と回折パターン



Mackay 正 20 面体クラスター

図 1.2 Mackay 正 20 面体クラスターと歪形 30 面体クラスター

## 1.2 本研究の目的と本論文の構成

されたが、その特徴は、Al と典型金属からなる準結晶より遷移金属を含む準結晶の方が高い抵抗率を示すこと、わずかな組成の変化に対して非常に敏感にその値が変化することである。現在、最も高抵抗率を示すのは AlPdRe 系正 20 面体相であり、4 K 程度の温度で  $1\Omega\text{cm}$  以上の値を示すものが報告されている[9]。こうして準結晶の持つ特異な電気物性が明らかになると同時に、その起源を解明するための研究も盛んになった。特に、正 20 面体相に関する分光実験や、近似結晶に対するバンド計算によってある程度明らかにされつつある。現在までに得られた知見をまとめると次のようである。1つは、正 20 面体対称性を持つ強い回折ピークから求めた擬ブリルアンゾーンは、その対称性の高さからフェルミ球との相互作用が強く、フェルミ面近傍に電子状態密度の擬ギャップを形成するため、有効キャリア密度が小さくなることである。またもう1つは、非周期構造に起因して、Anderson 局在といった量子干渉効果が働くため、キャリアの移動度が小さいことである。このように、準結晶特有の原子構造に起因した特異な電子構造により、金属と半導体の中間的な物質と位置付けられる。これらの研究は現在も新たな合金系に対して、また新たな実験手法を駆使して、精力的に続けられている。

これまでの話は、主に Al 系準結晶相に関するものであったが、準結晶相は Al 系合金だけでなく、Zn-Mg-希土類金属(RE)系合金や、Ti 系合金でも見つかっている。特に Zn-Mg-RE 系準結晶は最近、磁性に関してその原子構造との関連性の研究が盛んに行なわれている。現在までに行なわれているその他の研究例としては、光電子分光などの実験と関連して、準結晶表面の原子構造や電子構造に関する研究や、準結晶の弾性的性質や塑性変形挙動などの力学的物性に関する研究も行なわれている。

準結晶の発見から現在までの研究のうち、本論文と関係の深いものについて、本章の 1.3 以降で述べる。

## 1.2 本研究の目的と論文の構成

準結晶は、その特有の原子構造に起因して、特異な電気的性質を有することが明らかにされたが、本研究はこの性質を利用した新材料の開発と、そのために必要な知見を得ることに主眼を置いている。準結晶を材料として応用する試みについては、金属結晶のマトリクス中に準結晶粒を分散させた分散強化構造材料のほか、水素吸蔵合金についての研究などがあるが、準結晶の最も特徴的な電気物性を積極的に利用した材料の開発についての研究例はほとんどない。そこで本研究では、Al 系準結晶 (AlCuRu 系、AlPdRe 系) を対象としてその非金属的な電気物性を利用した機能性合金としての実用性を評価することを目的とする。準結晶は上に述べたように、半導体と金属の中間の性質を持つが、この性質を最も有効に利用できる材料の 1つは熱電変換材料であると考えられる。準結晶の電気物性を利用した材料を開発する上でまず必要なのは、組成や組織の制御法を確立し、電気物性を制御することである。準結晶は一般的に、その電気物性がわずかな組成の変化に敏感である他、同じ組成でも作成法によって物性値が異なるという特徴を持つ。従って、物性制御のためには、(1) 準結晶の結合性と電気物性との関係を明らかにすることによって、特異な電気物性の起源についての知見を得る。(2) 実用材料に適したバルク状試料の準結晶の組織形成機構を明らかにして、その制御法についての知見を得る、といった研究が必要である

と考えている。本研究の内容は、これら2つの研究を行なうことと、得られた知見をもとに、準結晶の応用例の1つとして熱電変換材料としての実用性を評価していくことである。

本論文の構成は次の通りである。まず、本章(第1章)において、準結晶と近似結晶の原子構造を説明し、電子構造の特徴や非金属的な電気物性について解説する。第2章では、本研究で結合性、組織形成、熱電特性を評価した試料の作製プロセスについて説明する。第3章では、近似結晶相の電子密度分布から結合性を評価するとともに、準結晶についても原子充填の変化について考察する。準結晶の組織形成とそれが電気物性に与える影響については、第4章で報告する。第5章では、準結晶の熱電材料としての可能性について検討した結果について述べる。第6章でこれらの研究結果についての総括を述べる。

### 1.3 正20面体相及びその近似結晶相の原子構造

#### 1.3.1 高次元法による準周期構造と準格子の記述

一般に、固体の回折現象において、固体中の原子構造を表す密度関数を  $\rho(\mathbf{r})$  とすると、回折強度  $I(\mathbf{q})$  は、

$$I(\mathbf{q}) \propto |S(\mathbf{q})|^2 \quad (1.1)$$

$$S(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで定義した  $S(\mathbf{q})$  は構造因子と呼ばれる。  $\mathbf{q}$  は逆格子空間における波数ベクトルである。結晶の場合、回折実験において  $I(\mathbf{q})$  は、3つの波数ベクトル  $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$  を整数係数線形結合した  $\mathbf{q}$  において Bragg ピークを与えるような、デルタ関数となる。このとき、  $I(\mathbf{q})$  のピーク位置は、3次元並進対称性と共存できる回転対称性を持つ点に現れる。また、アモルファスの場合は、上のような対称性は固体中に存在しないため、回折点がデルタ関数ではなく、  $I(\mathbf{q})$  は散漫で  $\mathbf{q}$  に対して連続的となる。準結晶は、回折ピークがデルタ関数的であるという点からアモルファスと区別されるが、  $I(\mathbf{q})$  は、結晶のような3次元並進対称性と共存できない回転対称性を持つ  $\mathbf{q}$  において Bragg ピークを与える構造を持つ物質である。結晶に許されない回転対称性は、具体的には、正10角形対称性、正20面体対称性などがあり、実際に Bragg ピークが正20面体回転対称性を持つものを正20面体相、正10角形回転対称性の場合を正10角形相と呼んでいる。正20面体相の場合、準結晶の回折点が全て正20面体対称性を持つため、図1.3のように原点から正20面体の頂点を向くベクトル  $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_5, \mathbf{q}_6$  を基本ベクトルとして、結晶の場合と同様にこれらを整数係数線形結合した  $\mathbf{q}$  によって Bragg ピークの位置を全て指定することができる。つまり、結晶の場合の基本ベクトルの数3よりも多くの基本ベクトルを用いてその構造が記述される物質なのである。正20面体の場合、逆空間の基本ベクトルとして6つのベクトルが必要となる。したがって、正20面体相の原子位置も同じく6つのベクトルを基本ベクトルとして記述することが可能である。さらに言えば、この6つのベクトルを格子基本ベクトルとした6次元周期格子に

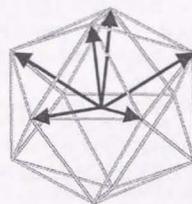


図1.3 原点から正20面体の頂点を向く6本の基本ベクトル

おいて、正20面体相は並進対称性とそれに許される全ての回転対称性を持つ原子構造を有している。現実の準結晶の原子構造を3次元中で指定するには、このような高次元周期格子上の各原子の位置と3次元物理空間上の各原子位置との対応関係を示さねばならない。正20面体相においてこの対応関係を示し、原子構造について説明するのが本節の目的である。

準結晶の原子構造が高次元周期格子と対応関係にある点に着目して、準結晶の原子構造を記述しようとする方法は、高次元法と呼ばれている。高次元空間中では、我々の住んでいる空間(物理空間)は3次元平面に見えるはずである。つまり、物理空間を高次元空間中の薄膜としてとらえることができる。それでは、実際に高次元周期格子を用いた高次元法[10]について、視覚的に分かりやすい1次元準周期構造と、正20面体相の場合に適用して説明する。

1次元準周期構造の有名な例は、フィボナッチ数列と呼ばれる数列である。この数列に対応した点に原子を配列させた1次元準周期構造は、高次元法によって2次元結晶中の原子と対応づけることができる。この様子を図1.4に示す。図のように、2次元結晶格子Aに対してある方位を持った2次元空間Bを用意する。ここで、Bのx軸上に物理空間が張られているとする。そして、Bのx軸に平行に帯を設け、この帯の中に入るAの格子点をBのx軸に射影することにする。こうすれば、2次元格子Aと1次元空間であるBのx軸とに対応関係が生まれる。そこでBがAに対してどのような方位を持つかであるが、フィボナッチ数列を作るためには、BはAに対して角度  $\tan^{-1}(1/\tau)$  だけ傾ければよい。ここで  $\tau$  は黄金比と呼ばれ、  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  で与えられる。Aの基本周期ベクトルを  $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ 、Bの正規直交ベクトルを  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  とすると、2つの基底ベクトルの間には、次の対応関係がある。

$$\mathbf{d}_i = \sum_j M_{ij} \mathbf{e}_j \quad (i, j=1,2) \quad (1.3)$$

$$M = a_{2D} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

ここで、  $a_{2D}$  は2次元格子Aの格子定数であり、  $\theta = \tan^{-1}(1/\tau)$  の場合、フィボナッチ列が得られる。物理空間上の原子の位置は、帯の中に入るAの格子点を  $\mathbf{d} = n_1 \mathbf{d}_1 + n_2 \mathbf{d}_2$  としたとき、  $\mathbf{d}$  の  $\mathbf{e}_1$  方向の成分  $\mathbf{r} = (n_1 p_1 + n_2 p_2) \mathbf{e}_1$  で表される ( $p_1 = \cos \theta$ ,  $p_2 = \sin \theta$ )。次にこの帯の幅について

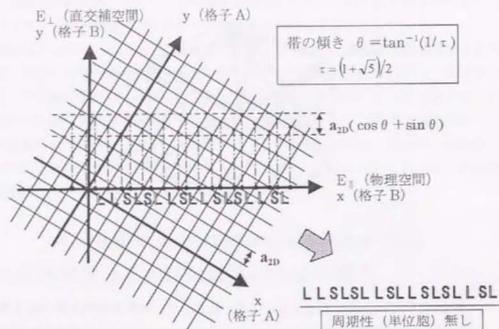


図1.4 高次元法によって1次元準結晶を2次元格子から射影する様子

考えてみる。空間Bのy軸は、物理空間に直交した空間であるから、これを直交補空間と呼ぶことにする。帯は今、格子Aに対して無理数 $\tau$ で与えられる傾きを持たせているため、物理空間上に射影された原子列は周期性を持たない。帯に入るAの格子点を全てこの直交補空間に射影した点は直交補空間を密に埋め、長さ $a_{2D}(\cos\theta + \sin\theta)$ の線分にする。この線分はAtomic Surfaceとも呼ばれる。

それでは、正20面体相の場合にこの方法を拡張して説明する。3次元正20面体準結晶においては、正20面体の中心から各頂点に向かう12個のベクトルの中の整数係数線形結合において独立な6個のベクトルを格子ベクトル、及び逆格子ベクトルとしてとることができる。そこでまず、6次元周期格子Aに対してある方位をもった6次元空間BをAに重ねる。そして、Bの中に物理空間を定義する。この物理空間に平行に帯を設け、この帯の中に入るAの格子点を物理空間に射影することにする。空間Bの正規直交基底ベクトルを $e_i (i=1,2,\dots,6)$  ( $e_1, e_2, e_3$ が物理空間 $E_1$ をはり、 $e_4, e_5, e_6$ が直交補空間 $E_2$ をはるようにとる)と、空間Aの基本周期ベクトル $d_i (i=1,2,\dots,6)$ の関係は、

$$d_i = \sum_j M_{ij} e_j \quad (i,j=1,2,\dots,6) \quad (1.4)$$

$$M = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(\tau^2+1)}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 \\ \tau & 0 & 1 & 1 & 0 & -\tau \\ 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 & 0 \\ -1 & \tau & 0 & \tau & 1 & 0 \\ -\tau & 0 & 1 & -1 & 0 & -\tau \\ 0 & -1 & \tau & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

ここで、 $a_{6D}$ は6次元格子Aの格子定数である。このとき、物理空間中の正20面体の原子位置

## 1.3 Al系正20面体相及びその近似結晶相の原子構造

は、帯の中に入る6次元格子Aの格子点を $d = \sum_i n_i d_i$ とし、 $d_i$ の $E_1$ 方向の成分を $p_i$ として、

$r = \sum_i n_i p_i$  ( $i=1,2,\dots,6$ )で表される。同様に帯の中に入る6次元格子Aの格子点を $E_2$ に射影した

点は、 $d_i$ の $E_2$ 方向の成分を $q_i$ として、 $s = \sum_i n_i q_i$ で表される。 $p_i$ と $q_i$ は、 $E_1$ と $E_2$ のそれぞれ

の空間において、図のように向くベクトルとなり、正20面体の頂点を向いている。帯の中に入る格子点をすべて $E_2$ に射影すると、1次元の場合と同様に、射影された点は $E_2$ 上のある閉曲面内を密に埋める。逆に言えば、 $E_2$ 上のある特定の形を持った閉曲面内に射影された点が入るよう帯の形を決めて、この帯の中に入るAの格子点をすべて物理空間に射影すると、正20面体相の原子位置が得られるということができる。この帯の形を決める閉曲面は、やはりAtomic Surfaceと呼ばれる。正20面体相の基本骨格構造である準格子の1種である、3次元ペローズタイリングは、このAtomic Surfaceを図1.5のような菱形30面体として6次元結晶中の格子点を射影することにより求めることができる。このとき、3次元ペローズタイリングは図1.6のように、 $p_i$ で構成される2つの菱面体prolateとoblateを基本単位としていることが知られている。この菱面体の一边 $a_R$ を準格子定数と呼び、正20面体相の基本格子の大きさを把握するためによく用いている。この $a_R$ は $p_i$ の長さに等しく、6次元周期格子Aの格子定数 $a_{6D}$ との間に

$$a_R = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \quad (1.5)$$

なる関係がある。

ここで、正20面体相の回折強度はどのように与えられるのかについて述べる。回折強度は構造因子の大きさの2乗に比例するが、6次元周期格子Aの構造因子は、 $d_i \cdot d_i^* = \delta_{ij}$  ( $i,j=1,2,\dots,6$ )なる逆格子基本ベクトル $d_i^*$ がはる逆格子点 $G = \sum_i n_i d_i^*$ のみ値を持つデルタ関数となる。実

空間の場合と同様に、逆格子基本ベクトル $d_i^*$ は、 $e_1, e_2, e_3$ が物理空間 $E_1^*$ をはり、 $e_4, e_5, e_6$ が補空間 $E_2^*$ をはるようにとると

$$d_i^* = \sum_j M_{ij}^{-1} e_j \quad (i,j=1,2,\dots,6) \quad (1.6)$$

$$M^{-1} = \frac{a^*_{6D}}{\sqrt{2(\tau^2+1)}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 \\ \tau & 0 & 1 & 1 & 0 & -\tau \\ 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 & 0 \\ -1 & \tau & 0 & \tau & 1 & 0 \\ -\tau & 0 & 1 & -1 & 0 & -\tau \\ 0 & -1 & \tau & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

物理空間 $E_1$ 上に生成した正20面体準結晶の密度関数 $\rho(r)$ のフーリエ変換 $S(q)$ は、(1.26)式の $d_i^* (i=1,2,\dots,6)$ がはる6次元逆格子Gの $E_1^*$ 上射影ベクトル $G_1$ にデルタ関数をもつ関数となり、その値はGの $E_2^*$ 上射影ベクトル $G_2$ に強く依存する。

ここで、



$t_i$  ( $i=1,2,3$ )は $d_i$  ( $i=1,2,\dots,6$ )を基底としていたので、これを $e_i$  ( $i=1,2,\dots,6$ )を基底として表す。  
(1.4)式のマトリクスMを用いて

$$t_i(e\text{-base})=^iM \cdot t_i(d\text{-base}) \quad (i=1,2,3)$$

とかけると

$$t_i(e\text{-base})=^iM \cdot t_i(d\text{-base}) \quad (1.11)$$

$$= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(\tau^2+1)}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 \\ \tau & 0 & 1 & 1 & 0 & -\tau \\ 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 & 0 \\ -1 & \tau & 0 & \tau & 1 & 0 \\ -\tau & 0 & 1 & -1 & 0 & -\tau \\ 0 & -1 & \tau & 0 & \tau & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ q1 \\ p1 \\ -p1 \\ -q1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(\tau^2+1)}} \begin{bmatrix} 0 & \tau & 1 & -1 & -\tau & 0 \\ 1 & 0 & \tau & \tau & 0 & -1 \\ \tau & 1 & 0 & 0 & 1 & \tau \\ 0 & 1 & -\tau & \tau & -1 & 0 \\ -\tau & 0 & 1 & 1 & 0 & \tau \\ 1 & -\tau & 0 & 0 & -\tau & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ q1 \\ p1 \\ -p1 \\ -q1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(\tau^2+1)}} \begin{bmatrix} 2p_1+2q_1\tau \\ 0 \\ 0 \\ 2q_1-2p_1\tau \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$t_1, t_2, t_3$ も同様にしてまとめると

$$(t_1, t_2, t_3)(e\text{-base}) = \frac{\sqrt{2}a_{6D}}{\sqrt{\tau^2+1}} \begin{bmatrix} p_1+q_1\tau & 0 & 0 \\ 0 & p_2+q_2\tau & 0 \\ 0 & 0 & p_3+q_3\tau \\ q_1-p_1\tau & 0 & 0 \\ 0 & q_2-p_2\tau & 0 \\ 0 & 0 & q_3-p_3\tau \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

$$= \begin{bmatrix} u_1 & u_2 & u_3 \\ w_1 & w_2 & w_3 \end{bmatrix}$$

ここで、 $u_i, w_i$  ( $i=1,2,3$ )は $t_i$  ( $i=1,2,3$ )のそれぞれ $E_{||}, E_{\perp}$ 上射影ベクトルである。

$t_i$ の線形結合である任意の $r=U+W, U \in E_{||}, W \in E_{\perp}$ なる $U, W$ において、 $U=U_1e_1+U_2e_2+U_3e_3$ 、 $W=W_4e_4+W_5e_5+W_6e_6$ とおくと、(1.12)式より

$$W_i = \sum_j P_{ij} U_j \quad (i=4, 5, 6) \quad (j=1, 2, 3)$$

$$P = \begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{bmatrix} \quad A_i = \frac{q_i - p_i\tau}{p_i + q_i\tau} \quad (i=1, 2, 3) \quad (1.13)$$

である。このマトリクスPはフェイゾンマトリクスと呼ばれる。ここで、 $u_i$  ( $i=1,2,3$ )は斜方晶(立方晶)近似結晶の2回軸の方向と一致し、直交基本並進ベクトルとなるので、格子定数は、(1.12)式より、

$$a = a_{6D} 2^{1/2} (1 + \tau^2)^{-1/2} (p_1 + q_1 \tau)$$

$$b = a_{6D} 2^{1/2} (1 + \tau^2)^{-1/2} (p_2 + q_2 \tau)$$

$$c = a_{6D} 2^{1/2} (1 + \tau^2)^{-1/2} (p_3 + q_3 \tau) \quad (1.14)$$

となる。また、準格子定数 $a_0$ を単位に表せば、

$$a = 2(1 + \tau^2)^{-1/2} (p_1 + q_1 \tau) a_0$$

$$b = 2(1 + \tau^2)^{-1/2} (p_2 + q_2 \tau) a_0$$

$$c = 2(1 + \tau^2)^{-1/2} (p_3 + q_3 \tau) a_0 \quad (1.15)$$

である。

ここでフェイゾンという言葉が出てきたので、これについて説明する必要がある。準周期構造に対しては、系のエネルギーを不変に保つ自由度として、系全体の並進に対応するフォノン(phonon)の自由度に加え、非整合な密度波の位相差に関連したフェイゾン(phason)の自由度が定義できる。ここで、この準周期系に特有なフェイズンの概念について説明する。いま、6次元周期格子の原点が物理空間 $E_{||}$ の原点に対し、変位ベクトル $U$ だけ変位したとき、この $U$ を物理空間 $E_{||}$ の成分 $u$ と直交補空間 $E_{\perp}$ の成分 $w$ に分ける。すなわち

$$U = u \oplus w \quad (1.16)$$

ここで $u$ は $E_{||}$ において単に構造全体の平行移動を生ずるフォノン変位に対応する。これに対し、 $w$ はフェイゾン変位に対応する。 $u, w$ が物理空間の位置ベクトル $r$ の関数として与えられるとき、 $\partial u / \partial r, \partial w / \partial r$ はそれぞれフォノン歪み、フェイゾン歪みと呼ばれ、これらの歪みは回折ピークの強度、幅、位置などに影響を及ぼす。正20面体相から近似結晶構造に変化させる場合には、リアフェイゾン歪み $w = P \cdot r$ を導入すれば得られる。

(1.9)式に示したように正20面体相の構造因子 $S(q)$ は、 $G_{||}$ の位置に $W(G_{\perp})$ の値をもつデルタ関数であった。そこで近似結晶導出に伴う回折ピークの位置の変化 $\Delta q$ は、リアフェイゾン歪みを導入することによって、

$$\Delta q = G_{\perp} \cdot P \quad (1.17)$$

で与えられる。このように、正20面体相の回折ピーク位置 $G_{||}$ に対して、 $\Delta q$ だけ分離して近似結晶の回折ピークが生じることが示された。それでは回折強度はどのように変化するのであろうか? Edagawaらは、ピーク強度の問題を解決するために、実際に得られる準結晶のピークの強度をリアフェイゾン歪みとして用い、準結晶の近似結晶化に伴うピークの多重度の変化から近似結晶に対する回折強度を評価した[11]。例えば、正20面体相のElserの指数付けによる(221001)ピークの多重度は30であるが、これが1/1立方晶に変化する場合、多重度30のうち6個が(600)面になり、残りの24個が(532)面になる。このとき、(600)面のピークの正20面体に対する相対強度は6/30になる。本研究において、近似結晶の探索時や作製時にその同定を行なう場合、(1.17)式によってピーク位置のずれを計算し、Edagawaの方法によって相対強度を計算して、試料の回折ピークと比較することによって行なうことにする。

## 1.3.3 Al系正20面体相及び近似結晶相の原子構造

実際に作製された多くの正20面体相が、どのような原子配列を有しているかという問題は、原理的には1.3.1で示した高次元法で解析できるのであるが、実際は逆空間を密に埋めた多くの逆格子点の回折強度を精度よく測定できず初めに行なえる。強度の非常に小さい回折まで、精度よく測定する必要があるが、これは現実的回折測定では不可能であり、非周期構造の解析は不可能に近い。そこで、現在のところは、考え得る妥当な構造モデルを立てて回折パターンを計算し、それと実際の試料の回折パターンとを比較することで原子構造を把握するという方法が取られている。またこの他に、直接高次元結晶中に原子を配置して、高次元単位胞の構造パラメータを精密化しようとする方法、高分解能電子顕微鏡像を観察し、正10角形原子コラムや正20面体クラスターなどの局所的原子配列を決定する方法などが取られる。もっとも効果的なのは、長距離秩序を反映する高次元結晶構造モデルと、高分解能電子顕微鏡による局所構造の観察によって互いを補って解析する方法であり、現在もこの方法で原子構造の研究が行なわれている。

正20面体相の局所構造秩序として、どのような原子構造が存在するかという問題に関しては、これまでいくつかの答えが用意されている。その1つが、近似結晶中の正20面体原子クラスターを局所構造秩序とするものである。主にAl系正20面体相では、その組成域の近傍に、近似結晶が生成することが確認されている。最初に、近似結晶中の局所構造として正20面体対称性を持つクラスターに着目し、このクラスターが正20面体相の局所構造秩序となっていることを提案したのは、HenleyとElslerである。彼らは、AlMgZn正20面体相の組成域近傍に、昔からFrank-Kasper相(FK相)として構造の知られた結晶相が存在することに着目し、FK相中に存在する図1.2のような菱形30面体クラスター(RTクラスター、Bergmanクラスターとも言う)の原子配列が正20面体相においてもその原子構造の基本単位と考えられることを発表した[12]。彼らはまた、AlMnSi正20面体相の組成域近傍に生成する、 $\alpha$ 相と呼ばれる立方晶相にも着目し、結晶中に存在するMackay正20面体クラスター(MIクラスター)が、AlMnSi正20面体相の原子構造の基本単位であると考えた[13]。正20面体相の原子構造を構築するには、これらの原子クラスターを3次元ペンドロス格子中に配置し、クラスターの隙間を原子で修飾すればよいと考えられた。実際の構造に対して回折パターンを計算すると、正20面体相試料のそれと良く一致を示した。また、高次元法の枠組みでは、FK相、 $\alpha$ -AlMnSi相ともに、1/1立方晶近似結晶であることが示された。その他のAl系正20面体相についても、局所的な原子構造として、RTクラスターを持つRT型正20面体相や、MIクラスターを持つMI型正20面体相に分類できることが、回折パターンなどから分かった。これまでに、両者のいずれかに分類されている正20面体相をまとめて表1.1に示した。本研究で対象としているAl-Cu-Ru、Al-Pd-Re正20面体相はどちらもMI型に分類されている。

正20面体相近似結晶の原子構造そのものも、これまで多くの研究者によって結晶構造解析がなされている。最近の例では、Hiragaらのグループによって、AlPdMnSi系近似結晶[14][15]、AlCuRuSi系近似結晶[16]などに対して単結晶構造解析が行なわれ、1/0立方晶、1/1立方晶、2/1立方晶の一連の近似結晶における正20面体原子クラスターの階層構造の様子が明らかにされた。また、粉末X線パターンに対するRietveld解析の例では、Quivyらが見出したAlCuFeSi系1/1立方晶[17]に対して、竹内らが $\alpha$ -AlMnSi相を構造モデルとして、粉末X線回折パターン

と電子回折、HAADF-STEM像などを併用して構造解析が行なわれている[18]。

表1.1 これまでに見出されている主な正20面体相

単結晶の種類		合金系
正20面体相	RT-Type	Al-Mn, Al-Li-Cu, Al-Li-Au, Mg-Ga-Zn, Al-Mg-Pd, Al-Mg-Zn, Mg-Al-Cu, Mg-Al-Ag
	FCI型	Mg-Li-Al, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-RE(RE=Gd, Dy, Tb, Ho, Er)
相	MI-Type	Al-Mn-Si, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Mn-Cu, Al-Pd-Ru
	FCI型	Al-Cu-TM(TM=Fe, Ru, Os), Al-Pd-TM(TM=Mn, Re)
正10角形相		Al-Mn, Al-TM(TM=Fe, Pd, Os), Al-Co-Ni, Al-Cu-Co, Al-Pd-TM(TM=Fe, Ru, Os), Al-Cr-Si, Al-Ni-Rh
正12角形相		Cr-Ni, V-Ni, V-Ni-Si, Ta-Ta
正8角形相		Cr-Ni-Si, V-Ni-Si, Mn-Si

## 1.4 正20面体相及びその近似結晶相の安定性

これまでに見出されたAl系正20面体相について、その安定性を考える上で重要になるのがHume-Rotheryによって議論された価電子濃度による解釈である。Hume-Rotheryは、ある金属間化合物において、その構成元素の価電子数をその化合物の組成で平均化した価電子濃度( $e/a$ )と呼ばれる量が、ある特定の値をとることを見出した[19]。これがいわゆる「電子化合物」とよばれる金属間化合物であり[20]、主に貴金属とZn, Al, Si, Ge, Snのようなsp価電子元素との化合物によく見られる。Tsiらは、Al系正20面体相も同様に、 $e/a=1.75$ や $e/a=2.1$ といった、ある一定の価電子濃度をとることを見出した[21]。このとき、遷移金属の価電子濃度は、Raynorによって見積もられた値[22]、例えば3d金属では、Cr: 4.66, Mn: 3.66, Fe: 2.66, Co: -1.71, Ni: -0.61など(4d, 5d金属の場合は同じ列の3d金属の値を使う)を用いている。実際、安定相準結晶で高い電気抵抗率を示すAlPdRe, AlPdMn, AlCuRu, AlCuFeなどの合金系では、 $e/a=1.75$ となる組成の付近に正20面体相の生成する組成域が存在している。ここまでの話はHume-Rotheryの提案した価電子濃度に基づいた経験則であるが、この経験則自体の物理的解釈については、当初JonesによってFermi球とBrillouinゾーンとの相互作用という電子論の立場で議論された。Jonesは、当時の光電子分光の実験結果から推定された銅のL点のエネルギーギャップの値から、自由電子のFermi面がfccのBrillouinゾーン境界面に接触するように変形していることを示した[23]。また、MottとJonesは、自由電子のFermi球がfccまたはbccのBrillouin

ゾーン境界面と接するために必要な電子数が、それらの価電子濃度と相関を持つことを示し[24]、Hume-Rothery が価電子濃度によって整理した電子化合物において Fermi 球と Brillouin ゾーン境界面とが接していることが指摘されるようになった。つまり、自由電子の Fermi 球の大きさを表す Fermi 波数を  $k_F$ 、Brillouin ゾーンの大きさを  $K_F$  とすると、

$$2k_F \approx K_F \quad (1.18)$$

が成り立つような価電子濃度をとる場合、電子化合物は安定になるとされる。このとき、 $k_F$  は価電子濃度  $e/a$  から次のように計算される。

$$k_F = \left[ 3\pi^2 \left( \frac{e/a}{V} N_a \right) \right]^{1/3} \quad (1.19)$$

ここで、 $N_a$  は単位胞中の原子数、 $V$  は単位胞の体積である。また、Fermi 球と相互作用する Brillouin ゾーンは、Jones ゾーンと呼ばれている。(1.18)式のように Fermi 球と Brillouin ゾーン境界面とが接するとき、系は格子と同位相の漸近 Friedel 振動を導き、余分の安定化エネルギーを生んでいると解釈されている。この様子はバンド構造において、Fermi 準位近傍に小さな状態密度のくぼみが生じ、そのエネルギー直下に状態密度の小さなピークが現れることで確かめられる。ここで述べた系の安定化の機構を Hume-Rothery 機構と呼んでいる。

以上のような、電子化合物において指摘された(1.18)式の関係は、Al 系正 20 面体相でもよく成り立つ。ただ正 20 面体相の場合、非周期構造のため Brillouin ゾーンは定義できないが、正 20 面体相の主要な回折ピークの波数ベクトルを  $K_F$  として、これらのベクトルの垂直 2 等分面を全て描くと、正 20 面体対称性を有する多面体が得られる。この多面体全体を擬 Brillouin ゾーンと呼ぶ。図 1.8 に、RT 型準結晶 (AlLiCu など) と、MI 型準結晶 (AlPdRe, AlCuRu など) の擬 Brillouin ゾーンを示す。先に述べた  $e/a=2.1$  や  $e/a=1.75$  といった特有の値から  $k_F$  を求めると、Fermi 球が擬 Brillouin ゾーンと接触することが確かめられる。ここで強調しておきたいのは、擬 Brillouin ゾーンの対称性である。結晶の Brillouin ゾーンに比べると、正 20 面体相に特有の擬

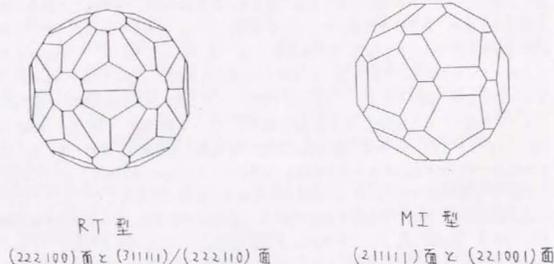


図 1.8 RT 型準結晶と、MI 型準結晶の擬 Brillouin ゾーン

## 1.5 正 20 面体相及びその近似結晶相の電子構造

Brillouin ゾーンは対称性が高く、より球形に近い。したがって、Fermi 球との相互作用も結晶の場合より強く、結晶よりもさらに系の安定化に寄与すると考えられる。正 20 面体相の構造安定性が Hume-Rothery 機構で説明されるのは、以上のような議論が根拠となっている。

また、準結晶の安定性の解釈は、本節で取り上げたようなエネルギー的な見方だけではない。よく知られるように、ある温度  $T$  で系の安定状態はヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  を最小にする状態として決まる。ここで  $F$  は、

$$F = U - TS$$

と表される。系の内部エネルギー  $U$  を最小にする要因のひとつとして議論したのが Hume-Rothery 機構であるが、上式の第 2 項のエントロピー  $S$  を大きくすることによって安定化するという解釈もできる[25]。実際、この  $S$  の効果の根拠となっているのが、2 次元準結晶 (正 10 角形相) の構造モデルの 1 つであるランダムタイリング構造である。準結晶のタイリングがペンローズタイリングのようなマッチングルールを満たす構造ではなく、局所的なタイトルの再配列を許して、可能なタイトルの配列が全てエネルギー的にほぼ縮退しているとなると、系は配列の場合の数に関連したエントロピーが最大になる状態に向かう。このときに準結晶が有する構造がランダムタイリング構造である。このエントロピーの効果は、AlCuFe 系において見出された 600°C 付近での近似結晶 (低温相) - 準結晶 (高温相) 相変態によってその解釈のよりどころとなっているが、全ての準結晶合金系で観測されているわけではない。

## 1.5 正 20 面体相及びその近似結晶相の電子構造

1.4 節で述べたように、正 20 面体相の安定性に Hume-Rothery 機構がはたしているかという問題は、電子論的立場で議論されている。そこで、準結晶の電子構造はどのようにになっているかという問題は、安定化機構の解明のみならず、後述する電気物性とも関連しており興味がある。

本節では、まず準結晶の電子構造の計算結果について述べ、続いて電子構造の解明のための研究例について紹介する。

準結晶の特異な構造が電子構造に及ぼす影響について、これまでに準周期構造の電子状態に関する研究のほか、近似結晶に対するバンド計算による研究も行なわれている。準結晶の電子状態を考える上でまず、準周期構造の特徴を述べなければならない。準周期構造は結晶のような周期性がない一方、Conway の定理によって表される構造秩序も有している。Conway の定理とは、「準結晶中の任意の半径  $d$  内の局所構造と同様の構造が、必ずそれより距離  $d$  程度離れたところが存在する」というものである。よく知られるように、完全結晶においては電子は Bloch 状態となり結晶全体に広がっている一方、アモルファスなどのようなランダム系では電子は局在し、波動関数の振幅は指数関数的に減少する[26]。準結晶においては、非周期性によってこの波動関数を局在させる効果と、Conway の定理によってその波動関数を重ねて系全体に広がるよとする効果が競合し、特有の電子状態であることが示唆されている。1 次元準結晶構造であるフィボナッチ列に対して、Kohmoto らはタイトバインディング近似のもとで電子状態を計算した結果[27]、そのエネルギースペクトルは、束縛状態に対応した離散スペクトルでもなく、結晶のバンド構造のような連続スペクトルでもない、特異連続スペクトルと呼ばれる特殊な状態であることを明らかに

した。特異連続スペクトルを示す電子の波動関数は、Bloch 状態でもなく指数関数的に局在した状態でもない、系のサイズに対してべき的に局在する「臨界状態」と呼ばれる状態にある。このような1次元準結晶に対する波動関数の臨界状態は、2次元準結晶格子の1つであるペンローズタイリングに対しても見出されている。3次元準結晶に対しては、これまで正20面体相に特有の正20面体対称性を持つクラスターの周期配列構造である近似結晶に対して、バンド計算が行なわれている。Fujiwara は、AlMnSi 系の1/1 立方晶近似結晶である  $\alpha$ -AlMnSi 相に対して、LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) 法を用いてバンド計算を行ない、(1) Fermi 準位近傍に電子状態密度の落ち込みが見られ、そのくぼみの幅は数百 meV であること、(2) 電子状態密度は至る所で幅数十 meV 以下のスパイク状のピークが集まった構造になっていること、などを明らかにした[28]。図 1.9 に、彼の計算した  $\alpha$ -AlMnSi 相の電子状態密度を示す。(1) で述べた状態密度の落ち込みは、前節で議論した Hume-Rothery の機構が実際に電子構造の計算でも再現されたことを意味し、この落ち込みは擬ギャップと呼ばれている。その後、Fujiwara と Yokokawa による AlCuLi 系 1/1 立方晶近似結晶に対する計算[29]や G. Trambly と Fujiwara による AlCuFe 系の仮想的な 1/1 立方晶近似結晶に対する計算[30]や、Hafner のグループによる AlPdMn 正20面体相の構造モデルを用いた 1/1 から 8/5 までの立方晶に対する recursion-LMTO 法の計算[31]などの結果、正20面体相近似結晶に対するこのような電子構造の特徴は、合金系によって多少の差はあるが基本的には同様の特徴を有することが明らかになった。これらの結果はいずれも、Fermi 準位近傍に擬ギャップが存在することや、単位胞中の原子数が百個を超えるこれらの近似結晶構造の複雑さを反映したスパイクな電子状態密度となっていることを示している。ここでバンド計算から得られたもう1つの特徴を挙げると、Al と遷移金属とで構成される正20面体相近似結晶では、Al の s、p 電子と遷移金属の d 電子との混成が起きていることである。この sp-d 混成と呼ばれる軌道混成は、擬ギャップをより深くしていると考えられている。sp-d 混成については、第3章で明らかにする近似結晶の結合性の評価で詳しく述べることにする。

次に、正20面体相とその近似結晶の電子構造を実験的に解明する研究について紹介する。実験

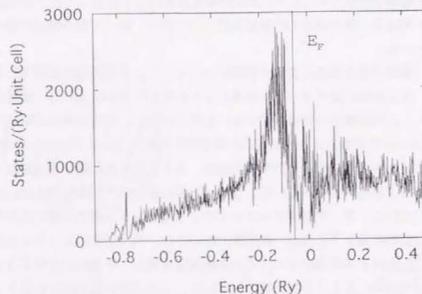


図 1.9 Fujiwara の計算した  $\alpha$ -AlMnSi 相の電子状態密度

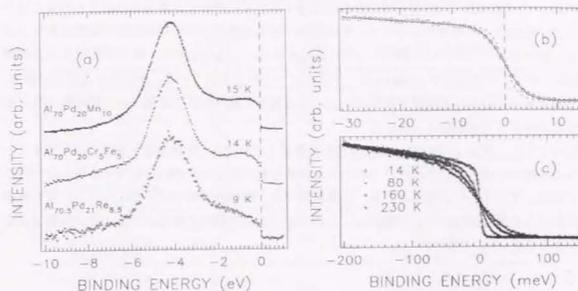


図 1.10 正20面体相の高分解能光電子スペクトル [33]

手法としては、光電子分光法、電子エネルギー損失分光、軟X線分光などが挙げられる。Mori らは、AlCuFe 系正20面体相のX線光電子分光を測定し、価電子帯のスペクトルが Fermi レベル付近で落ち込むことを見出した[32]。彼らはこの落ち込みが擬ギャップを反映していると考え、実際に価電子スペクトルの落ち込みを Lorentzian 関数でフィットして擬ギャップの深さを見積もった。Stadnik らは、Al-Cu-TM 系 (TM=Fe, Ru, Os) 正20面体相に対してX線光電子分光の測定を行ない、同じく価電子帯のスペクトルが Fermi レベル付近で落ち込むことを見出した[33]。これらの研究では線源がX線であったため、エネルギー分解能が数百 meV と低く、擬ギャップの有無についてはある程度示唆に富む結果を出すことができたが、近似結晶に対するバンド計算で明らかにされたスパイクな電子状態密度を反映する構造の有無については何も言えなかった。その後、Kiriwara らによって AlCuRu 系正20面体相及び1/1立方晶近似結晶に対して、He 紫外光を用いた光電子分光の測定が行なわれ[34]、正20面体相の擬ギャップの深さは近似結晶のそれより大きいことが示されたほか、どちらの相も Fermi エッジが明確に観測できることや、約 25meV のエネルギー分解能でもスパイク構造が見られないことが分かった。また、Stadnik らは Al-Cu-TM 系 (TM=Fe, Ru, Os) 及び Al-Pd-TM 系 (TM=Mn, Re) 正20面体相に対して同じく He 紫外光を用いた数 meV という高いエネルギー分解能の光電子スペクトルを測定した[35]。同様にシャープな Fermi エッジの存在を明らかにしたが、この分解能でもなおスパイク構造は観測されなかった。彼らの測定した価電子スペクトルを図 1.10 に示す。この結果に対して、スパイク構造はそもそも近似結晶に対する結果であり、準結晶の場合はこれらのスパイク構造が何重にも重なることによって、価電子スペクトルで見える限りはそれが消失してしまっているという解釈、試料中に Chemical Disorder が存在することによってぼけてしまっているという解釈の他、試料の組成ゆらぎのため、空間分解能の低い紫外光を用いた測定は、平均化によってスパイクな構造が見えなくなっているという解釈がなされている。光電子分光によって得られる情報は、Fermi レベル以下の価電子バンドにおけるものであるが、Terauchi らは電子エネルギー損失分光

法を用いて Fermi レベル以上の電子構造を明らかにし[36]、純 Al の Fermi レベル近傍のスペクトルに対して、AlCuRu 正 20 面体相のそれには擬ギャップに対応する落ち込みが見られることが分かった。Fermi レベルを中心として、その両側の電子状態密度にほぼ構造が観測されたことにより、擬ギャップの存在は実験的にも強く支持された。これらに加え、軟 X 線分光による研究が Belin らのグループ[37]や、Takeuchi ら[38]によって行なわれている。彼らによる研究の結果、やはり擬ギャップの存在が確認されたほか、Al の p 電子と遷移金属の d 電子との間の軌道混成を示唆するスペクトルが観測された。

以上のように、正 20 面体相準結晶には通常の金属とは異なる、特異な電子構造が存在することが様々な研究から明らかにされた。このような特異な電子構造は、準結晶の有する様々な物性に大きく関連していることが推測される。次節以降では、準結晶の物性の中でこれまでに最も興味を注がれてきた電気物性について解説し、ここで述べた電子構造の特徴がどのように反映されるのかということについて説明する。

## 1.6 正 20 面体相及びその近似結晶相の電気物性

### 1.6.1 非金属的な電気物性とその起源

Al 系正 20 面体相の電気物性は、1.1 節でも述べたように、同じ Al 系の結晶合金などに比較すると、非常に高い電気抵抗率を示すだけでなく、その温度依存性は負であり、半導体的な振る舞いをする。電気物性に関する研究は、安定相準結晶だけに限っても、Kimura ら[7]によって AlLiCu 系正 20 面体相の特異な電気物性を報告した 1989 年以降、現在まで様々な合金系の準結晶相で行なわれ、数多くの論文が出された。ここにそれらを全て引用し解説することは出来ないが、多くの研究から得られた準結晶の電気物性の特徴について、代表的な論文を引用して説明していく。ただし、本研究で対象としている正 20 面体相の電気物性だけに限定させていた。

これまでに報告された MI 型正 20 面体相の電気物性について、表 1.3 にその代表例をまとめた。表中には、電気抵抗率は室温 (295 K) での値  $\rho$  (295K) をのせてあり、温度約 4 K における値  $\rho$  (4K) と  $\rho$  (295K) との比 ( $\rho$  (4K) /  $\rho$  (295K)) をとって温度依存性の大きさを示している。表では、合金系ごとに上から下の行へ向かうほど Al 濃度が少なくなり、第 3 元素 (Fe, Ru, Re) 濃度が高くなるように測定値を並べた。

表 1.3 から、電気物性の特徴として挙げられる点は、以下の通りである。

特徴(1) どの正 20 面体相も、通常の結晶合金と比べて 3~4 桁大きな電気抵抗率であり、アモルファス相と比較しても 2 桁程度大きな値である。またどれもその温度係数は負であり、非金属的である。

特徴(2) 抵抗率の値が合金系によって大きく変わる。

特徴(3) 同じ合金系であっても、非常に組成依存性が高い。

特徴(4) 近い合金組成であっても、研究者や作製方法が異なると、物性値も大きく異なる。

表 1.2 MI 型正 20 面体相の電気抵抗率とその温度依存性

組成	$\rho$ (295K) [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$\frac{\rho}{\rho}$ (4K) (295K)	研究者名 [文献番号]
Al <sub>53</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12</sub>	2.9	1.5	Pierce et al. [39]
Al <sub>52</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12</sub>	2.4	1.8	Haberkmern et al. [40]
Al <sub>51</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	2.0	1.6	Mayou et al. [41]
Al <sub>50</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12.5</sub>	2.6	1.7	Klein et al. [39]
Al <sub>52</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>11</sub>	2.3	1.6	Pierce et al. [40]
Al <sub>52</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>12.5</sub>	4.0	2.4	Mayou et al. [41]
Al <sub>52</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>13</sub>	3.4	2.0	Pierce et al. [40]
Al <sub>52</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub>	3.7	2.1	Klein et al. [39]
Al <sub>52</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12.5</sub>	4.3	2.1	Haberkmern et al. [42]
Al <sub>70</sub> Cu <sub>15</sub> Ru <sub>15</sub>	1.8	1.4	田村 [46]
Al <sub>70</sub> Cu <sub>12</sub> Ru <sub>12</sub>	4.3	2.3	Biggs et al. [44]
Al <sub>58</sub> Cu <sub>17</sub> Ru <sub>15</sub>	1.6	1.3	Mizutani et al. [43]
Al <sub>58</sub> Cu <sub>17</sub> Ru <sub>15</sub>	2.8	2.0	Biggs et al. [44]
Al <sub>55</sub> Cu <sub>22</sub> Ru <sub>13</sub>	2.6	1.2	Lalla et al. [45]
Al <sub>55</sub> Cu <sub>21</sub> Ru <sub>14</sub>	6.0	2.2	Lalla et al. [45]
Al <sub>55</sub> Cu <sub>20</sub> Ru <sub>15</sub>	7.1	4.2	Biggs et al. [44]
Al <sub>55</sub> Cu <sub>20</sub> Ru <sub>15</sub>	10.1	3.5	Lalla et al. [45]
Al <sub>55</sub> Cu <sub>19</sub> Ru <sub>16</sub>	15.1	3.4	Lalla et al. [45]
Al <sub>55</sub> Cu <sub>22</sub> Ru <sub>12</sub>	3.3	2.1	田村 [46]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>25</sub> Re <sub>9</sub>	4.4	1.6	田村 [46]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>15</sub> Re <sub>10</sub>	5.3	2.4	Honda et al. [47]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.6</sub>	4.0	3	Gignoux [50]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.5</sub>	4.8	84	Delahaye et al. [51]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.5</sub>	5.2	190	Gignoux [50]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.5</sub>	5.6	128	Delahaye et al. [51]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.5</sub>	16.0	100	Pierce et al. [9]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>22</sub> Re <sub>7.5</sub>	9.4	46.8	Lin et al. [48]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>22</sub> Re <sub>7.5</sub>	12.5	7.2	Lin et al. [48]
Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.5</sub>	30.3	30	Bianchi et al. [49]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>23</sub> Re <sub>10</sub>	4.5	10	Honda et al. [47]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>23</sub> Re <sub>10</sub>	10.9	3.1	Bianchi et al. [49]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>23</sub> Re <sub>10</sub>	25.0	32	田村 [46]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>23</sub> Re <sub>10</sub>	37.7	51	Honda et al. [47]
Al <sub>71</sub> Pd <sub>23</sub> Re <sub>10</sub>	4.5	2.6	Honda et al. [47]

まず特徴(1)について述べる。正 20 面体相の特異な電気伝導の起源としてこれまで説明されているのが、1.5 節で取り上げた、Fermi レベル付近に存在する擬ギャップと、アンダーソン局在の理論である。電気伝導率  $\sigma$  は一般的に、

$$\sigma = e^2 \cdot D \cdot N(E_F)$$

で与えられることはよく知られている。ここで  $e$  は電子の電荷、 $D$  は電子の拡散係数、 $N(E_F)$  は Fermi エネルギーにおける電子状態密度である。正 20 面体相は合金としては非常に小さい電気伝導率を持つのであるが、上式の  $N(E_F)$  を小さくする効果を持たせているのが擬ギャップであり、 $D$  を小さくする効果を持たせているのがアンダーソン局在である。擬ギャップが正 20 面体相の高い対称性から生じるものであることはすでに 1.5 節で議論したので、ここではアンダーソン局在に

について述べる。

金属でも半導体でも、周期ポテンシャル場における電子状態は、結晶全体に広がった Bloch 状態である。しかし、このポテンシャルに不純物などを付加して不規則性を与えると、Bloch 状態にあった波動関数の一部は実空間中で局在するようになる。金属中で不純物の濃度が比較的小さい場合には、この効果は現実には残留抵抗として現れ、依然として金属的な伝導を示す。不純物によって、1つの Bloch 状態にある電子が不純物によって別の Bloch 状態に散乱されるという見方ができ、不純物濃度を次第に高くすると、電子の平均自由行程  $\lambda$  ( $=v_F \tau$ 、 $v_F$  は Fermi 速度、 $\tau$  は緩和時間)が短くなるが、濃度が比較的低ければ電子が自由に運動する距離  $\lambda$  が Bloch 波の波長に比べて十分長い、つまり  $k_F \lambda > 1$

$$k_F \lambda > 1$$

の条件が成り立っている場合は、依然として金属的伝導をすることができる。しかし、不純物濃度が非常に高くなると、もはやこの条件は成り立たなくなり、電子は Bloch 的につながった状態から、ある場所に局在した状態になる。これがアンダーソン局在と呼ばれるものである。このとき、絶対0度では電気伝導は全く起らないが、有限温度ではフォノンとエネルギーの交換が可能となり、ある場所からある場所へとホッピング伝導を起こして電気伝導が生じることになる。したがって、電気伝導率の温度係数は正(抵抗率のそれは負)になる。この現象でもう1つ特徴的なことは、上式の条件が成り立っているような金属的な領域でさえも、局在の前触れが起きることがあり、この現象を記述しているのが弱局在理論である。正20面体相は実際多くのものが、上の式が成り立っている領域にあり、主に弱局在理論でその電気伝導を説明することができる。表1.3に記した研究者らの多くが、弱局在理論に基づいて、電気伝導率の温度依存性や、磁気抵抗の温度依存性を説明している。また、局在効果が生じると電子間相互作用が強くなることが知られている。これは電子局在により、電子の動的な遮蔽効果が弱くなるため、1電子近似が成り立たなくなることによる電子間のクーロン相互作用のことである。正20面体相においては、弱局

在の効果と電子間相互作用の2つで非金属的な電気伝導が説明されている。具体的には、Boltzmannの現象論にもとづいた電気伝導率  $\sigma_B$  に対して補正項を与えるという形で電気伝導率  $\sigma$  が与えられる。

$$\sigma = \sigma_B - \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{L_1} \right)$$

ここで、 $\lambda_0$  は不純物などの弾性散乱による平均自由行程、 $L_1$  は電子波の位相の記憶が保たれる長さであり、非弾性散乱が起きない空間的な領域の広がり意味する。つまり  $L_1$  の温度依存性が、電気伝導率の温度依存性を決めているわけである。まず、弱局在理論の場合、 $L_1$  は次のように与えられることが知られている。

$$L_1(T) = \sqrt{3D \tau_1(T)} \propto \left( \frac{1}{T^p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ここで、 $\tau_1$  は非弾性散乱の緩和時間である。ここで、電子・フォノン散乱が主要である場合、係数  $p$  は 2~4 の値をとり、電子・電子散乱が主要であるときは 1~2 の値をとる。通常正20面体相では弱局在理論でよく説明できる場合には、 $\sigma$  はほぼ  $T$  に比例する。次に電子間相互作用の場合、は次のように与えられる。

$$L_1(T) = \sqrt{\frac{\hbar D}{k_B T}}$$

したがって、 $\sigma$  は  $\sqrt{T}$  に比例する。

続いて、特徴(2)について述べる。合金系によって抵抗率が大きく異なることは、構成元素の違いによってポテンシャルの強さが異なることを意味するので、上で述べた電子局在効果にも影響を与えるものと考えられる。正20面体相の傾向として、Alと遷移金属(価電子帯に  $sp$  電子だけでなく  $d$  電子を有する)とで構成された正20面体相は、たいいていの場合、Alと典型元素(価電子帯に  $sp$  電子のみ有する)との正20面体相より高い電気抵抗率を有する。したがって、ポテンシャルの強さを決定する要因の1つが、Alと遷移金属との混在にあると考えられる。一方、近似結晶にたいするバンド計算や分光測定などから、Alと遷移金属との間に軌道の混成があることが示唆されており、擬ギャップを深くしていると考えられている。本研究では特にこの点に着目して、結合性の実験的解明を行なうことにしている。

次に特徴(3)であるが、非常に組成依存性が大きい原因の1つはバンド計算の結果から示唆されたスパイクな電子状態密度から考察できる。組成をわずかに変化させると、価電子濃度  $e/a$  で与えられた Fermi 波数変わる。この時 Fermi レベルがスパイクな電子状態を横切るとき、ピーク位置と谷間の位置では大きく電子状態密度が異なるので、結果として電気抵抗率に大きな変動が現れると考えられることができた。

最後に特徴(4)であるが、測定者によって値が大きく異なるのは、仕込み組成は同じであるが、作製条件によって実際の組成は微妙に変化し、これがわずかな組成のずれをもたらしているからである。したがって、特徴(3)で述べた組成依存性に大きく左右された結果として生ずるものである。準結晶を材料として応用するためには、この特徴(4)で述べた問題をいかに克服するかが重要であると思われる。

## 1.6.2 近似結晶相に対する研究の重要性

1.3.3節で、様々な合金系において近似結晶相の生成が確認されていることを述べたので、本節ではこれらの電気物性についての研究経過について解説する。初期の研究において、近似結晶の電気物性が正20面体相のそれと同じ興味があることを示した例として挙げられるのが、Biggsらによる  $\alpha$ -AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶の電気物性に関する研究結果である[62]。彼らは 12Å 程度の格子定数を持つこの近似結晶の電気抵抗率とその温度依存性が、正20面体相のそれに匹敵することを報告した。この結果を皮切りに、様々な近似結晶相で電気物性が調べられ、正20面体相的な物性を示すもの、金属的な振る舞いをするものなど、合金系によって様々な傾向を示すことが分かった。現在までの結果を表1.4にまとめた。表には、先述のように正20面体相を RT型と MI型に分けて示してある。表を見ると、近似結晶の電気物性は次のように整理できる。RT型、MI型ともに、格子定数が大きくなるにつれて、金属的振るまいから準結晶的な物性に移行する傾向がある。格子定数が大きくなるということは、正20面体相に対する構造の近似度が上がり、

表 1.3 近似結晶の格子定数と電気抵抗率

正 20 面体相の種類	合金系とその組成	格子定数 $a$ [Å]	電気抵抗率 (室温) $\rho$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$\rho$ の温度係数の符号	文献番号
RT	$\text{Mg}_{99}\text{Ga}_1\text{Al}_{1.32}\text{Zn}_{0.68}$ (2/1 立方晶)	23.0	107	負	[54]
	$\text{Mg}_{99}\text{Al}_1\text{Zn}_0$ (2/1 立方晶)	22.9	140	負	[55]
	$\text{Mg}_{99}\text{Al}_{0.85-0.92}\text{Zn}_{0.05-0.08}$ (1/1 立方晶)	14.1~14.4	76~38	正	[55]
	$\text{Mg}_{99}\text{Ga}_1\text{Al}_{1.32}\text{Zn}_{0.68}$ (1/1 立方晶)	1.42	65	正	[54]
MI	$\text{Al}_{13}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_1$ (3/2 菱面体晶)	32.18	3500	負	[56]
	$\text{Al}_{13}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_1$ (3/2 菱面体晶)	32.2	2800	負	[41]
	$\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}_2$ (1/1 立方晶)	12.66	3000	負	[52]
	$\text{Al}_9\text{Cu}_{18}\text{Ru}_{15}$ (1/1 立方晶)	12.40	800	正	[57]
	$\text{Al}_9\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{12}\text{Si}_2$ (1/1 立方晶)	12.33	1700	負	[17]
	$\text{Al}_{11}\text{Cu}_{19}\text{Ru}_{10}$ (1/0 立方晶)	7.74	800	正	[57]
	$\text{Al}_1\text{Re}$ (1/0 立方晶)	7.53	24	正	[58]

正 20 面体クラスターの階層構造がより多重になることを意味している。RT 型では格子定数が約 23Å の近似結晶で準結晶的な物性を示すようになり、これ以上の格子定数を持つものは全て準結晶的である。また、本研究で対象としている MI 型では、格子定数が 12~13Å の 1/1 立方晶近似結晶で準結晶的なものと金属的なものが混在している状況である。従って MI 型では、どちらの物性によるかは、合金系によって違う。近似結晶が準結晶のように非金属的になることから、近似結晶においても準結晶の非金属的物性の起源をすでに有していると考えられることは自然である。また、合金系による違いが大きいということは、Al と他の元素、とりわけ遷移金属との共存によるポテンシャルの強さの違いが電気物性の違いとして現れていることを示唆している。つまり、非金属的な近似結晶中の原子構造を精密に調べ、正 20 面体クラスターの原子配置や、原子間距離などを評価すると同時に、結合性の評価を行なうことで、正 20 面体相準結晶の非金属的性質を理解することが出来るものと思われる。結合性に着目した理由は、第 4 章の緒言で言及する。近似結晶は周期構造を持つ通常の結晶であるから、結晶構造解析により単位胞中の原子配列を精密化できるため、原子構造と電気物性の関係を理解するために非常に重要である。本研究では、近似結晶にすでに存在している、非金属的物性の起源について追求していくことになる。

## 1.7 準結晶の特異な電気物性を利用した新材料の可能性

特異な原子構造を持つ準結晶を何らかの新材料として応用できないかどうかについて、準結晶の有する様々な特異な物性が明らかになるにつれて、関心をもつ研究者が現れるようになった。アモルファス金属が磁性材料や構造材料としての応用の道を開いたように、準結晶に対しても夢のある物質であると多くの研究者が考えていた。しかし、最近まで実用化の道筋が立つほどの応用例はほとんど提案されておらず、製品化したといえは唯一フランスにおいて、AlCuFe 正 20 面体相をコーティングさせたフライパンが発表されたに過ぎない。この他に、準結晶を材料として応用する試みについては、Al 合金のマトリクス中に Al 系準結晶粒を分散させた分散強化構造材料[59]や、TiZrNi 系正 20 面体相の水素吸蔵に着目した研究[60]などがある。しかし、1.7 節で述べたような、準結晶の最も特徴的な電気物性を積極的に利用した材料の開発についての研究例はほとんどない。あえて例を挙げると、吉澤によって提案された、電子局在効果を利用した温度素子としての応用である[61]。彼は、従来の薄膜温度素子のような構造の乱れを導入した 2 次元電子局在効果よりも、正 20 面体相のように構造の乱れを導入する必要のない本質的な電子局在効果を利用することで、熱サイクル安定性を向上させることが可能であると提案している。

ここで、正 20 面体相は金属と半導体の中間的な性質を持つことをもう一度考えてみると、この性質を利用した材料として、新たに熱電変換材料を挙げることができる。熱電変換材料は、近年、エネルギー問題や環境問題が叫ばれるようになって、発電所、ゴミ焼却炉や自動車などの廃熱利用に有効であることから盛んに研究が行なわれるようになってきている。主に熱電発電や熱電冷却・加熱などのサーモジュールとして利用されるが、メンテナンスフリーという特徴を有しており、その熱電特性の改善に多くの研究がなされている。熱電材料の性能は、性能指数  $Z$  と呼ばれる量で評価され、 $Z = \sigma S^2 / \kappa$  で与えられる。ここで、 $\sigma$  は電気伝導率、 $S$  は Seebeck 係数、 $\kappa$  は熱伝導率である。つまり、熱電能及び電気伝導率が大きいほど、また熱伝導率が小さいほど性能指数が大きく、熱電特性が良い。一般に、 $S$  は半導体で大きく  $\sigma$  は金属で大きい。正 20 面体相は基本的に金属であるが、 $\sigma$  はドーブした半導体並みで異常に小さい。また正 20 面体相の  $S$  は金属としては 1 桁程度大きいことが知られている。したがって、正 20 面体相において、金属の利点である大きな  $\sigma$  と半導体の利点である大きな  $S$  を併せ持つ、性能の高い熱電材料が生まれる可能性がある。正 20 面体相の熱電特性を評価することは、準結晶の応用の道を開く上でこれまでになく重要な研究であると考えている。また、本研究で扱う Al 系正 20 面体相を熱電材料として利用しようとしている、室温から 700°C 程度までの温度範囲で実用的なレベルに達しているのは、BiTe 系、PbTe 系半導体である。しかし、これらの半導体は毒性の強い元素で構成されているため、将来熱電性能が向上したとしても環境に対する負荷の面で問題が残ることになる。そこで、Al 系準結晶でこれらの半導体の性能に達するものを見出せるかどうかが必要であると考えている。

## 第2章 Al系正20面体相及びその 近似結晶の試料作製

### 2.1 緒言

本研究における試料作製は、1相準結晶及びその近似結晶相の単相試料を作製することを目的とする。合金系は、1相の中でも特に電気抵抗率の高い、AlPdRe系、AlCuRu系に着目した。また、正20面体クラスターの結合性を評価する上で上記の合金系とも関連があると思われる、AlMnSi系1/1立方晶近似結晶相( $\alpha$ 相)、Al<sub>13</sub>Re立方晶近似結晶相の単相試料の作製も行なった。

本節では、まず従来より行なわれてきた準結晶及び近似結晶の作製方法について簡単に述べ、その後本研究における試料作製の方針について触れる。

#### (1)液体急冷法

溶融した液体合金を急速に窒置に冷却することによって、準安定相の物質を作製することができる。準結晶発見当時や安定相準結晶が発見されるまでの間は、AlMn系をはじめとする様々な合金系で準安定相の形で準結晶試料が作製された。液体急冷を行なう方法の一つに単ロール法がある。単ロール法の詳細については次節で述べるが、この方法により組成や組織の均質な試料を作製することができる。安定相準結晶は、この均質な試料をアニールすることによって生成する。

#### (2)通常凝固及び焼鈍による方法

安定相準結晶の発見以来、1相の生成する組成でアーク炉や高周波加熱炉、抵抗加熱炉で作製した母合金を焼鈍することにより単相試料が多くの合金系で作製された。電気物性、磁気特性、機械的特性など、これまでに行なわれている安定相準結晶の物性評価のための試料は、そのほとんどが単ロール法かこの方法かのどちらかで作製されている。

#### (3)単準結晶作製法

包晶反応を制御して単準結晶塊を作製する方法も行なわれている。比較的簡便な方法は、予め仕込み組成からアーク炉で作製した母合金か、または構成元素単体の粉末を混ぜ合わせたものを坩堝に入れ、包晶点より徐冷する方法である。この方法で数十 $\mu$ m～数mm程度の直径の単準結晶塊を作製できる。主に、X線4軸回折計を用いた構造解析用の試料として用いられる[62][63]。AlCuFe系では、約1cmのサイズの試料が作製されている[64]。Bridgman法による単準結晶の

#### 2.2 試料作製のプロセス

25  
作製も、AlPdMn系において行なわれている[65]。また、この方法で作られたAlPdMn単準結晶を種結晶として、Czochralski法によって直径1cm、長さ5cmの単準結晶塊がYokoyamaらによって作製された[66]。最近では、ゾーンメルティングによって、同じくAlPdMn系単準結晶の作製が行なわれている他[67]、AlPdRe系でも徐冷法によって数mmの大きさの単結晶塊の作製が行なわれている[68]。

#### (4)メカニカル・アロイング法

Mizutaniらは、メカニカル・アロイング法を用いて、Al-Mg-Zn系準結晶の準安定相合金を作製している[69]。

#### (5)スパッタリング法

Al系3元合金を基板に蒸着させる場合、それぞれの元素の蒸気圧は当然異なるため、それぞれの元素から独自に同じ基板へ交互に蒸着させて、希望の組成に合わせた多層膜を作り焼鈍することにより行なう。準結晶薄膜を蒸着によって作製する場合によく用いられる方法である。

AlCuRu系や、AlPdRe系正20面体相においては、これまでに多くの研究者が、液体急冷法によるリボン試料を用いて電気物性測定などを行なってきた。液体急冷したリボンは、組成や組織が比較的均一で、正20面体相の生成反応(包晶反応)をより効果的に促進することができる均長を有していたため、アニール後も均質な試料を得ることが出来た。従って、現在のところ物性研究に最も適した試料である。しかしながら、試料サイズは数mm径の大きさが精一杯である上、正20面体相の非常に脆い性質のため、このリボン状試料はそのままでは少しの刺激ですぐに割壊してしまい、とても材料として使用できる形状ではない。本研究では、熱電材料や温度素子としての利用可能性を検討することに主眼を置き、実用材料に適した試料の作製を行なうことを目的とする。従って、熱電モジュールや各種素子として十分な大きさを持った均質なサンプルを、再現性よく大量に作製できるようなプロセスを用いなければならない。液体急冷法以外の方法では、例えば(3)単準結晶作製法は均質性があまり良いとは言えない上に、得られる試料のサイズが小さい点が挙げられる他、(5)スパッタリング法は1度に少量しか得られないため、大量生産には向かないという欠点がある。そこで本研究では、液体急冷を経ることなく、しかもなるべく簡便な方法で正20面体相の試料作製を行なうため、(2)通常凝固及び焼鈍による方法を用いた。AlPdRe系正20面体相の場合はアーク溶解後の母合金を切り出してアニールする方法を採用し、AlCuRu系正20面体相の場合はアーク溶解後の合金を高周波誘導加熱により再溶解して、その後アニールするという方法を採用した。このように、試料作製法として(2)を採用することによって、その他の方法で作製した試料と物性が異なる可能性については、特にこれまで物性研究によく用いられてきた、(1)液体急冷後アニールしたリボン試料と比較した結果が報告されており[46]、AlPdReでは電気抵抗率の温度依存性や、磁気抵抗、Hall係数に関してそれぞれの値に作製法による違いは見られないことが報告されている。

### 2.2 試料作製のプロセス

本研究では、準結晶及び近似結晶の単相試料は、液体急冷単ロール法による脆くて薄いリボン状試料ではなく、なるべく均質なバルク状試料を作製することになっている。しかし、バルク状試料では単相で均質な試料が得られにくい、例えばAlCuRu近似結晶などに関しては、単ロール法も採用した。以下に、各プロセスの詳細について述べる。

## アーク炉による母合金の作製

本研究で作製する試料はいずれも、最初にアーク炉によって作製した母合金を用いて得た。まず、それぞれの構成元素の単体試料を電子天秤で秤量した後、これらをアーク炉にセットする。溶解前の単体試料の形状及びアーク溶解の条件は、下の表 2.1 にまとめてある。単体試料は、主に粉末状のものを用いているが、これは下記の試料反転回数で十分に均一に混合するためであり、その粒度は200メッシュ程度のものである。AlCuRu 合金では Cu としてチャンク状のものを用いた母合金もあるが、全て粉末状のものを用いて作製した場合と比較しても、X線回折による試料同定や熱処理後の試料に相違点は見られない。溶解前に、各粉末試料を葉包紙上に十分に混ぜ合わせた後、ハースの上にセットした。1度 Ar ガスでバージした後、DP にて  $10^{-6}$  Torr 程度まで減圧してから Ar を所定の気圧まで導入して溶解した。溶解の初回は、試料粉末の飛散を極力防ぐために電流を 200A から最大 300A 程度にし、試料反転後 2 回目以降の溶解は試料を均一に混合し溶解させるため、これより大きな電流値とした。アーク炉は、日進技研製 (NEV-ACD-05) である。

表 2.1 アーク溶解による母合金作製の条件

	AlPdRe, AlRe 合金	AlCuRu 合金	AlMnSi 合金
溶解前の単体元素の純度・試料形状	Al:99.99%, 粉末 Pd:99.99%, 粉末 Re:99.9%以上, 粉末	Al:99.99%, 粉末 Cu:99.99%, チャンク または粉末 Ru:99.9%以上, 粉末	Al:99.99%, 粉末 Mn:99.99%, チャンク Si:99.999%, 粉末
溶解中の Ar 雰囲気気圧	35 cm Hg		
溶解電流	粉末溶解時最大 300 A 試料反転後 400~500 A	粉末溶解時最大 300 A 試料反転後 300~400 A	粉末溶解時最大 300 A 試料反転後 300~400 A
試料反転回数	7~8 回	4~6 回	4~6 回

## 単ロール装置による液体急冷試料の作製

液体急冷によるリボン状試料の作製は、日進技研製単ロール型液体急冷装置を用いて行なった。単ロール装置の概略図を図 2.1 にまとめてある。まずアーク溶解後の母合金を精密切断機で適当な大きさに切り出した後、石英ノズル管に入れてチャンバー内を RP で減圧し、Ar ガスで 1 度バージする。再び 20~30 分 RP で減圧した後、Ar ガスを導入して所定の雰囲気気圧及び噴射圧にセットする。次に、ノズル管の周囲に巻かれた高周波誘導コイルによって試料を数秒ないし数分加熱して完全に溶解させ、これに Ar ガスで圧力を加えて高速回転している銅製のロール上に溶湯を噴射する。溶湯はロール上で急冷凝固してリボン状試料となる。表 2.2 に本研究における液体急冷の条件を示す。

表 2.2 単ロールによる液体急冷の条件

ロール材質	Cu
ロール径	2.50 mm $\phi$
回転数	2000rpm or 2500rpm
高周波電流の出力	約 7 kW
石英管のノズル径	0.5mm $\phi$ ~ 1.0mm $\phi$
ギャップ	0.2mm ~ 0.3mm
Ar 雰囲気気圧	0.05atm ~ 0.3atm
噴射圧	0.7atm ~ 0.8atm

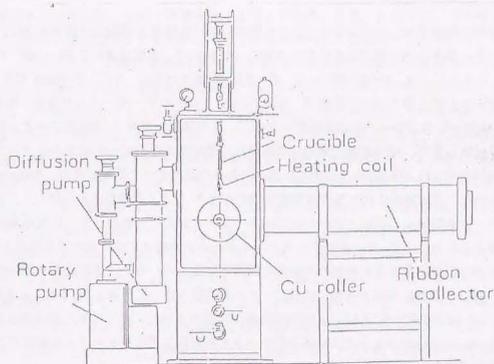


図 2.1 液体急冷単ロール装置の概略図

## 高周波誘導加熱による母合金の再溶解

アーク溶解後の母合金の均一化を図る目的で、AlMnSi 試料全てと AlCuRu, AlPdRe 試料の一部について、母合金を砕いて石英管に入れ、高周波誘導加熱によって再溶解した。再溶解は、単ロール装置の試料溶解部をそのまま用いており、溶解までのセッティングの詳細は、単ロール法と同じである。チャンバー内の試料の溶解の様子は、ガラス窓を通して見ることができる。再溶解する試料は全て、目視にて試料の溶解を確認してから 30 秒 ~ 1 分程度そのまま溶解した後が冷した。

### 熱処理方法

本研究で作製した試料は全て、バルク状試料の場合も液体急冷後のリボン状の場合もともに、石英管に封入した後管状電気炉にセットして焼鈍する方法を用いて熱処理した。まず、Ta 箔で試料を包んだ後、石英管に入れて RP で減圧する。Ar ガスで3回バージした後、再び20分程度 RP で減圧し、所定の気圧に設定して封入する。焼鈍時の気圧及び焼鈍時間は合金系及び試料によりそれぞれ異なる。所定の時間で焼鈍を終えた試料は、石英管ごと水中に投入して焼入れた。

## 2.3 試料の評価方法

### 試料の相同定

作製した試料の相同定は、マックスサイエンス社製の回転対陰極型 X 線粉末回折装置 MXP18 を用いて行なった。管電圧及び電流はそれぞれ 40kV、200mA で、角度は  $2\theta$  で  $10\sim 100^\circ$  の範囲で測定した。各スリットは、DS-RS-SS が  $1^\circ$ 、 $-0.3\text{mm}$  または  $0.5^\circ$ 、 $-0.5^\circ$ 、 $-0.15\text{mm}$  であった。準結晶相に伴い生成する第2相の結晶相は、JCPDS カードなどのデータベースで検索、あるいは Pearson's handbook などからの結晶学的データを用いて計算した粉末 X 線回折ピークと照合することで行なった。また、近似結晶の単相性の評価は、準結晶の回折ピーク位置からリニアフェイズの理論によって(1.17)式により求められる近似結晶の回折ピーク位置を求め、Edagawa によって提案された、近似結晶に対する相対強度を求める方法(1.3.2節参照)を利用して、近似結晶の回折パターンを計算し、これと試料の回折パターンとを照合して行なった。近似結晶の回折ピークを計算するにあたって、その参照データとなる準結晶の準格子定数を求める必要があるが、これはその試料の組成に最も近い組成の準結晶の準格子定数を用いるか、近似結晶と思われるピークのうち、(擬)5回軸に相当する強い回折ピークの面間隔を用いて計算した。また、 $\alpha$ -AlMnSi 相 (AlMnSi 1/1 近似結晶) 及び  $\text{Al}_3\text{Re}$  近似結晶相は前述のとおり、すでにその構造はよく知られており、Pearson's handbook などの結晶学的データから計算した回折ピークと比較することで単相性の評価ができた。

### 局所組成などの評価方法

作製した試料の組織観察は、FE-SEM (日立製・S-4200)、または EPMA (島津製作所製・EPMA8705) を用いて行なった。また、数  $\mu\text{m}$  オーダーの局所組成分析は、FE-SEM に付属のエネルギー分散スペクトル法 (EDS) 分析装置を用いるか、EPMA によって波長分散スペクトル法 (WDX) を用いることによって行なった。どちらも試料を SiC 粉末などで研磨して平滑な面を出した後、銀ペーストを用いて試料ホルダーにセットした。試料からの X 線の強度に対しては、ZAF 補正を施して、試料組成を求めた。

## 2.4 試料作製結果

### 2.4.1 AlPdRe 系合金

#### (1) 正20面体相の単相試料作製

AlPdRe 系合金は、アーク溶解した母合金を切り出し、アニールすることにより作製した。2.2節で述べた、様々な正20面体相の作製方法の中で、最も簡便な方法であるが、この合金系においては、液体急冷単ロール法と並んで、最も単相度が高く質の良い試料が作製されてきた。熱処理温度は、低温側と、高温側に便宜上分けることにする。低温側は、 $850^\circ\text{C}$  で30時間程度までアニールを行ない、高温側は  $920\sim 950^\circ\text{C}$  で12時間までアニールを行なった。2種類に分けたのは、熱処理温度が電気物性に及ぼす影響を調べるためである。また、5章で述べる組織形成の様子を観察する場合、組織変化が比較的ゆっくりであると期待して低温側アニールに対して実験を行なった。ここではまず、各熱処理温度における正20面体相の単相試料の作製結果について述べる。図2.2に、作製した試料の全仕込み組成を3元図にプロットした。正20面体相は、図中で1相と呼んで、その組成域を示してある。他の組成の試料も、全て相同定した結果を示してある。ただし、図中の全ての試料は、 $850^\circ\text{C}$  においてアニールした試料である。また、仕込み組成の数は、厳密な意味で正20面体相周辺の3元素等温状態図が作製できるほど多くないので、各相の生成領域は模式的に示していることを述べておく。本研究で単相試料を作製したのは、Pd 濃度を20 at% に固定して、Re 濃度を变化した、それぞれ  $\text{Al}_{72.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{7.5}$ 、 $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Re}_8$ 、 $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$ 、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  の組成の試料と、 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{9.5}$ 、 $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_9$  の組成の試料である。それぞれ、各成分の濃度が0.5 at% ずつ異なっている。まず、Pd20 at% 固定で Re 低濃度の試料の粉末 X 線回折パターンを図2.3に示す。 $\text{Al}_{72.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{7.5}$  より Re 濃度が低いと、図の一番下に示したような、第2相が混入する。この相の一部のピークは  $\text{Al}_3\text{Pd}$  結晶相のそれと一致するのであるが、全てのピークを完全に Al-Pd 系や、Al-Re 系などの2元素の化合物で同定することは出来なかった。そのため、誤解のないように、これらのピークを未知相としてそのまま図に示した。Al-Pd-Re の3元合金の化合物と思われるが、この第2相が入ることにより電気物性は金属的になることを確認している。次に、Pd20 at% 固定で Re が高濃度の試料の粉末 X 線回折パターンを図2.4に示す。 $\text{Al}_{72.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{7.5}$  より Re 濃度が低いと、図の一番上に示したようなパターンを有する未知相が生成する。この相も、これまでに晶系や結晶構造の知られていない、未知の Al-Pd-Re 化合物であると思われる。焼いて、図2.5には、Pd、Re 濃度をともに変化させた  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20.5}\text{Re}_{8.5}$ 、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21.5}\text{Re}_9$  の試料の粉末 X 線回折パターンを示す。この図の中で、 $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21.5}\text{Re}_9$  の試料はごくわずかであるが、 $\text{Al}_3\text{Pd}$  結晶相が混じっていることが分かる。正20面体相の単相が作製できた組成は、田村によって作製された AlPdRe 正20面体相[46]の組成域内にあり、彼の結果と概ね一致している。これらの試料を代表して、 $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の組成の試料の組織を FE-SEM で調べ、EDX によって元素分布を調べた結果を図2.6に示す。一番上の SEM 像を見ると、 $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の試料はかなりポーラスな組織を有していることが分かる。このような組織は、他の組成の正20面体相においても同様である。このポーラス組織について調べた結果は、5章で詳しく述べている。図2.6の下には、試料面の数十  $\mu\text{m}$  四方の組成分布を示したが、EDX の組成分布を見る限り、各元素そ

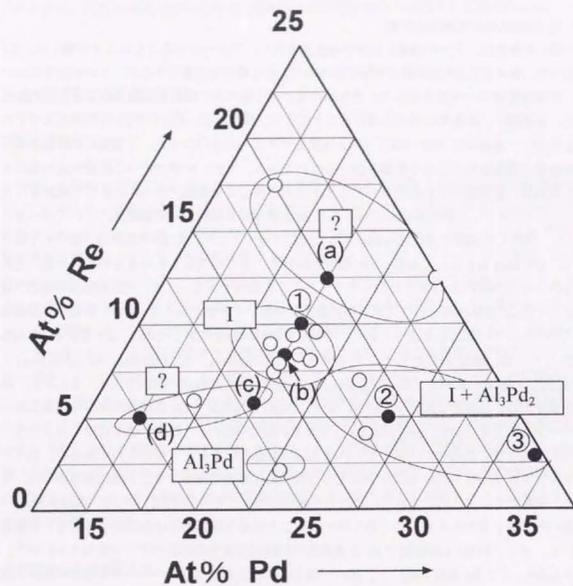


図 2.2 作製した AlPdRe 試料の全仕込み組成。I は正 20 面体相。  
? で示した相は X線回折パターンから相同定できていない未知相である。

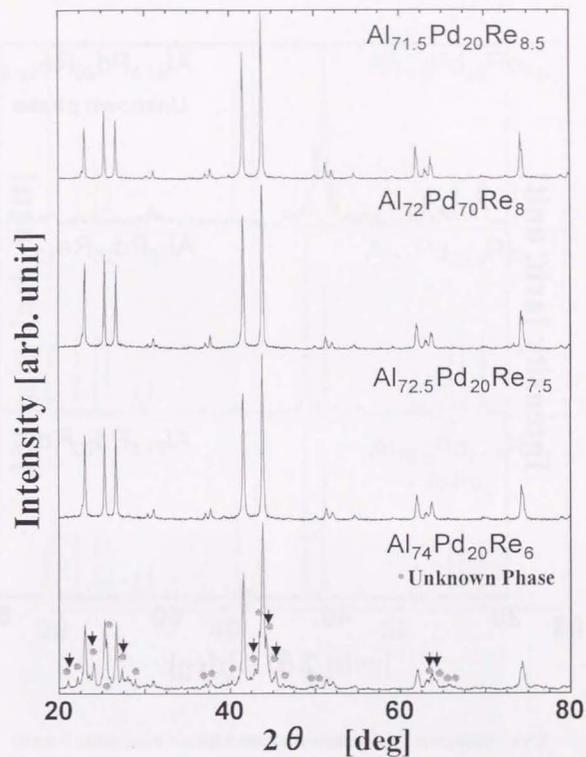


図 2.3 Pd20 at% 固定で Re 低濃度の試料の粉末 X線回折パターン (850°C アニール)  
矢印は Al<sub>3</sub>Pd とと思われるピークである。

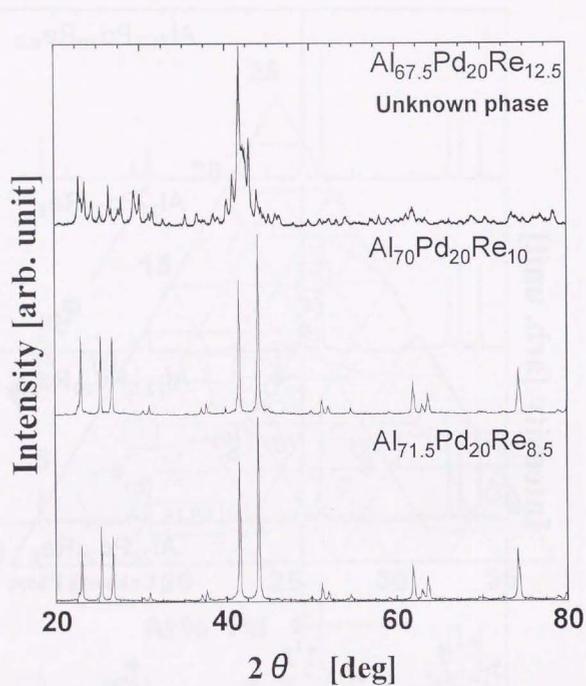


図 2.4 Pd20 at%固定で Re 高濃度の試料の粉末 X線回折パターン (850°Cアニール)

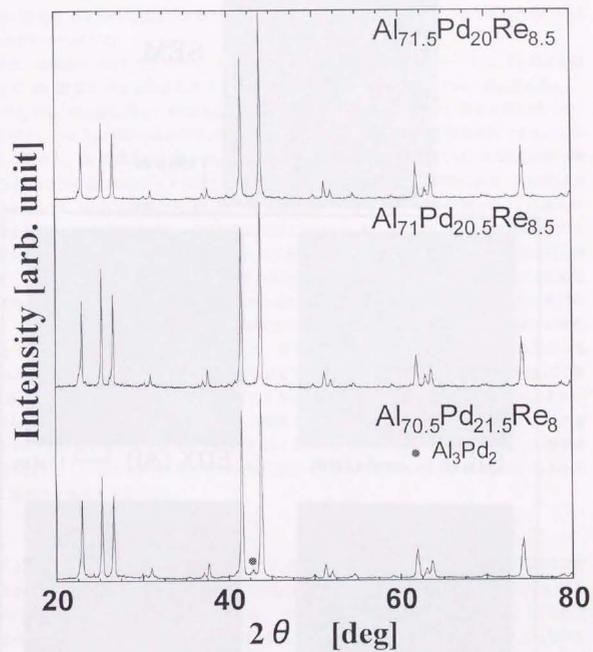


図 2.5 Pd、Re 濃度ともに高濃度の試料の粉末 X線回折パターン (850°Cアニール)

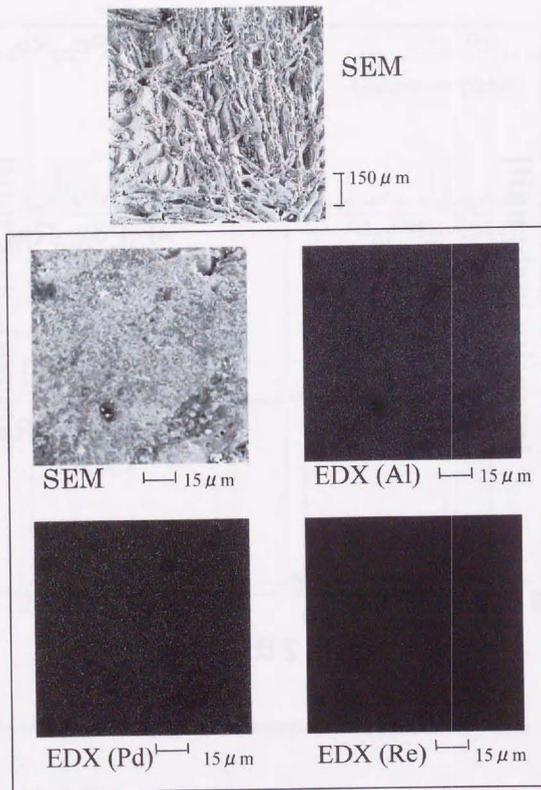
$\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  (850°C30時間アニール後)


図 2.6  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の試料の FE-SEM 像と、EDX による元素分布 (850°Cアニール)

それぞれ均一に分布しているようである。しかし、EPMA で同じ試料の任意の点をいくつか選んで点分析 (ビーム径は数  $\mu\text{m}$ ) を行なうと、 $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{19.8}\text{Re}_{8.5}$  を中心に各元素が  $\pm 1.0\text{at}\%$  程度でばらついていることが分かった。Al と Pd が少量減少しているが、これは Al、Pd、Re それぞれの間の融点が大きく異なるために、アーク溶解や、アニール時に Al が蒸発したり Pd が飛散したりしたためである。本研究で作製した試料は仕込み組成が 0.5at% 刻みであったが、850°C の試料では試料の組成を 0.5 at% の精度で制御できているとは言えない。このことは、後の電気物性の評価 (2.5 節) でも述べる。

次に、高温側の 950°C でアニールした試料について報告する。高温側については、Pd 濃度を固定して Re 濃度を 0.5 at% 変化させた試料のみ作製した。組成はそれぞれ、 $\text{Al}_{72.6}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$ 、 $\text{Al}_{72.6}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 、 $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$ 、 $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 、 $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  である。図 2.7 に粉末 X 線回折パターンを示す。これらの試料は基本的にどれもシャープな回折ピークを有する単相試料である。しかしよく見ると、Re 高濃度側の  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ 、 $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の試料に関しては、正 20 面体の強い 5 回軸である (211111) ピークの近傍にほんのわずかに第 2 相のピークが見られる。相同定はできなかったが、850°C の試料で指摘した、Re 高濃度側の未知相のピークの位置と合う。これらの試料を代表して、X 線回折パターンで完全に単相と判断した  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の組成の試料と、ごくわずかに第 2 相の混じった  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{30}\text{Re}_9$  の組成の試料の FE-SEM 像と EDX による元素分布の様子を、図 2.8、図 2.9 にそれぞれ示す。完全な単相試料 (図 2.8) は、Al、Pd、Re とともに EDX 像では均一に分布していることがわかる。しかしながら、EPMA によって同一試料の点分析を行なうと、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  を中心に約  $\pm 0.5\text{at}\%$  程度のばらつきがあることが分かった。850°C の試料に比べ、組成のばらつきは幾分少ない。また、図 2.9 のように、第 2 相のごくわずかに混じった  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{30}\text{Re}_9$  の試料は、実際に EDX で元素分布を見ると、正 20 面体相中に点在する形で、Pd 濃度の低い分布を持つ小さな領域が存在することが分かった。この領域は、EDX で探し当てるのが大変なほど、互いに孤立して分布している。最後に、 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{30}\text{Re}_9$  の試料の粒径を推定するために最適な FE-SEM 像を測定しており、これを図 2.10 に示す。図をみると、数  $\mu\text{m}$  の大きさの単相結晶粒が集まっている様子が見られる。この粒径の推定は、後の熱電特性の評価 (6.3.3 節) のところで、重要な知見として扱う。

## (2) 近似結晶試料の探索

正 20 面体相を形成する合金系のほとんどで、正 20 面体相の組成域近傍に近似結晶相の生成が確認されている。例えば、Al-遷移金属系の安定相では、AlCuFe、AlCuRu、AlPdMn のいずれの系においても、近似結晶の生成が確認され、一部は単結晶構造解析もなされている。1.7.2 節でも述べたように、AlPdRe 正 20 面体相の非金属性の起源を結合性の評価をすることによって明らかにするためには、AlPdRe 系においても近似結晶相を作製し、その電子密度分布解析を行なうことが求められる。そこで、ここでは AlPdRe 系において、近似結晶相の探索を行なった結果について述べる。正 20 面体相の組成域を決める 1 つの目安が、Hume-Rothery 則に従うとされる価電子濃度  $e/a$  である。AlPdMn 正 20 面体相では、2/1 立方晶近似結晶の生成が Waseda 氏によって確認されている [70]。Re の  $e/a$  は Mn のそれと同じであり、正 20 面体相の組成域も互いによく似ていることから、AlPdMn で 2/1 立方晶の生成した  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{30}\text{Mn}_4$  の組成を参考にして、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{30}\text{Re}_4$  とその近傍の組成の試料を作製し、750°C、850°C、950°C の 3 つの温度でアニールしたが、作製した試料は正 20 面体相と  $\text{Al}_3\text{Pd}_5$  結晶相の混相ばかりであった。近似結晶の生成が

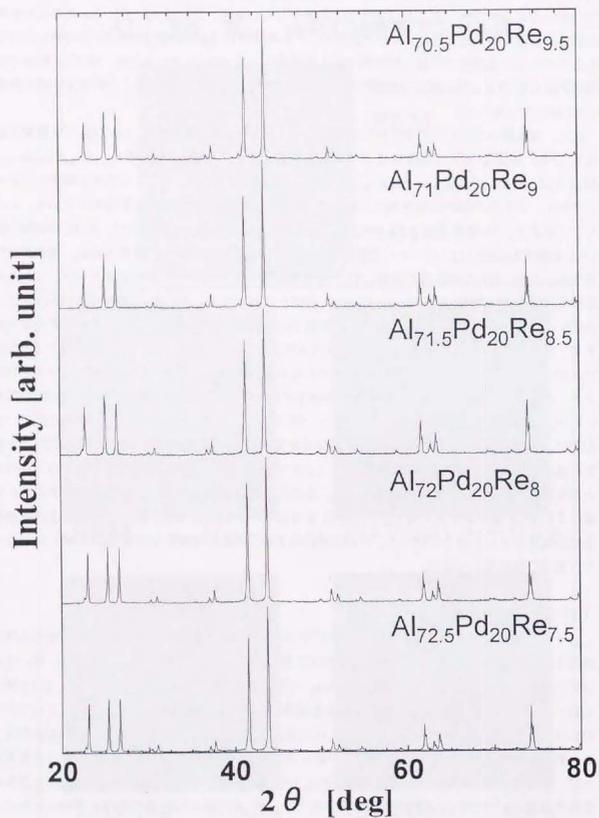


図 2.7 Pd20 at%固定でRe濃度変えた場合の試料の粉末X線回折パターン (950°Cアニール)

$\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  (950°C12時間アニール後)

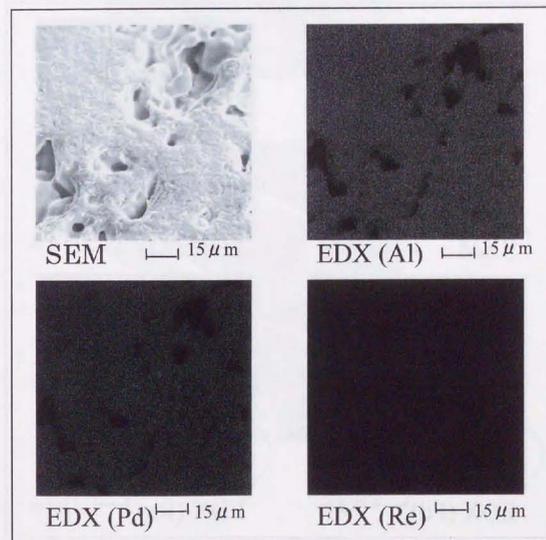
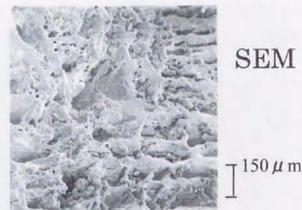
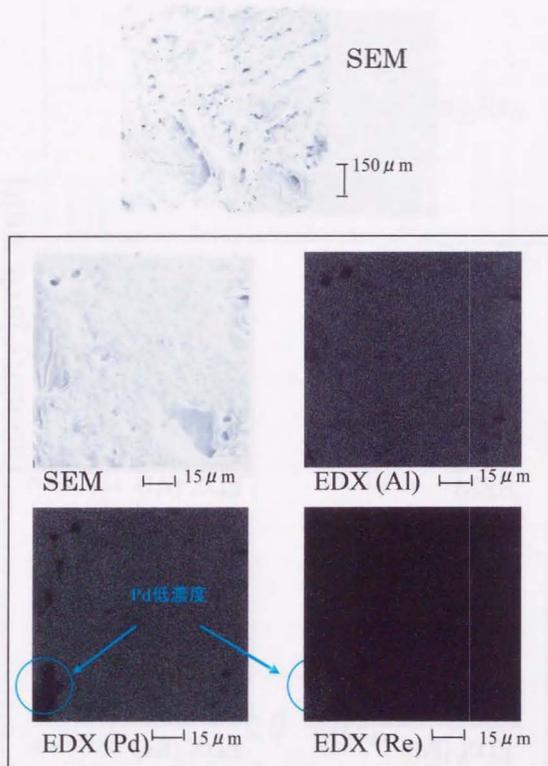
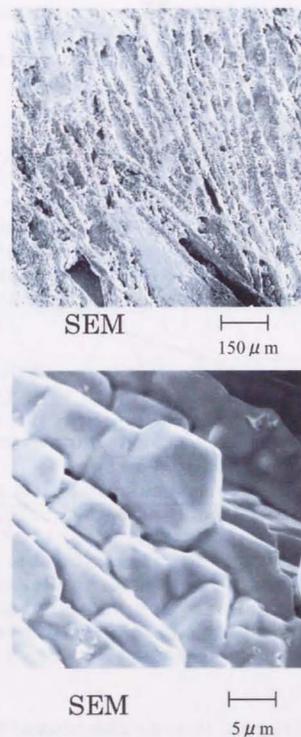


図 2.8  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の試料の FE-SEM 像と、EDX による元素分布 (950°Cアニール)

Al<sub>71</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>9</sub> (950°C12時間アニール後)図 2.9 Al<sub>71</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>9</sub> の試料の FE-SEM 像と、EDX による元素分布 (950°Cアニール)Al<sub>71</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>9</sub> (950°C12時間アニール後)図 2.10 Al<sub>71</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>9</sub> の試料の FE-SEM 像(2) (950°Cアニール)

第2章 Al系正20面体相及びその近似結晶の試料作製確認できなかった原因として、Reの $e/a$ はMnと同じであるが、原子半径(Goldschmidt半径)はReの方がMnより大きいため、近似結晶のパッキングがAlPdMnと若干異なり、AlPdReでは少し離れた組成で生成しているのではないかと考えている。Krajciらは最近、AlPdMn正20面体相の高次元法による構造モデルに基づいて、バンド計算用に1/1から13/8立方晶までの近似結晶の組成を計算している[71]。彼らによる2/1立方晶の組成は $Al_{0.8}Pd_{2.2}Re_{0.8}$ であるが、その組成近傍の $Al_{10.8}Pd_{41.8}Re_8$ は本研究では正20面体相にほんのわずかの $Al_3Pd_2$ 結晶相が混入した試料であった。AlPdMnにおいて、2/1立方晶の組成域は1at%程度の狭い範囲しかないため、現時点では2/1立方晶が存在しないという結論はできないが、AlPdReにおいても見つけるのが困難なほど組成域が小さいことが考えられる。

#### 2.4.2 AlCuRu系合金

AlCuRu系正20面体相は、アーク溶解後のインゴットを再び高周波で再溶解した母合金をアニールすることによって直径7~8mm、長さ5~8mmの円柱状のバルク試料を作製した。近似結晶は単ロール法で得た液体急冷リボン試料をアニールするか、正20面体相の作製方法と同じにするかの2つの方法を用い、作製の再現性などの良好な方法を採用することにした。

##### (1) 正20面体相試料

図2.11に、再溶解して作製した試料の組成を示す。試料のアニール温度は、800℃と900℃であった。再溶解によって作製した正20面体相の組成域は2つのアニール温度でそれほど変わりなかった。図2.12と図2.13に作製した試料のX線回折パターンを示す。いずれの試料もX線回折パターンを見る限りは単相試料であった。しかし、これらの試料の電気抵抗率を測定すると、わずかに存在する第2相の影響で、金属的な振る舞いをする場合が多かった。ある程度広い組成範囲に正20面体相が生成するにもかかわらず、再溶解した試料には $Al_4Cu_3$ 結晶相などのわずかの第2相が混入しやすかった。再溶解直後では、試料は正20面体相と $Al_2Cu_3$ 相の2相共存となっており、アニールによって正20面体相単相に変化すると考えられる。従って、正20面体相の反応が完了しきらず、わずかに $Al_4Cu_3$ 相が残留してしまった可能性がある。図2.14にこれらの試料のうちのいくつかの試料のFE-SEM像を示す。AlCuRu系の試料も、AlPdRe系の場合と同じく、ポーラスな組織を有することがわかるが、この空洞の大きさはAlPdRe系の場合に比べて小さいことが分かる。試料のEDXによる局所組成の分析を行なうと、いずれの試料も仕込み組成を中心に±1.5at%程度のばらつきがあった。

##### (2) 近似結晶相

AlCuRu系正20面体相では、1/1立方晶、1/0立方晶の2種類の近似結晶が生成することが知られている。1/1立方晶はShieldら[72]によって、1/0立方晶はArakiら[73]によってそれぞれその存在が明らかにされた。そこで、彼らの作製した近似結晶の組成を参考に、2つの近似結晶の単相試料作製を試みた。まず1/1立方晶は、 $Al_{0.8}Cu_{31.8}Ru_{10.8}$ の組成の母合金を単ロール法によって液体急冷し、750℃で96時間アニールして作製した。図2.15(a)にこの試料の粉末X線回折

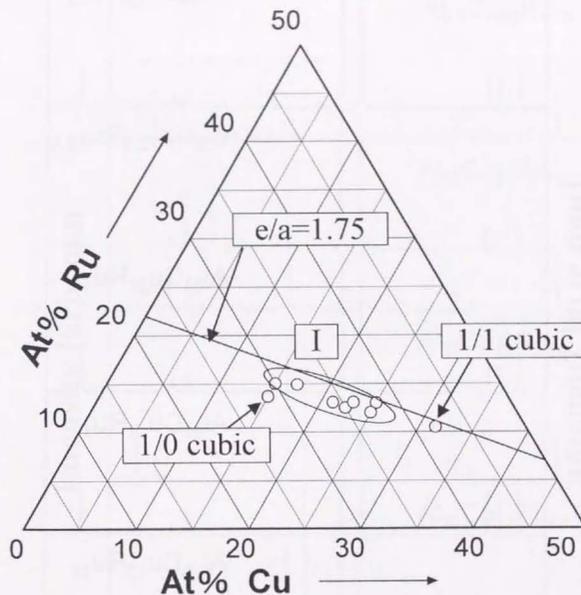


図2.11 アーク溶解後の母合金を再溶解して作製したAlCuRu3元合金の組成図  
Iは正20面体相。価電子濃度 $e/a=1.75$ のラインも引いてある。

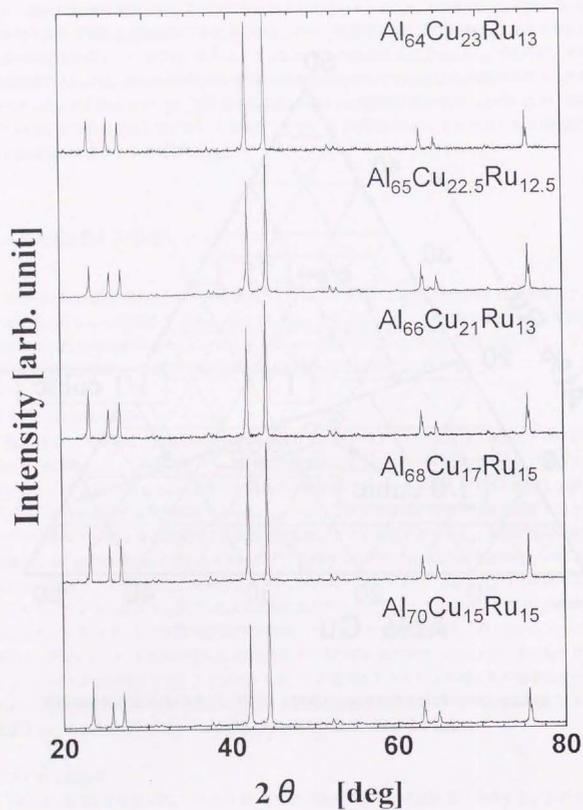


図 2.12 AlCuRu 正 20 面体相の粉末 X 線回折パターン (800°C70 時間アニール)

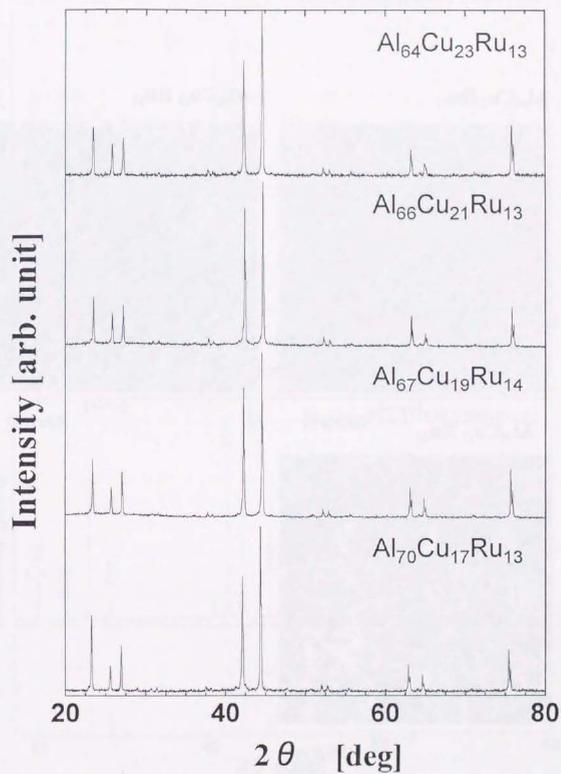


図 2.13 AlCuRu 正 20 面体相の粉末 X 線回折パターン (900°C48 時間アニール)

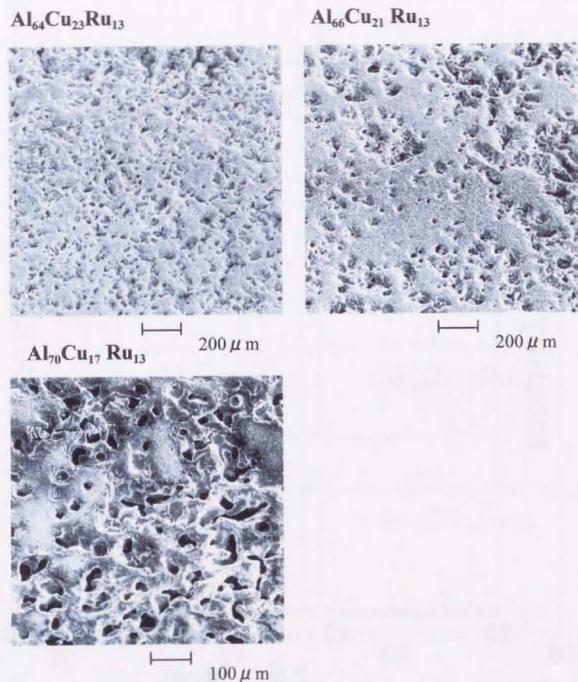
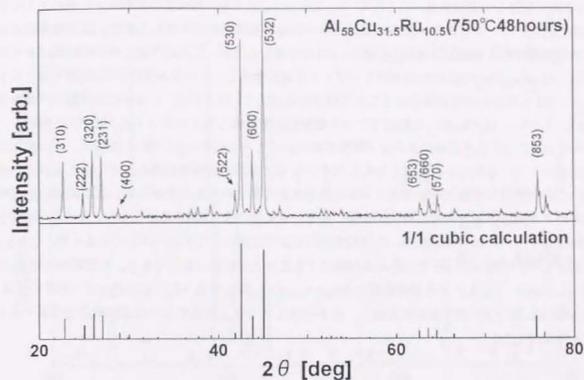
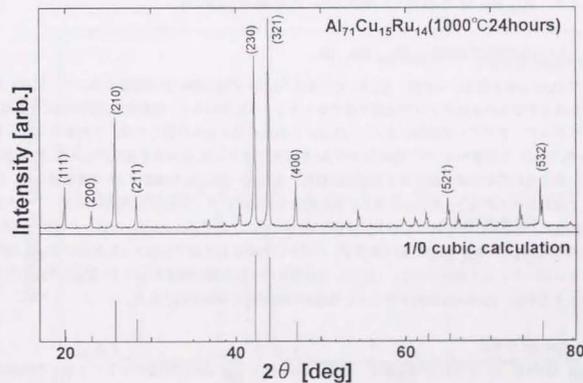


図 2.14 900°C48 時間熱処理した AlCuRu 合金の組織



(a) 1/1 立方晶近似結晶



(b) 1/0 立方晶近似結晶

図 2.15 AlCuRu 正 20 面体相近似結晶の粉末 X 線回折パターン

パターンを示す。図(a)の下半分は、この組成の近傍の正20面体相のX線回折パターンを用いて、1.3.2節で記述した高次元法(1.17式)と、Edagawaによる相対強度の計算法から求めた1/1立方晶の回折パターンである。試料の回折パターンは計算値とよく一致しており、近似結晶の単相試料が得られたことを示している。次に、1/0立方晶であるが、これは作製に多少の経緯があった。当初、 $Al_{15}Cu_3Ru_{20}$ の仕込み組成のインゴットを液体急冷し、これを800°Cで96時間アニールすれば、1/0立方晶の単相が得られることを以前に見出していたが[74]、この方法は作製の再現性が悪い。しかし、 $Al_{17}Cu_3Ru_{14}$ の組成でアーク溶融後に再溶解したインゴットを1000°Cで24hアニールすると、1/0立方晶単相のパルク試料が得られることが分かった。図2.15(b)に、その粉末X線回折パターンを同じく計算値とともに示す。1/0立方晶の単相試料が得られていることが分かる。実はこの試料は、作製上の簡単なミスからたまたま作製されたものであった。この組成の再溶解済みのインゴットを石英管に封入する際、通常は石英管のSiが試料に侵入しないようにTa箔で試料全体を包んで封じていたが、この試料だけ包まずに封入してアニールしてしまった。しかし、結果としてその試料が1/0立方晶の単相試料であることが分かったのである。当然試料にはSiが混入しており、EDXによる局所組成は $Al_{22.4}Cu_{14.8}Ru_{17.6}Si_{16.5}$ であった。したがって、本研究では、Siが混入しない1/0立方晶近似結晶と、Siが混入した1/0立方晶の2つの近似結晶を作製できることを見出した。

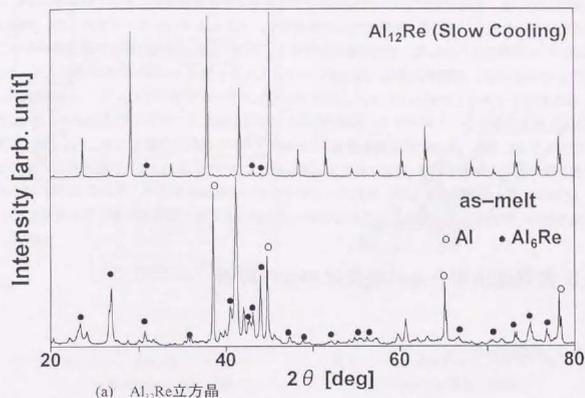
#### 2.4.3 $Al_{12}Re$ 立方晶及び $AlMnSi$ 立方晶近似結晶

##### (a) $Al_{12}Re$ 立方晶

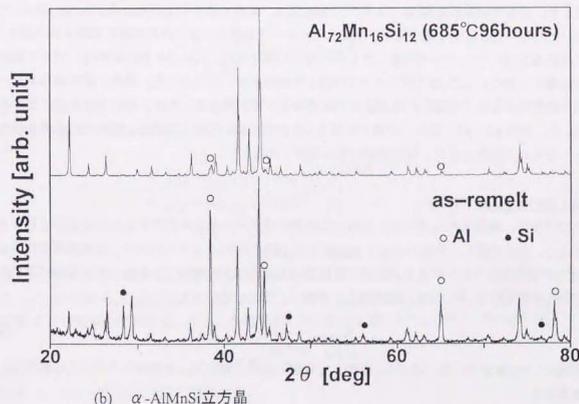
$Al-Re$  2元系状態図によれば、 $Al_{12}Re$  立方晶は  $Al_{12}Re$  近傍の狭い組成範囲において、 $Al_6Re$  相を初晶とする包晶反応によって生成するであろうという記述がある。包晶温度は約650°Cである。したがって、まずアーク溶融によって  $Al_{12}Re$  の組成の母合金を作製した後、これを切り出してTa箔で包み、石英管中に  $10^{-1}$  Torr 以下の Ar 雰囲気中で封入した。石英管を電気炉に入れ、約650°Cかそれよりわずかに低い温度で5時間ほど保ち、その後-3°C/hの速度で16時間徐冷した。アーク溶融直後の試料と、それを徐冷した後の粉末X線回折パターンを図2.16(a)に示す。アーク溶融直後は、包晶反応の初晶である  $Al_6Re$  相とAl相の他に、わずかに  $Al_{12}Re$  のピークも見られる。徐冷後は、ほとんどが  $Al_{12}Re$  相であるが、わずかに包晶反応が完了しなかった部分が  $Al_6Re$  相の小さいピークとして現れている。しかし、この第2相の含有量は強度比から2~3%かそれ以下であると思われ、Rietveld解析が行なえる程度のほぼ単相の試料が得られた。

##### (b) $AlMnSi$ 立方晶

$\alpha-AlMnSi$  1/1立方晶近似結晶は、過去にCooperとRobinson[75]を初めとして多くの研究者が単相試料を作製しているが、本研究では、最初に $\alpha-AlMnSi$  1/1立方晶の非金属的電気物性を報告した、Biggsらの論文[52]を参考にして試料作製を行なった。彼らは単ロール法によって得た液体急冷試料を500°Cから680°Cまでの温度範囲でアニールし、正20面体相と同様に電気抵抗率が負の温度係数を示す $\alpha-AlMnSi$ 相を作製した。アニールの温度が低いほど、その温度係数は小さくなり、600°Cでアニールすると温度係数は正となり金属的となる。しかしこれは低温で



(a)  $Al_{12}Re$ 立方晶



(b)  $\alpha-AlMnSi$ 立方晶

図2.16  $Al_{12}Re$  立方晶及び  $\alpha-AlMnSi$  立方晶近似結晶の粉末X線回折パターン

アニールすると Al 相が第2相として含まれるためであると報告している。また、Al 相をほとんど含まない680°C 2日間アニールの試料は、0.5 Kの抵抗率の300 Kに対する比が2を超えたと報告している。本研究では、アーク溶解後の母合金を高周波誘導加熱によって再溶解して、母合金の均質化を図り、その後 Ta 箔で包んで石英管中に 0.5 atm の Ar 圧下で封入した。試料は 685°C で4日間アニールした。再溶解直後の試料と、アニール後の試料の粉末 X線回折パターンを図 2.16(b)に示す。再溶解直後は、Al 相をベースとしてある程度  $\alpha$ -AlMnSi 相の存在も見られ、Si 相もわずかに存在している。これを 685°C でアニールすることにより、ほぼ単相の  $\alpha$ -AlMnSi 相を作製することができた。試料の仕込み組成は Biggs らの報告した  $Al_{1.23}Mn_{17.4}Si_{10.1}$  を中心として Al、Mn、Si のそれぞれの量を 1~2 at% ずらせた試料を作製したが、もっとも Al 相の含有量の少ない試料が図 2.16(b)にある  $Al_{1.23}Mn_{16}Si_{12}$  であった。また、この仕込み組成においても Al 相はわずかに確認できるが、同じロットのサンプルを何度か作ると、中には Al 相のほとんど見られない試料もごく少量あり、これは粉砕せずにほとんど全て電気物性測定用に使用した。

## 2.5 電気抵抗率とその温度依存性の評価

### 2.5.1 実験方法

直流電気抵抗率は、冷凍機冷却型クライオスタットを用いた低温電気物性測定装置を用いて測定した。装置の概略図を図 2.17 に示す。測定法は、直流4端子法及び van der Pauw 法の2つを用いて行なった。直流4端子法は、作製したバルク状試料から直方体の形状の試料を切り出して、その表面を SiC ベースで研磨したものに對して行なった。van der Pauw 法は、バルク状試料から薄片を切り出して SiC ベースで研磨した試料に對して行なった。また、液体急冷単ロール法の後アニールして作製した厚さ数十  $\mu$ m のリボン状試料に對しては、van der Pauw 法のみを用いた。図 2.18 には、試料への端子の取り付け方法について示してある。試料には金線を銀ペーストを用いて取りつけた。接触抵抗は数  $\Omega$  程度である。

#### van der Pauw 法[77]

この方法は、薄板または薄片状の試料の抵抗率及びホール係数を測定するために適用される方法である。測定に際し、試料への端子の接続は図 2.18 に示したように行なう。直流電気抵抗率  $\rho$  の測定の手順は次のようになる。まず、図 2.18 の電極 AB 間に電流  $I_{AB}$  を流して、電極 CD 間の電圧  $V_{CD}$  を測定する。この時、抵抗  $R_{AB,CD}$  を次のようにして定める。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.1)$$

同様にして、電極 BC 間に電流  $I_{BC}$  を流して電極 DA 間の電圧  $V_{DA}$  を測定し次のように抵抗  $R_{BC,DA}$  を求める。

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (2.2)$$

この2つの抵抗値から、 $\rho$  は次のように求められる。

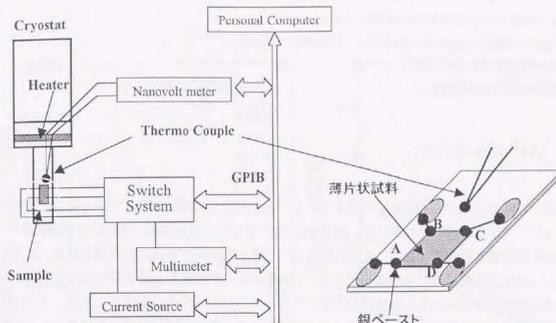


図 2.17 クライオスタットを用いた低温電気物性測定装置

図 2.18 van der Pauw 法を用いる試料への電極の接続

$$\rho = \left( \frac{\pi d}{\ln 2} \right) \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (2.3)$$

ここで、 $d$  は試料の厚さである。 $f$  は上の2つの抵抗値の比 ( $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ ) の関数であり、試料の形状や電極の位置に関係し、次の式を満たす。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \left( \frac{\pi d}{\ln 2} \right) \sin^{-1} \left[ \frac{\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}{2} \right] \quad (2.4)$$

ただし、 $R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$

(2.4)式は  $f$  に関して解析的には解けないため、計算機上で数値解を求めて  $\rho$  が求まる[78]。

また、ホール係数  $R_H$  の測定は次の要領で行なう。電極 AC 間に電流  $I_{AC}$  を流し、試料面に垂直に磁束密度  $B$  の磁場を印加する。このとき電極 BD 間に生じる電圧を  $V_{BD}$  とし、次の抵抗値、

$$R_{AC,BD} = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (2.5.5)$$

を求める。このとき  $R_H$  は次のようになる。

$$R_H = \frac{d R_{AC,BD}}{B} \quad (2.5.6)$$

この方法は、試料の厚さ  $d$  の測定誤差が  $\rho$  と  $R_H$  の値に影響を与える。また、試料とこれに取りつ

ける端子について、以下のような条件が満たされている場合に上の測定が有効となる。

- (i) 試料への端子の接触は試料の端部で行なう。
- (ii) この接触は試料に比べて十分小さく、点接触と見なせる。
- (iii) 試料の厚さは均一である。
- (iv) 試料表面に穴などが無い。

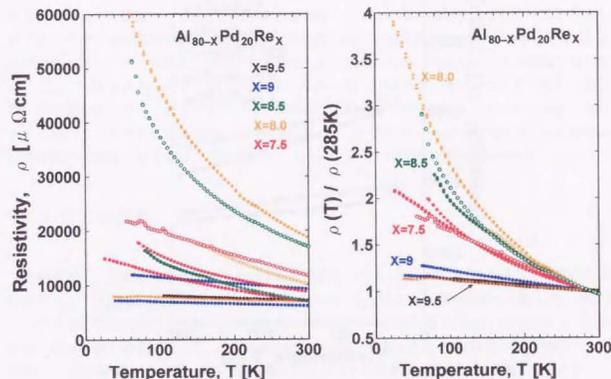
### 2.5.2 AlPdRe 系合金

AlPdRe 正20面体相は、850°C30時間アニールした試料と、950°C12時間アニールした試料の2つについて、電気抵抗率を測定した。結果を図2.19に示す。図の(a)は、850°Cで30時間アニールした試料の電気抵抗率 $\rho$ と、 $\rho$ を285 Kにおける値 $\rho(285\text{K})$ で規格化した値を温度の変化として示し、温度依存性について把握しやすくしている。 $\rho$ の絶対値も $\rho/\rho(285\text{K})$ もともに、仕込み組成が同じサンプルでもかなりばらつきがある。このばらつきの原因は2つある。1つは、ポーラスな組織が形成しその空洞率がばらつくことにより、試料の電気抵抗率がばらつくことである。もう1つは、850°Cのアニール温度では、試料全体に渡って組成が均一にならないということである。前者の原因は $\rho$ の絶対値にばらつきを与え、後者の方は $\rho$ の絶対値と温度係数の両方にばらつきを与える。実験結果から、850°Cアニールの試料は、空洞形成と組成の不均一の両者により、仕込み組成によって電気抵抗率が制御できていないことが分かった。次に、図(b)で示した950°C12時間アニールの試料であるが、 $\rho$ の値はやはり同じ仕込み組成でもかなりばらつきがある。ただし、 $\rho/\rho(285\text{K})$ の温度変化を見ると、温度依存性については、Re8.0 at%の試料の一部を除いてある程度仕込み組成によって制御できていると思われる。つまり、950°Cでアニールした場合、電気抵抗率をばらつかせる原因は、試料中の組成のばらつきよりも、空洞率のばらつきの方が大きく影響しているものと考えられる。ポーラスな組織形成と、試料の空洞率の変化については第5章で述べる。

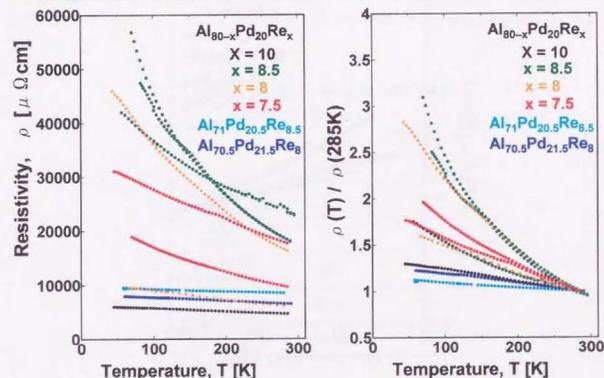
850°C、950°Cの両温度の電気抵抗率の温度変化について、Re濃度が最も高濃度のRe9 at%以上の試料は $\rho$ の絶対値も $\rho/\rho(285\text{K})$ もともに低くなっているが、これは2.4.1節で述べたように、Pdが低濃度の第2相が混入しているためではないかと考えられる。しかし、この第2相が混入することによって、Pd20 at%に固定した試料で、850°CアニールのRe10 at%と、950°CのRe9.0 at%、9.5 at%の試料はいずれも、 $\rho$ の絶対値も $\rho/\rho(285\text{K})$ もほぼ同じ値になっている。このことから、第2相と共存させることによってある程度 $\rho$ を制御できると考えられる。

### 2.5.3 AlCuRu 系合金

AlCuRu 正20面体相の単相試料は、アーク溶解後に高周波加熱により再溶解した母合金を800°C70時間または900°C48時間アニールすることにより作製した。図2.20にこれらの電気抵抗率 $\rho$ と、 $\rho$ を285 Kにおける値 $\rho(285\text{K})$ で規格化した値( $\rho/\rho(285\text{K})$ )の温度に対する変化を示した。図には非金属的な振る舞いを示したものをのせてある。バルク状試料として作製できた単相試料は、田村らや、Biggsらが測定した $\rho$ とほぼ同程度の値となった。ただ、本研究の



(a) 950°C12時間アニールした試料



(b) 850°C30時間アニールした試料

図2.19 AlPdRe 正20面体相の電気抵抗率の温度変化

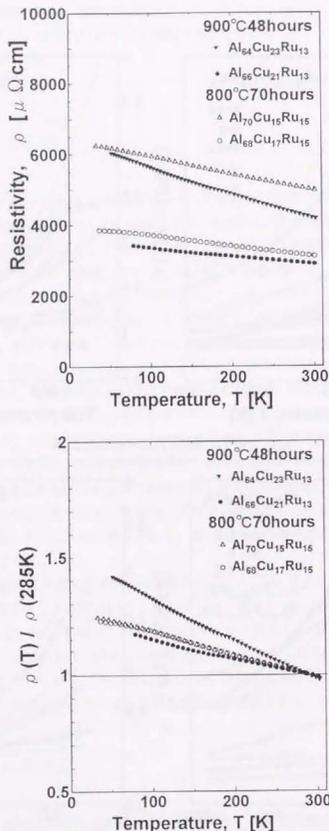


図 2.20 AlCuRu 正 20 面体相の電気抵抗率の温度変化

方法により作製した試料には、X線で同定できない微量な  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  相が混入する場合が多く、そうした微量の第 2 相が電気伝導率とその温度依存性を金属的な振る舞いに変えてしまうことが多かった。 $\rho$  の組成依存性や、アニール温度依存性については、作製した試料の数がまだ十分でなく、再現性についての議論ができない。試料中の空洞率なども  $\rho$  の値に影響を及ぼしていると考えられるが、やはり単相試料の数が少ないため、空洞率に関しても後述 (5.2 節) の AlPdRe 正 20 面体相の場合に比べて、試料数、測定データの数ともに少ないため、あえてここでは議論しないことにした。結果をまとめると、従来のように、試料の質 (組成の均一性、組織の均一性) の良好な、液体急冷後にアニールを行なうリボン状試料はそのままの形では材料としての応用には向かないため、これまでより大きなサイズ (直径約 8mm、長さ約 6~8mm) の円柱状バルク試料の作製を試みた結果、ある程度の均質性を持つ AlCuRu 正 20 面体相の試料作製ができた。

#### 2.5.4 近似結晶相

本研究では、非金属的な電気物性を示す近似結晶として  $\alpha$ -AlMnSi 1/1 立方晶を、金属的な近似結晶として AlCuRu 1/1 立方晶、AlCuRu 1/0 立方晶、 $\text{Al}_2\text{Re}$  の 3 種類の試料を作製した。表 2.3 に、これらの電気抵抗率  $\rho$  を格子定数で整理して示すとともに、図 2.21 にその温度変化を 285 K における  $\rho$  の値との比で示した。参考のために、本研究で作製した正 20 面体相の値も載せている。作製した  $\alpha$ -AlMnSi は、Biggs ら [52] の報告した  $\rho$  とその温度依存性にほぼ一致する値となり、AlCuRu 正 20 面体相のそれに匹敵するほどの値を示す試料であることが確認できた。また、 $\text{Al}_2\text{Re}$  の  $\rho$  は、通常の Al 合金とほぼ同等のオーダーとなり、明らかに金属的である。AlCuRu 1/1 立方晶、AlCuRu 1/0 立方晶もまた、共に金属的であり、これは以前報告された値 [57] をほぼ再現するものであった。

表 2.3 準結晶と近似結晶の格子定数と電気抵抗率。

本研究の測定値も載せた。

	格子定数 $a[\text{\AA}]$	電気抵抗率 (室温) $\rho [\mu \Omega \text{ cm}]$
$\text{Al}_{11}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$ (準結晶)	$\infty$	15000
$\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Ru}_{13}$ (準結晶)	$\infty$	4200
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{11}$ (3/2 菱面体晶)	32.18	3500
$\text{Al}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_{12}$ (1/1 立方晶)	12.66	3000
$\text{Al}_{19}\text{Cu}_{31}\text{Ru}_{10.5}$ (1/1 立方晶)	12.40	800
$\text{Al}_{10}\text{Cu}_{14}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$ (1/1 立方晶)	12.33	1700
$\text{Al}_{13}\text{Cu}_{42}\text{Ru}_{20}$ (1/0 立方晶)	7.74	800
$\text{Al}_2\text{Re}$	7.53	24

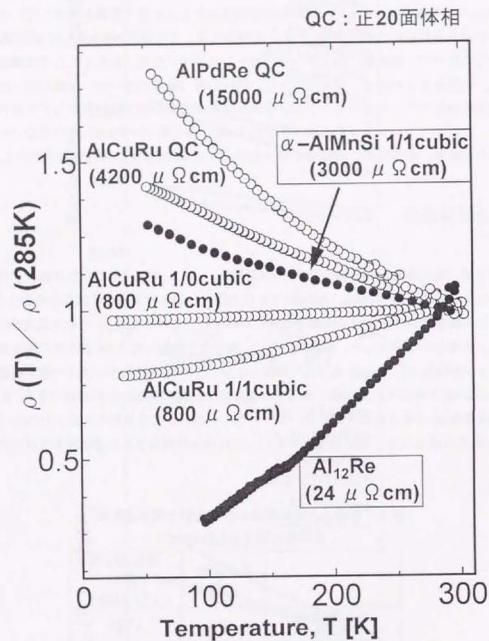


図 2.21 作製した近似結晶相の電気抵抗率の温度変化。  
図中に記した室温の値で規格化している。

## 2.6 結言

(1) AlPdRe 系及び AlCuRu 系の正 20 面体相において、実用材料に適したバルク状試料の単相試料を作製した。AlPdRe 系においては、仕込み組成によって電気抵抗率の温度係数がある程度制御できていることが分かった。抵抗率の絶対値は、ポーラスな組織形成によってばらついていると思われる。

(2) AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶 ( $\alpha$ -AlMnSi)、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$  近似結晶、AlCuRu 1/1 立方晶及び 1/0 立方晶の 4 種類の近似結晶に対して、それぞれ単相試料を作製した。

# 第3章 Al系近似結晶相に対する電子密度分布解析による結合性の評価

## 3.1 緒言

1.7.2節において、近似結晶相に対する研究の重要性について述べたように、近似結晶の電気物性は、準結晶構造に対する近似の程度、すなわち近似結晶の格子定数が大きくなるにつれて準結晶と同等になる。近似の程度が上がるとは、正20面体のクラスターの階層構造が多重になることを意味する。金属的な近似結晶から非金属的な近似結晶へ移り変わるときの格子定数は、10~20Åの程度であることが分かってきた。特に興味深いのは、MI型では格子定数約12Åの付近に $\alpha$ -AlMnSi 1/1立方晶、AlCuFeSi 1/1立方晶などの非金属的な近似結晶と、AlCuRu 1/1立方晶のように金属的な近似結晶とが混在している点である。近似結晶は通常のAl合金に比べ、かなり単位胞が大きいとはいえ、準結晶のように非周期構造ではない。しかし、十数Å程度の格子定数ですべてに準結晶的な物性を示すのは何故であろうか？

本研究では、準結晶の非金属的物性の起源の1つがすでに近似結晶中にも存在するという点に着目し、非金属的な近似結晶と金属的なものの両者について、その原子構造と電子構造の両面からアプローチしようと考えている。特に、格子定数が約12Åの1/1立方晶近似結晶を中心に、その原子構造を解析し、正20面体クラスターの充填構造の詳細を調べるのが重要である。また、原子構造と電子構造や電気伝導との関係を考える上で、近似結晶の結合性を評価することが重要であると考えられる。以下に、正20面体相及び近似結晶の結合性について考察する上での背景を述べる。

まず、III族元素からなる正20面体クラスターの結合性について、Kimuraらは金属結合-共有結合転換というアイデアを提案している[79]。この考えは、Fujimoriらによって行なわれたIII族元素からなる正20面体クラスターの分子軌道計算の結果[80]をはじめ、 $\beta$ -B(ボロン)半導体に対してV金属をドーピングして金属的な物性に变化した場合の、光電子分光スペクトルや電子エネルギー損失スペクトルの変化などとの実験結果に基づいている。Al系正20面体相近似結晶の結合性を考察する上で、特に分子軌道計算の結果について説明しておく。Fujimoriらは、AlとBの

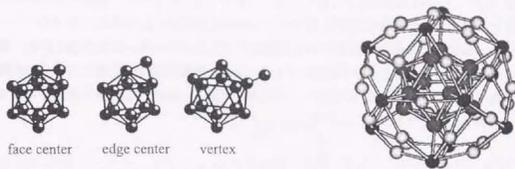


図3.1 分子軌道計算における、13原子正20面体の付加原子の位置[80]。vartex, edge center, face center

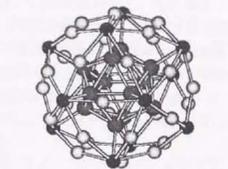


図3.2 Mackay 正20面体 (再掲)

正20面体クラスターに対して、その中心に原子を配置した13原子正20面体と、中心に原子を置かない12原子正20面体の両者に対して、クラスターへの付加原子の位置を分子軌道計算の結果から求めた[80]。その結果によると、13原子正20面体の付加原子の位置は、図3.1に示したvartex, edge center, face centerの3つのうち、face centerであったことから、13原子正20面体を構成要素とする固体では、原子は密に詰まろうとする傾向にあることを指摘した。これに対し、12原子正20面体では、付加原子位置はvartexかedge centerのどちらかの位置をとる。つまり、12原子正20面体クラスターから構成される固体では、13原子正20面体よりも原子の平均的な配位数が小さく、共有結合性をより強く帯びていると考えられる。Al系正20面体の近似結晶において、特に非金属的な物性を有する $\alpha$ -AlMnSi結晶中には、図3.2に示したMackay icosahedronのような正20面体クラスターが構成要素となっており、Mackay icosahedronはその第1殻がAlで構成されていることから、分子軌道計算の結果に対応した結合性の特徴が見られるかどうかに興味を持たれる。

また、1.7.1節で、Alと遷移金属との間のp-d軌道混成が、電気抵抗率の上昇に大きな影響を与えていることを述べた。軌道混成の存在は、Fujiwaraらによるバンド計算[28]の他、Belinらのグループ[37]や、Takeuchiら[38]による軟X線分光を用いた実験によって行なわれている。彼らは、p-d軌道混成がFermiレベルにおける擬ギャップを深くするために、電気伝導率を高くしていると主張している。そこで、Alと遷移金属との混成が実際の近似結晶の原子構造とどのような関係にあり、これが擬ギャップと深く関係するHume-Rotheryの機構でどのように取り扱われるべきかについて明らかにすることは、正20面体相の非金属的電気物性の起源の解明のために重要である。

以上で、近似結晶の結合性の評価を行なうことの重要性を説明してきたが、その方法として、本研究では近似結晶の電子密度分布を調べるという方法を採用する。電子密度分布は原子間の結合の真空間像を与えるものであり、結合性の評価を視覚的に容易にする。電子密度分布は、結晶構造解析で得られた結晶構造因子をフーリエ変換すればすぐに得られるのであるが、実際にはこの方法のみで精密な電子密度分布を得ることは簡単ではない。本研究では、結晶構造解析と最大エントロピー法(Maximum Entropy Method, MEM)を併用する方法で精密な電子密度分布の

第3章 AI 近似結晶相に対する電子密度分布解析による結晶性の評価解析を行なおうと考えている。この方法は、Sakata, Takata らのグループによって金属内包フラーレン結晶[81]や、Laves 相[82]などに対して用いられている方法であり、理論計算の結果や他の分光測定などの結果と十分比較検討できるレベルの研究成果が出されている。

電子密度分布の解析は、本研究で作製した近似結晶に対して行なった。近似結晶の作製、電気物性に関する詳細は2.4節や2.6.4節で記したとおりである。次節以降では、電子密度分布の解析手順について説明し、X線回折実験の方法について述べたあと、結晶構造解析の結果を用いて電子密度分布の解析を行なった結果について報告する。

### 3.2 最大エントロピー法を用いた電子密度分布解析

本節では、まず最大エントロピー法(MEM)の考え方と定式化について説明し、実際に近似結晶の電子密度分布の解析を行なう手順について説明する。

#### 最大エントロピー法

結晶の結晶性の評価を行なう従来の方法の1つとして、結晶構造解析の結果精密化された構造因子を用いてフーリエ合成によって電子密度分布を求めようという方法があるが、これには注意が必要である。現実の回折強度測定では、装置の測定角度範囲の制限のため、無限遠にいたる高角の反射の回折測定は不可能な上、測定感度の制限のため、禁制反射を含む、強度の極めて小さな反射の強度測定は不可能である。こうして測定にからなかなかった反射の強度はゼロと仮定してフーリエ合成を行なうと、負の電子密度といった非現実的な分布が得られる場合があり、電子密度の詳細に関する議論は難しくなる。それは電子密度を、結晶構造因子のフーリエ級数の和として求めるとき、無限個のフーリエ係数が全て正確に分かっている場合にのみ正しい値を持つからである。つまり従来の方法は、結晶構造因子のフーリエ変換を基本式として、有限個のフーリエ級数のみを用いるという制約条件を無視しているのである。しかし逆に、いかなる場合でも電子密度のフーリエ変換は結晶構造因子であるということは正しいと言える。その意味で、これを基本式として電子密度を求めようという方法も考えることができ、これがMEMの基本的な考え方である。次に指摘しておきたいのは、MEMは推定法であって、真の解を得る方法ではないということである。MEMでは構造モデルを仮定することなく、測定されたデータだけを頼りに推定を行なっている。具体的には反復法により、推定の精度を高めている。そして、MEMにより推定された電子密度分布から、基本式を用いて結晶構造因子を計算し、観測された結晶構造因子との比較を行なう。次に、誤差の範囲内で観測値に合致するかどうかを調べ、もし観測値に合えば推定を終了し、合致しなければMEMの式を反復して推定を続行する。こうして、観測値に合うような電子密度分布を推定することができる。それでは、MEMによる結晶中の電子密度分布解析の詳細について説明することにする。

上で述べたように、MEMは一種の推論法であり、その適用範囲は結晶学に限らない。実際、MEMが結晶学に適用される契機となったのは、電波天文学の論文である[83]。しかし、ここではMEMを結晶学に適用したCollinsのアイデア[84]をもとに、高田、坂田らによって定式化された方法について述べる。詳しくは彼らの論文を参照されたい[85][86][87][88]。

結晶構造因子 $F(k)$ と電子密度分布 $\rho(r)$ との間には次のような関係がある。

$$F(k) = V \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k})$$

ここで $\mathbf{r}$ は位置ベクトル、 $\mathbf{k}$ は逆格子ベクトルである。MEMは基本式として上式を用いる。まず、実験データとして $N$ 個の結晶構造因子の観測値 $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ が与えられているとする。また、電子密度のMEMによる反復推定前の事前情報を $\rho_0(\mathbf{r})$ とし、推定後の電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とする。このとき、情報論の特組みでJaynesによって定式化されたエントロピー $S$ の表式は、

$$S = - \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0(\mathbf{r})}$$

と表される[89]。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ と $\rho_0(\mathbf{r})$ は単位胞の全電子数が1になるように、 $\rho(\mathbf{r})$ 及び $\rho_0(\mathbf{r})$ をそれぞれ規格化した電子密度である。

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) / \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) / \int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

さて、上式のエントロピー $S$ が最大になるような電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ はどのような分布であるかを考えてみる。実は、 $S$ が最大になるのは $\rho(\mathbf{r})$ が単位胞中の至る所で均一な、平坦な分布の場合である。上式を見ると分かるように、 $S$ には観測データ $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ を全く用いていない。したがって、何も情報があればどこが電子密度が高くてどこが低いといったことを、全く推論できないということの意味している。ここで注意しておきたいのは推論の事前情報 $\rho_0(\mathbf{r})$ であるが、この情報は実験データ $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ とは全く関係無く、推論の出発点となる分布のことである。 $S$ の最大値を追求する上では、出発点として $\rho_0(\mathbf{r}) = N_0 \sqrt{V}$  (一定)、すなわち $\rho_0(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{V}$  (一定)として推論を始めればよい。ここで、 $N_0$ は単位胞中の全電子数、 $V$ は単位胞体積である。それでは、推論によって電子密度に濃淡を与えるのはどこから来るのであろうか?ここで、観測データ $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ をどのように取り込むかが重要となる。MEMでは、 $S$ を最大化するとともに、MEMの基本式によって計算されたデータ $F_{\text{calc}}(\mathbf{k})$ が観測データ $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ に対して、 $F_{\text{calc}}(\mathbf{k})$ の誤差 $\sigma(\mathbf{k})$ の範囲内で一致するような電子密度分布を推論して求める。計算されたデータが観測データに対して、誤差の範囲内で一致するという条件は、

$$C = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|F_{\text{calc}}(\mathbf{k}) - F_{\text{obs}}(\mathbf{k})|^2}{\sigma^2(\mathbf{k})}$$

という束縛関数を定義すると、

$$C=1$$

という束縛条件を課すことを意味する。そこで、 $S$ を最大化し、かつ束縛条件 $C=1$ を満たすような $\rho(\mathbf{r})$ は、Lagrangeの未定乗数法を用いて、束縛されたエントロピー表式

$$Q(\lambda) = S - \frac{\lambda}{2} (C-1)$$

を最大にする場合、すなわち、

$$\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0$$

となる場合を考えることによって求められる。ここで $\lambda$ は未定乗数である。

これを  $\rho(r)$  に関して解くと、最終的に

$$\rho(r) = \exp \left[ \ln \rho_0(r) + \lambda F_0 \sum_k \frac{1}{\sigma^2(k)} \{F_{\text{cal}}(k) - F_{\text{obs}}(k)\} \exp(-2\pi i r \cdot k) \right]$$

を得る。

こうして、 $\rho(r)$  に濃淡を与えることができる。また、推論は反復によって精密化されると述べた。推論は最初  $\rho_0(r)$  を均一分布として始めたが、最初は  $\rho_0(r)$  から基本式

$$F_{\text{cal}}(k) = \sum_k \rho_0(r) \cdot \exp(2\pi i r \cdot k)$$

によって求められた  $F_{\text{cal}}(k)$  は、当然の如くから束縛条件  $C=1$  から遠くかけ離れている。そこで、1回目の推論によって求められた  $\rho(r)$  を次の回の初期情報  $\rho_0(r)$  として推論を反復し、 $C=1$  の条件に近づくまでそれを続けるのである。最終的に  $C=1$  を満たした時点で解析が終わり、結果として得られた電子密度  $\rho(r)$  に対して、結合性などの評価を行なうことができる。このとき、MEM 解析の信頼性は、結晶構造解析の信頼性評価によく用いられる R 因子と呼ばれる値で評価した。MEM の場合の R 因子は、 $F_{\text{cal}}(k)$  と  $F_{\text{obs}}(k)$  を用いて、

$$R = \frac{\sum_k |F_{\text{cal}}(k) - F_{\text{obs}}(k)|^2}{\sum_k |F_{\text{obs}}(k)|^2}$$

で与えられる。

以上から、MEM による  $\rho(r)$  の推定は  $F_{\text{obs}}(k)$  の信頼性に強く依存していることがわかる。つまり、データの信頼性がもともと悪ければ、MEM によって推論できるレベルも低いままであるということである。従って、我々に許された有限個の  $F_{\text{obs}}(k)$  の測定はできる限り信頼性の高いことが要求される。

### 近似結晶に対する電子密度分布の解析手順

MEM は信頼性の高いデータを必要とする。実験によって  $F_{\text{obs}}(k)$  を求める方法は、通常、単結晶の X 線回折パターンから構造解析によって求める他に、粉末 X 線回折パターンから Rietveld 法を用いて構造解析する方法がある。本研究では、以下の理由により粉末回折パターンから Rietveld 解析によって  $F_{\text{obs}}(k)$  を抽出する。

- (1) 粉末回折では、単結晶の回折強度で問題となる消費効果を考慮しなくてよい。
- (2) 非常に多くの結晶粒からの情報を得るという意味で、単結晶の場合より統計的に精度の高い情報が得られる。

次に、粉末回折パターンを測定する方法であるが、これは通常の特性 X 線よりけた違いに高い輝度を持ち、指向性が非常に強い放射光を用いて行なうことにした。次節以降で、粉末回折パターンの測定、Rietveld 解析の結果、電子密度分布の解析結果について順次説明する。

### 3.3 粉末 X 線回折パターンの測定

電子密度分布の解析のために作製した近似結晶は、2.5.4 節及び前節で説明したように、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$  / 0 立方晶 (以下  $\text{Al}_{12}\text{Re}$ )、 $\text{AlMnSi}$  / 1 立方晶 ( $\alpha\text{-AlMnSi}$ ) の 2 つである。粉末 X 線回折パターンを測定する上で問題となるのが、試料の粒径が大きいために試料ホルダーに詰め込むと、特定の反射のピーク強度が大きくなったりあるいは小さくなったりする、いわゆる選択配向である。このため、作製した近似結晶試料は粒径を数  $\mu\text{m}$  の程度まで粉砕して小さくしたものを回折測定用に用いた。試料の粉砕はメノウ乳鉢を用いて、メチルアルコール中で湿式粉砕した。粉末 X 線回折データは、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory のビームライン BL-4B2 の多連装粉末回折計 (MDS) [90] を用いた。MDS の概略図を図 3.3 に示す。MDS は、 $2\theta$  方向に約  $25^\circ$  ずつ傾いた 6 つのアームのそれぞれに検出器の付いた回折計であり、入射角を固定してこれら 6 つのアームをスキャンして回折パターンを測定するものである。このため、解析前には、各アームの  $25^\circ$  の角度範囲の回折データをつなぎ合わせた後、非対称回折に伴う吸収補正を行なう必要がある。回折データをつなぎ合わせるには、例えば  $n$  番目のアームの回折計の最高角のデータと隣の  $n+1$  番目のアームの最低角のデータとが重なるような  $2\theta$  の範囲を、同じ共通の回折ピークが入る範囲 ( $2\theta_L \leq 2\theta \leq 2\theta_M$ ) に設定し、それぞれアームの回折強度  $I_n(2\theta)$ 、 $I_{n+1}(2\theta)$  を測定したとして、

$$S = \sum_{2\theta=2\theta_L}^{2\theta=2\theta_M} [I_n(2\theta) - I_{n+1}(2\theta)]^2$$

$$I'_{n+1}(2\theta) = A \cdot I_{n+1}(2\theta - \Delta) + B$$

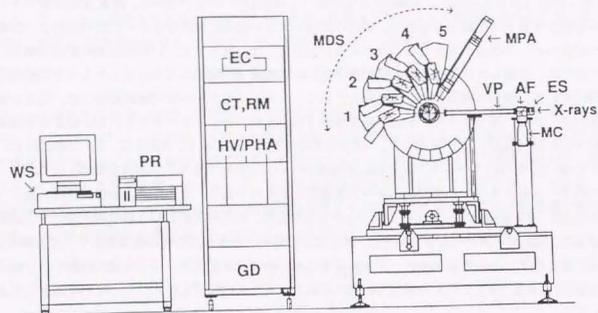
で与えられる  $S$  を最小にするような、パラメータ  $A$ ,  $B$ ,  $\Delta$  を求めることにより行なった。

次に、つなぎ合わせた回折データに対して非対称回折データから、Rietveld 解析に用いる対称回折データへの補正を行なう。MDS は入射角固定の回折測定システムであるから、 $2\theta$  の変化に応じて試料中の X 線の散乱体積が変わる。これによる試料の X 線の吸収補正を行なうのである [91]。これは、MDS の入射角  $\alpha$  を用いて幾何学的な計算で補正することができ、非対称回折データの強度を  $I_n(2\theta)$ 、補正後の対称回折データの強度を  $I(2\theta)$  とすると、

$$I(2\theta) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\sin \alpha}{\sin(2\theta - \alpha)} \right) I_n(2\theta)$$

で与えられる。

前節で述べた MEM の特徴にもあるように、MEM によって解析された電子密度分布は、測定で与えられた情報 (回折パターン) の信頼性の高さに非常に強く依存する。従って、回折データの強度は極力大きくなるように努めた。MDS を使って  $2\theta$  角の範囲を分割したのも、限られたマシナタイムでよりカウントの高い、統計的に信頼性のあるデータを得るためである。近似結晶試料の粉末回折測定の条件を表 3.1 にまとめた。ここで、構造解析のために X 線の波長を求める必要があるが、これは選択配向性が小さいことで知られる NBS の回折強度用標準試料である  $\text{CeO}_2$  粉末の回折パターンを用いて決定した。表 3.1 の条件下で測定した粉末回折パターンを図 3.4 に示した。最大強度のピークが、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$  で 20 万カウント以上、 $\alpha\text{-AlMnSi}$  で 6 万カウント以上あり、非常にシャープなパターンが得られていることがわかる。次節で、これらのパターンに対して Rietveld 解析を行ない、結晶構造を精密化した結果を述べる。



MDS: multiple-detector system, MPA: multi-purpose detector arm, ES: entrance slits, AF: aluminium foil, MC: monitor scintillation counter, VP: vacuum path, EC: encoder counter, CT: counter timer, RM: rate meter, HV: high voltage, PHA: pulse-height analyzer, GD: goniometer driver, WS: workstation, PR: printer

図 3.3 KEK PF のビームライン BL-4B2 にある多連装粉末回折計 [90]。

表 3.1 放射光を用いた粉末 X 線回折測定条件

	Al <sub>12</sub> Re	α-AlMnSi
X 線の波長 [Å]	1.3978	
X 線入射角 [deg]	7.000	5.000
測定角度範囲 (2θ) [deg]	7.001~152.879	5.005~154.747
ステップ幅 [deg]	0.006	0.006
合計カウント時間 [sec]	9.0	11.0

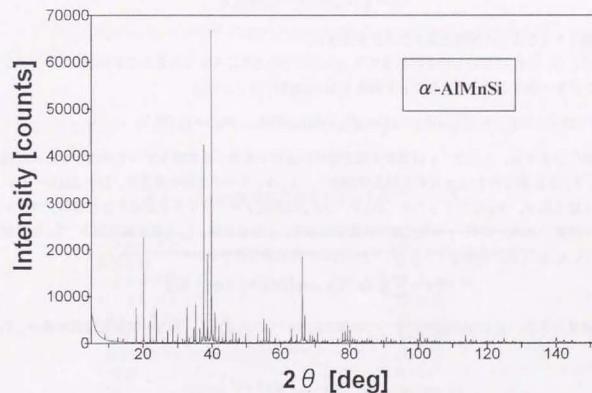
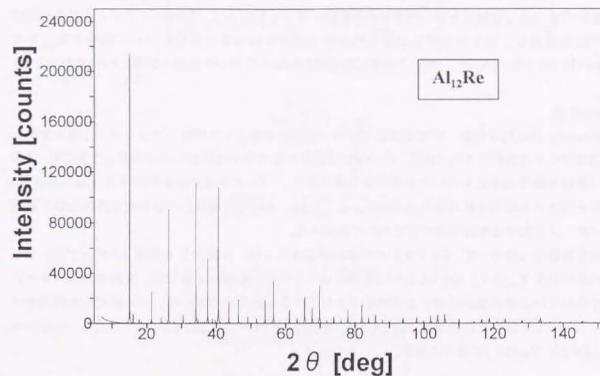


図 3.4 Al<sub>12</sub>Re 立方晶及び α-AlMnSi 立方晶近似結晶の放射光を用いた粉末 X 線回折パターン

## 3.4 Rietveld 解析による結晶構造因子の抽出

前節で述べた、放射光を用いたX線粉末回折パターンに対して、Rietveld法による結晶構造精密化法を適用し、MEM解析に必要な結晶構造因子を抽出する方法について説明する。まずRietveld法について解説し、続いて実際に近似結晶に対して用いた過程と結果について報告する。

## Rietveld 法

Rietveld法は粉末X線・中性子回折パターン全体を対象として構造パラメーターと格子定数を直接精密化する解析法である[92]。Rietveldは角度分散中性子回折のために考案したが[93]、現在では特性X線や放射光を用いた角度分散X線回折や、パルス中性子源を利用するtime-of-flight中性子回折にも応用分野が拡大している。ここでは、本研究で使用した放射光の角度分散X線回折パターンに対する解析の進め方について説明する。

角度分散型(波長一定、2θ可変)のX線回折装置により、一定の2θ間隔(ステップ角)で一連の回折強度 $Y_{\text{cal}}(2\theta_i)$  ( $i=1,2,3,\dots$ )を測定したとする。Rietveld法では、全粉末回折パターンに含まれている結晶構造に関する情報をできるだけ多く抽出するために、予め仮定した構造モデルに基づいて計算した回折強度 $Y_{\text{cal}}(2\theta)$ を、実測回折パターン $Y_{\text{obs}}(2\theta)$ に当てはめる。すなわち、 $Y_{\text{cal}}(2\theta)$ と $Y_{\text{obs}}(2\theta)$ の差の二乗和、

$$S = \sum [Y_{\text{cal}}(2\theta_i) - Y_{\text{obs}}(2\theta_i)]^2$$

を最小となるように非線形最小二乗法を行なう。

そこで、2θ<sub>i</sub>における粉末回折強度 $Y_{\text{cal}}(2\theta_i)$ はどのように与えられるかであるが、これはブラッグ反射の強度とバックグラウンド強度 $Y_0(2\theta)$ の和

$$Y_{\text{cal}}(2\theta_i) = s \sum_K m_K |F_K|^2 L(\theta_{iK}) P(2\theta_i - 2\theta_{iK}) + Y_0(2\theta_i)$$

に等しいとする。ここで、sは装置や測定条件に依存する多くの定数をすべて吸収させた尺度因子、 $F_K$ はK番目のBragg反射の結晶構造因子、 $m_K$ はブラッグ反射の多重度、 $L(\theta_{iK})$ はローレンツ・偏光因子、 $\theta_{iK}$ はブラッグ角、 $P(2\theta_i - 2\theta_{iK})$ は回折プロファイルを近似するためのプロファイル関数である。まず、jを単位胞中の原子の番号、 $g_j$ を占有率、 $f_{jK}$ を原子散乱因子、 $T_{jK}$ を温度因子、 $x_j, y_j, z_j$ を分率座標とすれば、(hkl)面の結晶構造因子 $F_K$ は

$$F_K = \sum_j g_j f_{jK} T_{jK} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

と表現できる。 $\sum_j$ は単位胞中のすべての原子についての和である。等方性熱振動近似の場合、 $T_{jK}$ は

$$T_{jK} = \exp \left[ -B_j \left( \frac{\sin \theta_{iK}}{\lambda} \right)^2 \right]$$

で与えられる。ただし $B_j$ は等方性原子変位パラメーター、 $\lambda$ はX線の波長である。プロファイル関数 $P(2\theta_i - 2\theta_{iK})$ はスプリットPearsonVII関数を用いた。この関数は、

$$P(2\theta_i - 2\theta_{iK}) = \begin{cases} \frac{P_0}{W} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{1}{A} \right)^2 \left( 2^{\frac{1}{R}} - 1 \right) \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_{iK}}{W} \right)^2 \right]^{-R} & (2\theta_i \leq 2\theta_{iK}) \\ \frac{P_0}{W} \left[ 1 + (1+A)^2 \left( 2^{\frac{1}{R}} - 1 \right) \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_{iK}}{W} \right)^2 \right]^{-R} & (2\theta_i > 2\theta_{iK}) \end{cases}$$

で与えられる。ここで、

$$P_0 = \frac{2\sqrt{2^{\frac{1}{R}} - 1} \cdot \Gamma(R)}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma\left(R - \frac{1}{2}\right)}$$

$$W = \sqrt{w_1 + w_2 \cdot \tan \theta_{iK} + w_3 \cdot \tan^2 \theta_{iK}}$$

$$A = 1 + a_1 \left( \frac{1}{\sin \theta_{iK}} - \sqrt{2} \right) + a_2 \left( \frac{1}{\sin^2 \theta_{iK}} - 2 \right)$$

$$2\theta_{iK} = 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda}{2d_{iK}} \right) + \Delta 2\theta$$

$$\frac{1}{d_{iK}} = \left( h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2kh^*c^* \cos \alpha^* + 2lh^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta 2\theta = f_1 + f_2 \cdot \tan \theta_{iK} + f_3 \cdot \tan^2 \theta_{iK}$$

である。ここで、 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ はそれぞれa, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ の逆格子空間での値である。

表3.2 Rietveld解析で精密化する各種パラメータ

パラメータ名	記号
格子定数	a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$
バックグラウンドパラメータ	$b_p, b_{sp}, b_B, b_d$
ゼロ点シフトパラメータ	$t_p, t_{sp}, t_B$
j番目の原子の占有率	$g_j$
j番目の原子の部分座標	$x_j, y_j, z_j$
j番目の原子の等方性原子変位パラメータ	$B_j$
尺度因子	s
プロファイル半値幅	$w_p, w_{sp}, w_B$
プロファイル非対称性	$a_p, a_B$
プロファイル減衰率	R

また、バックグラウンド強度 $Y_0(2\theta)$ は次式で与えられる。

$$Y_o(2\theta_i) = b_1 + b_2(2\theta_i) + b_3(2\theta_i)^2 + b_4(2\theta_i)^3$$

ここまで紹介した式の中で、Rietveld 解析によって精密化するパラメータを整理すると、表 3.2 のようになる。

Rietveld 解析の信頼性、つまり解析の進行状況や観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度として、以下のような R 因子がよく用いられる。

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{obs}(2\theta_i) - Y_{cal}(2\theta_i)|}{\sum_i Y_{obs}(2\theta_i)}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i W_i [Y_{obs}(2\theta_i) - Y_{cal}(2\theta_i)]^2}{\sum_i W_i Y_{obs}(2\theta_i)^2} \right\}^{1/2}$$

$$R_I = \frac{\sum_K |I_K(obs) - I_K(cal)|}{\sum_K I_K(obs)}$$

$$R_F = \frac{\sum_K [I_K(obs)]^2 - [I_K(cal)]^2}{\sum_K [I_K(obs)]^2}$$

ただし、 $W_i$  は回折強度に対する重み、 $I_K(obs)$  は反射 K の観測積分強度、 $I_K(cal)$  は計算積分強度を示す。測定された回折パターンと計算された回折パターンとのフィットの良さを示すのが  $R_p$  や  $R_{wp}$  である。 $R_I$  と  $R_F$  は単結晶 X 線解析で広く用いられる R 因子に対応する。

解析の結果精密化した各パラメータのうち、構造パラメータ（格子定数、原子座標、原子占有率）を用いて結晶構造因子  $F_K$  を最終的に求める。この  $F_K$  は前節の MEM 解析の説明において  $F_{obs}(k)$  に対応する。つまり、粉末 X 線回折パターンから抽出した  $F_K$  を MEM における実験値として用い、これに合うような電子密度分布を MEM によって推論するのである。したがって、粉末 X 線パターンを用いた場合、Rietveld 解析によってどこまで結晶構造を精密化でき、R 因子をどこまで落とせるかが、これに続く MEM 解析後の電子密度分布の評価に強く影響する。

これより、Rietveld 解析法に従って、近似結晶の構造解析を行なった結果について述べることにする。Rietveld 解析は、東京工業大学（現 名古屋工業大学）の虎谷秀夫先生のグループによって開発された、PFLS と呼ばれるプログラム[94]を用いて行なった。

#### (1) $Al_{13}Re$

$Al_{13}Re$  立方晶に対する Rietveld 解析は、反射の面指数が (110) から (666) までのピークが含まれる範囲 ( $2\theta$  で 7~152deg の角度範囲) に対して行なった。解析初期の構造パラメータとして、Pearson's Handbook を参照して精密化を開始した。また、原子変位パラメータは等方性パラメータを用い、Al と Re のそれぞれに対して精密化した。図 3.5 に解析後の粉末回折パターンを示す。図中で点でプロットしてある測定データとともに、精密化した各種パラメータをもと

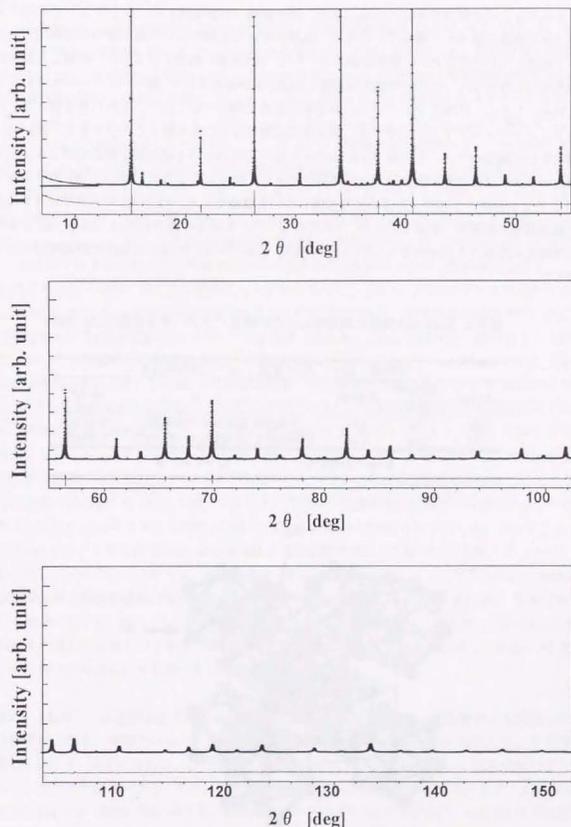


図 3.5  $Al_{13}Re$  立方晶の Rietveld 解析結果（回折パターン）

第3章 AI系近似結晶相に対する電子密度分布解析による結合性の評価に計算されたパターンをプロットしており、その下に計算値と測定値との差のパターンをのせ、フィッティングの状況を示している。なお、図の縦軸（回折強度）はフィッティングの様子を把握できる程度に拡大して載せているため、強度の大きな反射のピーク値は図からはみ出ていることに注意していただきたい。試料作製のところで(2.4.3節)説明したように、作製した粉末には、包晶反応しきれなかったごく少量のAl相とAl<sub>12</sub>Re相が存在するが、図のパターンにもそれらが見られる。しかし、PFLSプログラムに第2相を含めて解析することで、それら第2相のピークを全てフィッティングすることができ、第2相の反射を完全に取り除くことができた。続いて、最適化された構造パラメータを表3.3に示すとともに、Al<sub>12</sub>Re立方形の結晶構造を図3.6に示す。構造パラメータは初期の文献値でほぼ精密化できた。図3.6のように、中心にRe原子を有するAlの正20面体クラスターが体心立方充填している構造である。AlとReの占有率は1.0の周りに標準偏差の範囲内で収束したため、1.0に固定した。R因子の値であるが、Rwp、RIともに十分な解析が出来たと見なせるものであり、MEM解析が十分に行なえる程度の信頼性があると判断した。

表3.3 Rietveld解析の結果得られたの構造パラメータとR因子(Al<sub>12</sub>Re)

空間群: Im3 格子定数: a = 7.53219(1) Å						
Atoms	Wyckoff 記号	占有率	x, y, z			B [Å <sup>2</sup> ]
Re	2a	1.0	0.00000, 0.00000, 0.00000			0.355(3)
Al	24g	1.0	0.00000, 0.18792(7), 0.30851(7)			0.804(8)
		Rwp=8.985 %	RI=4.461 %			

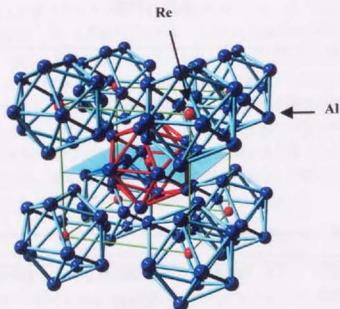


図 3.6 Al<sub>12</sub>Re立方形の構造 (Rietveld解析結果)

### (2) α-AlMnSi 1/1 立方形

α-AlMnSi 1/1 立方形に対する Rietveld 解析は、反射の面指数が (100) から (1573) までのピークが含まれる範囲 (2θ で 6~137deg の角度範囲) に対して行なった。解析初期の構造パラメータとして、α-AlMnSi 結晶に対して Cooper と Robinson が初めて単結晶構造解析を行なった結果 [75] を用いて精密化を開始した。また、原子変位パラメータは等方性パラメータを用い、Al 原子と Si 原子ともに同じ値とし、各サイトで共通の値を取るとしたほか、Mn に関しても 2 つのサイトで共通の値を取るとして精密化した。図 3.7 に解析後の粉末回折パターンを示す。図のパターンも Al<sub>12</sub>Re の場合と同様に、縦軸の回折強度は拡大してフィッティングの様子を示している。試料作製結果 (2.4.3 節) で、作製した試料中に Al 相が第 2 相として混入していることを述べた。試料の中には、特性 X 線を用いた回折測定による相測定では、Al 相のほとんど見られない単相となったロットもあるが (電気抵抗率等の測定はこのほぼ単相となった試料を用いて測定した)、本実験では多量の粉末を回折実験に用いなければならなかったため、試料量の不足から、やむを得ず第 2 相 (Al 相) がごく少量混入した試料を加えた。しかし、Al 相のピークは解析によって α-AlMnSi 相のピークから完全に分離することができた。また、作製直後の相測定では全く確認できなかった Si 相が放射光のパターンでは確認されたが、これもほぼ完全に除去することができた。続いて、最適化された構造パラメータを表 3.4 に示すとともに、α-AlMnSi 1/1 立方形の結晶構造を図 3.8 に示す。Cooper らの初期の解析では、実験的な制約から Al と Si は区別せず、全て Al として解析せざるを得なかったが、本研究では Al と Si の存在位置をある程度区別することができた。彼らの結果と同じく、基本的に Mackay 正 20 面体クラスター (MI) の体心立方充填構造ととらえることができるが、MI の第 1 殻に Al と Si が同時に占有していることが分かった。また、第 2 殻のサイトには全く Si が存在しないことも分かった。単位胞の原点を中心とした MI と体心位置を中心とした MI とでは、クラスター内の原子位置が互いにお互いに異なり、また第 1 殻の Al と Si の占有率も異なるため、Im3 ではなく Pm3 の空間群となっている。加えて、Si 原子は Glue サイトと呼ばれている、原点の MI と体心位置の MI とを結びつける原子サイトの一部にも占有していることが分かった。この結果は、最近 Sugiyama らによってなされた、α-AlMnSi 相の単結晶構造解析の結果 [95] と比較すると、MI の第 1 殻と、Glue サイトの一部に Si が占有している結果が互いに一致した。ただ、Al と Si の占有率が若干異なっているが、これはわずかな試料組成の違いによるものであろう。解析後の R 因子は Al<sub>12</sub>Re の場合と同様に、Rwp、RI ともに十分な解析がなされたと判断できる値となった。

また、Al<sub>12</sub>Re と α-AlMnSi に対する Rietveld 解析結果の信頼性を、解析結果から計算した組成及び密度の値と、実験から得られたそれらの値の比較を行なうことにより評価した。その結果を表 3.5 に示す。組成の分析は、(株) 新日化環境エンジニアリングに依頼して ICP 分析により行なっていた結果である。また、密度測定の方法は後の 4.2 節で説明する。まず、α-AlMnSi に対しては、ICP 組成と Rietveld 解析結果がよく合っている。これに対し、Al<sub>12</sub>Re の方は若干 ICP 組成との差があるが、これは ICP 分析で除去できなかった第 2 相 (Al と Al<sub>12</sub>Re) によるものであろう。また、密度測定は Al<sub>12</sub>Re では測定値と解析結果とがよく合うが、α-AlMnSi では少し差がある。密度測定に関しては、粒径が数ミクロンと小さいため、粉砕した際に試料表面に形成されたアモルファス相 (解析ではバックグラウンドとして完全に除去される) や、酸化膜の影響

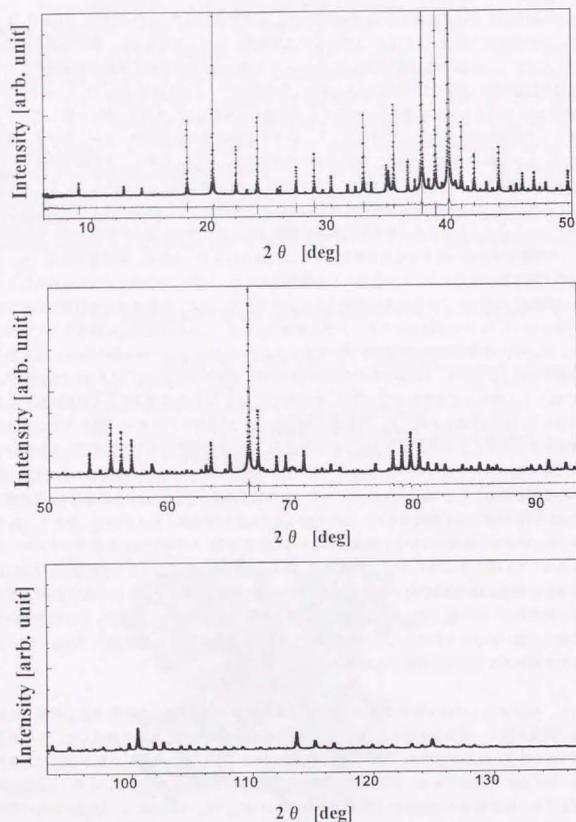
図 3.7  $\alpha$ -AlMnSi 立方晶近似結晶の Rietveld 解析結果 (回折パターン)

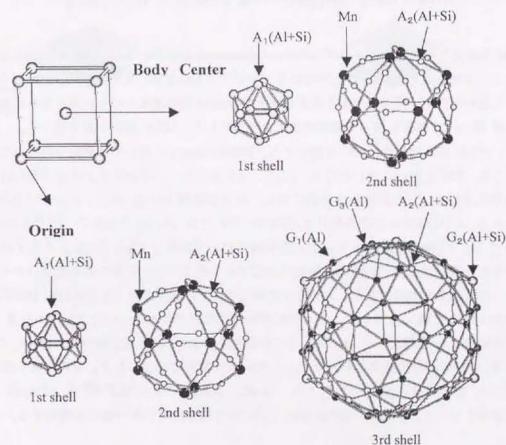
表 3.4 Rietveld 解析の結果得られたの構造パラメータと R 因子 ( $\alpha$ -AlMnSi)

サイト名は、図 3.8 に記したものと対応している。

空間群: Pm3 格子定数:  $a = 12.66139(1) \text{ \AA}$

サイト名	元素	Wyckoff 記号	占有率	x, y, z	B [ $\text{\AA}^2$ ]
A <sub>2</sub>	Al	6c	1.00	0.3672(3), 0.0000, 0.00000	
G <sub>2</sub>	Al	6f	0.18(4)	0.2884(2), 0.0000, 0.50000	
	Si	6f	0.82(4)	0.2884(2), 0.0000, 0.50000	
A <sub>2</sub>	Al	6h	1.0	0.1248(3), 0.5000, 0.50000	
A <sub>1</sub>	Al	12j	0.27(3)	0.0000, 0.1658(2), 0.1009(2)	
	Si	12j	0.73(3)	0.0000, 0.1658(2), 0.1009(2)	0.658(8)
G <sub>3</sub>	Al	12j	1.0	0.0000, 0.3303(2), 0.4013(2)	
A <sub>1</sub>	Al	12k	0.47(3)	0.5000, 0.3359(2), 0.3992(2)	
	Si	12k	0.53(3)	0.5000, 0.3359(2), 0.3992(2)	
G <sub>1</sub>	Al	12k	1.0	0.5000, 0.1239(2), 0.1176(2)	
A <sub>2</sub>	Al	24l	1.0	0.1178(1), 0.1881(2), 0.2980(1)	
A <sub>2</sub>	Al	24l	1.0	0.3901(1), 0.3123(2), 0.1961(1)	
Mn	Mn	12j	1.0	0.0000, 0.3271(1), 0.1986(1)	0.403(8)
Mn	Mn	12k	1.0	0.5000, 0.1786(1), 0.3076(1)	

Rwp=8.464 % RI=3.104 %



Body centerを中心とした、Makay正20面体の2nd shellのA2サイトは、Originを中心とした、Makay正20面体の2nd shellのA2サイトと同等である。

図 3.8  $\alpha$ -AlMnSi 立方晶近似結晶の構造 (Rietveld 解析結果)

第3章  $\alpha$ -AlMnSi系に対する電子密度分布解析による結合性の評価が無視できないため、現状では測定結果を報告しておくに留めておきたい。結果をまとめると、Rietveld解析は $Al_{12}Re$ と $\alpha$ -AlMnSiともに、ある程度リーズナブルに行なえたと判断した。

表3.5 Rietveld解析の結果から計算した組成及び密度と、それらの測定値との比較

	$\alpha$ -AlMnSi	$Al_{12}Re$
Composition		
Nominal	$Al_{12}Mn_{10}Si_{12}$	$Al_{12}Re$
ICP analysis	$Al_{69.7(1)0}Mn_{6(1)0}Si_{14.2(1)0}$	$Al_{13.8(0.1)0}Re$
Rietveld analysis	$Al_{68.1(72)0}Mn_{7.3(2)0}Si_{14.4(47)2}$	$Al_{12}Re$
Density		
Measurement*	3.430(3)	4.030(3)
Rietveld analysis	3.613(45)	3.96

### 3.5 $\alpha$ -AlMnSi及び $Al_{12}Re$ の電子密度分布

MEM解析を行なうためのプログラムは、Kumazawaを初め、名古屋大の坂田先生らのグループによって開発された、MEEDと呼ばれるプログラム[96]を用いて行なった。MEMの反復計算が収束しなかったり、得られた電子密度分布とRietveld解析結果とに不一致が見られる場合には、もう一度Rietveld解析に戻って構造精密化をやり直して、MEM解析を繰り返した。

まず、MEM解析の条件について説明する。前節のRietveld解析の結果から得られた結晶構造因子のうち、MEM解析に用いたのは、 $Al_{12}Re$ 立方晶に対しては面指数が(1 1 0)から(7 7 0)までの108個の回折点、 $\alpha$ -AlMnSi立方晶に対しては面指数が(1 0 0)から(14 9 0)までの927個の回折点である。MEM解析における最高角の回折点(それぞれ、 $Al_{12}Re$ 立方晶で(7 7 0)面、 $\alpha$ -AlMnSi立方晶で(14 9 0)面の回折点)の反射の間隔 $d$ はいずれも0.761Åである。この $d$ はMEM解析で得られる電子密度分布の空間分解能に対応するものであり、両者の電子密度分布を比較する上で同一の $d$ 値までの反射を用いたことを指摘しておく。電子密度 $\rho(r)$ はMEM解析において、単位胞の1辺を $N$ 個に分割して、 $N \times N \times N$ 個の微小なピクセルの $\rho(r)$ をそれぞれ計算している。本研究の場合、 $\alpha$ -AlMnSiも $Al_{12}Re$ も共に単位胞を $100 \times 100 \times 100$ 個のピクセルに分けて計算している。MEM解析の結果得られた $F_{cal}$ とRietveld解析で抽出した $F_{obs}$ との一致の程度を、3.2節で述べた $R$ 因子として求めたところ、 $Al_{12}Re$ 立方晶で $R=1.709\%$ 、 $\alpha$ -AlMnSi立方晶で $R=0.875\%$ となった。以下に、MEM解析で得られた電子密度分布の様子を説明する。

#### $Al_{12}Re$ と $\alpha$ -Bの比較

$Al_{12}Re$ は図3.6のように、中心にRe原子を配置した13原子正20面体クラスターの体心立方充填となった構造を持つ。そこでまず、正20面体クラスターに着目し、クラスター内のAl原子の間の結合の様子を、同じIII族元素のB(ボロン)の正20面体クラスターの結合と比較した。このBの正20面体クラスターは、 $\alpha$ -Bという固体の中で周期配列して菱面体晶を形成しているもので、クラスター中心に原子を持たない、12原子正20面体クラスターである。また、 $\alpha$ -Bは半

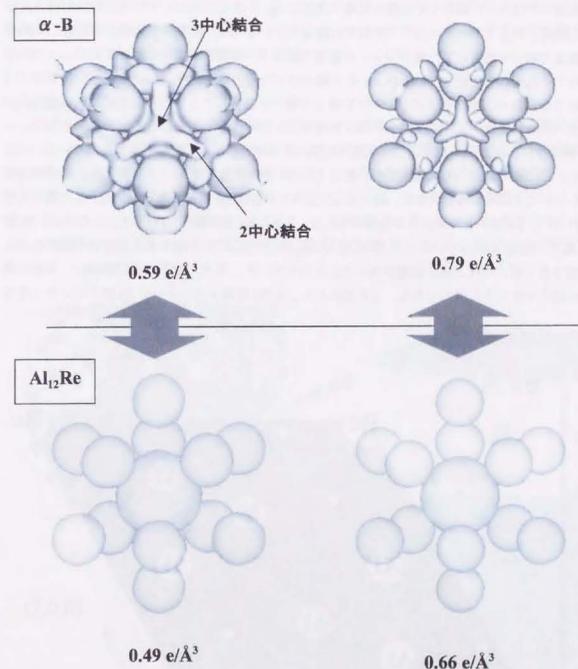


図3.9 正20面体クラスターの等電子密度面。上側は $\alpha$ -B菱面体晶中のB正20面体クラスターであり、中心に原子を持たない12原子正20面体であり、下側は $Al_{12}Re$ 立方晶中の13原子正20面体である。

第3章 Al 系近似結晶相に対する電子密度分布解析による結合性の評価  
 導体であることが知られている。Fujimori らは、本研究と同様に MEM 解析により  $\alpha$ -B の電子密度分布解析を行なっている[97]。そこで、彼らの結果の中から、B 正 20 面体クラスターの電子密度分布に関する部分を引用し、 $Al_{12}Re$  の結果と比較してみた。その結果を図 3.9 に示す。図の電子密度分布は、正 20 面体クラスターに対して、同じ電子密度の閉曲面を描かせたもので、等電子密度面と呼ばれる。図示して比較した電子密度は Al と B とで異なっている。これは結合に寄与する価電子数がクラスター当りでそれぞれ異なっているため、それぞれの電子密度を、平均価電子濃度で割って規格化した値が等しくなる電子密度で、等電子密度面を載せている。2つの電子密度でそれぞれを比較しているが、 $\alpha$ -B の場合はどちらの電子密度においても、正 20 面体の 1 つの面である B の三角形面上に、3 つの B 原子で電子を共有した 3 中心結合と呼ばれる特殊な共有結合が見られるほか、B 原子同士の間にも通常よく見られる 2 中心結合も同時に見られる。 $\alpha$ -B 半導体は、このように 12 原子正 20 面体の強い共有結合によって結晶が安定化している。これに対し、 $Al_{12}Re$  ではどちらの電子密度の場合も正 20 面体の全ての Al 三角形面上に、共有結合は存在しないことが分かった。なお、Al の正 20 面体の中心は Re 原子であるが、図示した電子密度面では Al と Re 原子との間にも結合は見られない。 $Al_{12}Re$  立方晶の(111)面は、この Al 正 20 面体の Al 三角形面を切っているため、図 3.10 に  $Al_{12}Re$  立方晶の(111)面の電子密度等高線図を示した。図で白く明るいほど電子密度が高いことを示している。また、電子密度の範囲は、結合の様子を把握できるように選んである。この図からも、正 20 面体クラスターの Al 原子間に全く共有

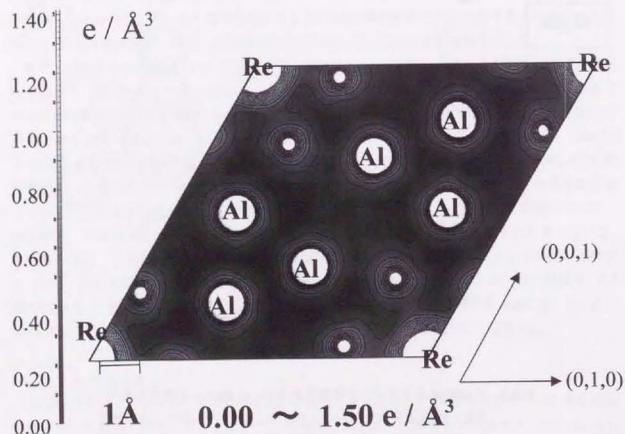


図 3.10  $Al_{12}Re$  立方晶の(111)面の電子密度等高線図

結合が存在しないことが分かった。つまり、Re を中心に持つ 13 原子正 20 面体クラスターの結合性は金属結合であり、 $Al_{12}Re$  立方晶は金属結合によって安定化している。このように、B の 12 原子正 20 面体と Al の 13 原子正 20 面体とで結合性が異なるという結果は、Fujimori らによって行なわれた、分子軌道計算の結果を支持するものであり、クラスター中心原子の有無に伴う金属結合-共有結合転換の考え方と矛盾しない。そこで次に、非金属的な  $\alpha$ -AlMnSi 立方晶の電子密度分布が、金属結合-共有結合転換と関わりがあるかどうかについて、 $\alpha$ -AlMnSi 立方晶の電子密度分布について説明した後、3.6 節で述べることにする。

#### $\alpha$ -AlMnSi 1/1 立方晶

$\alpha$ -AlMnSi(100)面の電子密度等高線図を図 3.12 に示すが、その前に(100)面上に結晶中のどの原子がのっているかを説明する必要がある。実は、 $\alpha$ -AlMnSi 中の電子密度分布で(100)面が最も電子密度の特徴を捉えている面である。図 3.11 は、 $\alpha$ -AlMnSi(100)面上の原子を単位胞から抜き出して示した図である。ただし、図 3.11(a)の立方体の中心は、単位胞の原点位置になるように、各原子を(1/2, 1/2, 1/2)だけ平行移動させてある。 $\alpha$ -AlMnSi は、Mackay 正 20 面体が体心立方充填した構造であり、図 3.11(a)の立方体の中心と各頂点の位置に、Mackay 正 20 面体が配置して

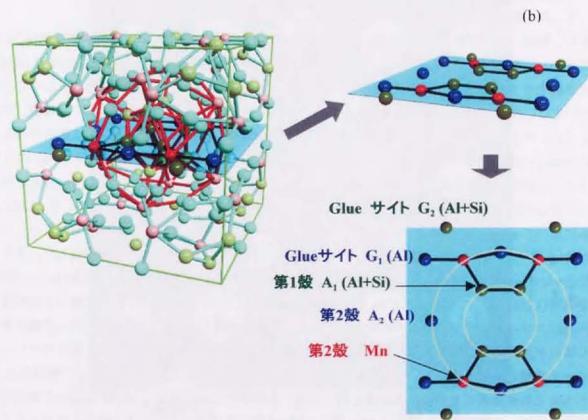


図 3.11  $\alpha$ -AlMnSi の(100)面上の原子についての説明図。  
 単位胞の原点は図の中心に位置するようにシフトさせてある。

第3章 Al系近似結晶相に対する電子密度分布解析による結合性の評価  
 いる。これに加えて、Mackay正20面体を埋めるようにGlue原子と呼ばれるサイトが存在する。図3.11(a)には、視覚的な案内の意味で、Mackay正20面体の第1殻の正20面体クラスターのみ原子間にボンドをつけて示してある。図(a)で(100)面上にある原子を濃い色で抜き出してあるが、これを図(b)のように引きぬき、展開すると図(c)のようになる。図(c)から、 $\alpha$ -AlMnSi(100)面上にはMackay正20面体の第1殻の4つのサイト(AlまたはSiが占有)、第2殻の4つのMnサイトと4つのAlサイトが存在することが分かる。また、その周りにAlで占有された4つのGlueサイトと、AlまたはSiで占められた4つのGlueサイトが存在する。(100)面はMackay正20面体の第1殻原子同士の結合、第2殻原子同士の結合だけでなく、第1殻と第2殻との間の結合や、MackayクラスターとGlue原子との結合の様子が全て集約された面である。そこで、図(c)を参照しながら、(100)面の電子密度等高線図を示したのが図3.12である。等高線図の表示する電子密度の範囲と等高線のステップは、結合の様子をよくとらえられるように選んだ。(100)面の電子密度分布の特徴を述べると、次のようである。

- (1) Mackay正20面体の第1殻を見ると、AlまたはSiで占められた原子間に共有結合が見られる。
- (2) 第2殻の原子間の結合を見ると、MnとAlとの間に比較的強い共有結合が見られる。
- (3) 第2殻のMnはAlで占められたGlueサイトの1つとも強い共有結合を有している。
- (4) 第1殻のAlまたはSiと第2殻のMnの間にも結合が見られる。

まず、特徴(1)であるが、Mackay正20面体の中心は原子が存在しないため、第1殻は12原子正20面体である。したがって、第1殻の原子間に共有結合が見られたことは、先述の $Al_3Re$ 立方晶中の13原子正20面体に結合がほとんど見られなかったことと対照的である。このことについては、後ほど両者の電子密度分布を比較する際に再び触れることにする。次に、特徴(2)と(3)のように、Mn原子が周囲のAl原子との間に強い結合を有していることは重要である。このAlとMnとの間の結合は、これまで多くの研究者が指摘した、Alのp電子とMnのd電子との間の軌道混成に対応しているのではないかと考えられる。Belinらは、Al-Mn合金に対して行なった軟X線分光の結果[98]から、Al-Mn正20面体相のAl価電子帯が、純Alや $Al_3Mn$ 結晶に比べてFermiエネルギーよりわずかに低エネルギー側にシフトしていることが分かり、これがAl p電子バンドとMn d電子バンドの間の相互作用によるものであることを報告した。また、Fujiwaraらは、 $\alpha$ -AlMnSi結晶において、Siのサイトを全てAlに置き換えた結晶のバンド計算をLMTO法によって計算した[28]。その結果、Mackay正20面体のMn原子の部分状態密度がFermiエネルギーを中心に2つに分かれており、丁度Fermiエネルギーのところでは状態密度のくぼみが生じていることを明らかにし、この分離したMnのdバンドはAlのp電子のバンドのピーク位置とよく一致していることを示した。BelinやFujiwaraは、このようにして間接的にAlとMnとの軌道混成を示唆する結果を得てきた。本研究では電子密度をMEMによって解析することにより、実空間像としてこのAl p電子-Mn d電子軌道混成に対応する結合を観測することに成功した。Alと遷移金属とで構成される正20面体相において、その高電気抵抗率の起源として示唆されてきたp-d軌道混成の存在が、一例ではあるが直接的に実証されたことになる。最後に特徴(4)についてであるが、これも今述べたp-d軌道混成による結合に対応すると思われるが、若干注意点がある。今までは(100)面上で単位胞の原点を中心としたクラスターとその周辺の電子密度分布であったが、図3.13に示したような、単位胞の体心位置を中心としたクラスターとその周辺の電子密度分布と比較すると、先の特徴(1)(2)(3)は同じように満たしているが、

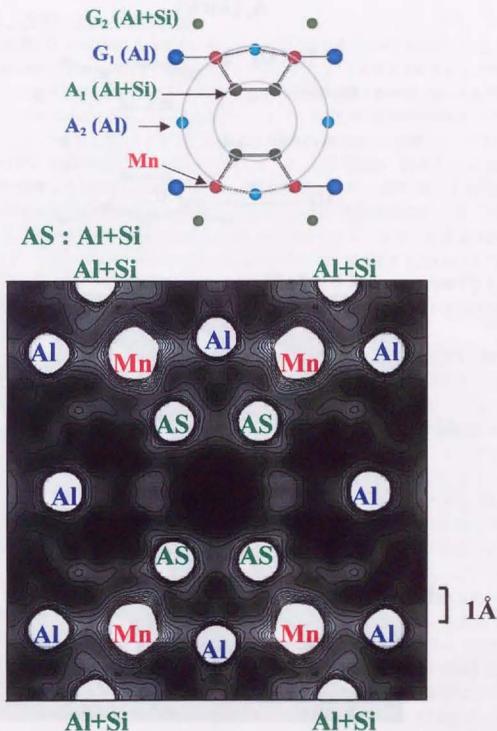


図3.12  $\alpha$ -AlMnSi立方晶の(100)面の電子密度分布  
 Contour Mapの表示範囲は  $0.00 \sim 1.25 e/\text{\AA}^3$   
 で、ステップは  $0.10e/\text{\AA}^3$ である。

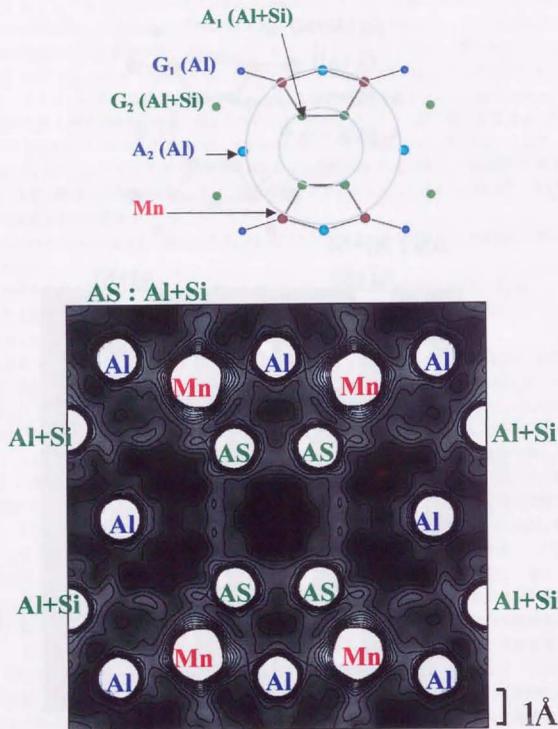


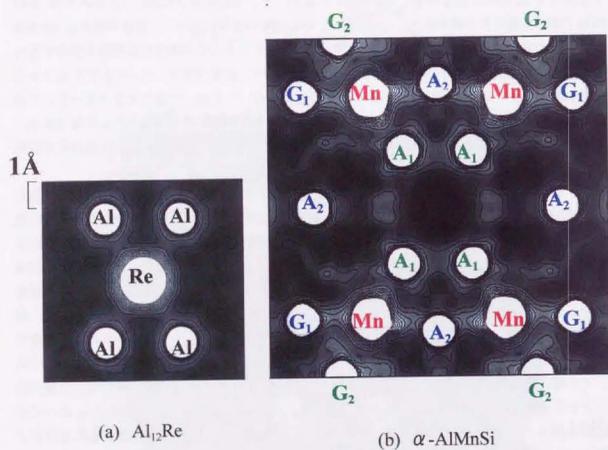
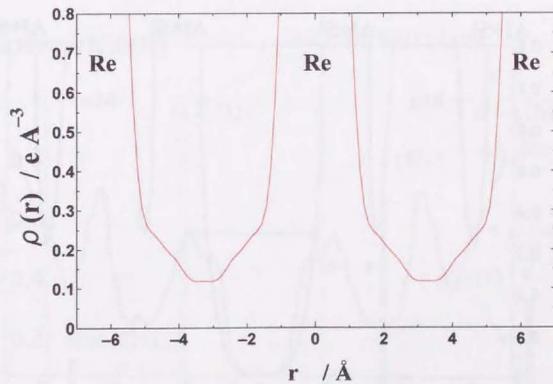
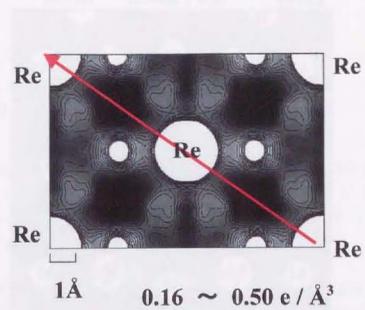
図3.13  $\alpha$ -AlMnSi立方晶の(200)面の電子密度分布。  
Contour Mapの表示範囲は  $0.00 \sim 1.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$   
で、ステップは  $0.10 \text{ e}/\text{\AA}^3$ である。

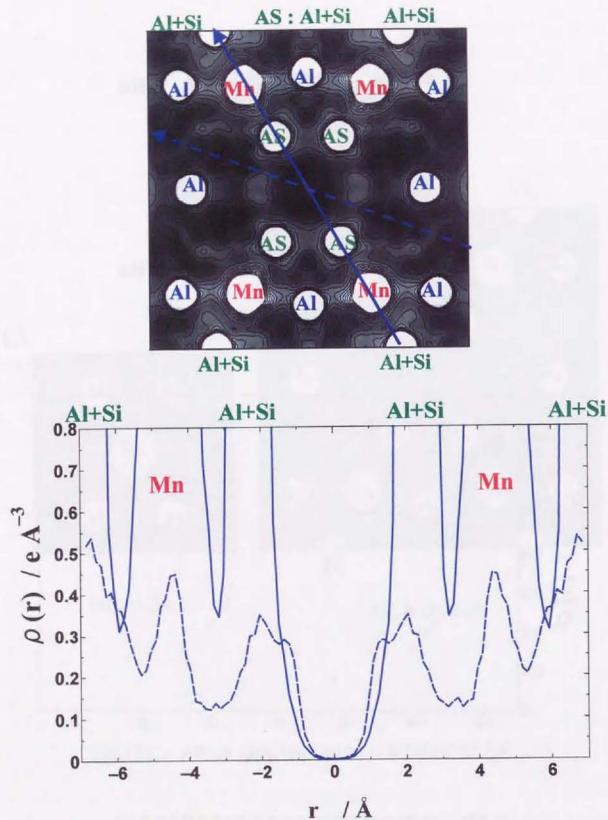
特徴(4)は若干異なる。体心位置のMackay正20面体クラスターでは第1殻(Al及びSi)と第2殻(Mn)との間の結合は、はっきりしない。

#### $\alpha$ -AlMnSi 1/1 立方晶と $\text{Al}_{12}\text{Re}$ 立方晶の比較

ここでは、非金属的な $\alpha$ -AlMnSiと金属的な $\text{Al}_{12}\text{Re}$ との間で電子密度分布を比べることで、近似結晶の非金属的物性の起源について考察することにする。まず、この両者を比較する上で特徴的なのが、やはり両者の正20面体クラスターにおいて、中心原子の有無と結合性の違いが関連していることである。図3.14に、 $\alpha$ -AlMnSiと $\text{Al}_{12}\text{Re}$ の(100)面の電子密度分布を再び示し、比較することにした。図を見ると、中心にRe原子を有する13原子正20面体では、正20面体で構成するAl間には結合が全く見られないのに対して、中心に原子の無い12原子正20面体では原子間に共有結合が見られた。このことは、中心原子の有無によって、III族元素の正20面体クラスターの結合性が変化することを示した、Fujimoriらによる分子軌道計算結果を支持するものである。また、Mnの原子半径(Goldschmidt半径)は $1.26\text{\AA}$ であり、Reの $1.37\text{\AA}$ より小さいにもかかわらず、正20面体クラスターの中心を占めないことは、中空のクラスターとして共有結合性を持ってしまうと、中心を占有してもエネルギーの利得が無くなるとして理解できる。ただし、 $\alpha$ -AlMnSiの正20面体Alサイトには、かなりのSiが含まれており、Siが共有結合性を強化していると考えられる。

また、結晶中の電子密度のバックグラウンドを互いに比較し、結晶中の最低電子密度を比較した。 $\alpha$ -AlMnSiと $\text{Al}_{12}\text{Re}$ のバックグラウンドの評価には、それぞれの結晶中で最も電子密度の低いところを通るようにラインを引き、そのライン上の電子密度の変化をプロットさせた。図3.15は、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ において、単位胞の体対角線にそってプロットした電子密度である。単位胞の体対角線は、図のように(110)面上にのる直線である。 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ 中で最も電子密度の低いのは、この体対角線上で、2つのAl正20面体クラスターに挟まれた所で、その値は $0.118 \text{ e}/\text{\AA}^3$ であった。また、図3.16は $\alpha$ -AlMnSiの(100)面上で、等高線図上に引いたラインに沿ってプロットした電子密度である。 $\alpha$ -AlMnSiの最低電子密度となるのはMackay正20面体クラスターの第1殻の中心であり、その値は $0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ であり、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ の百分の一の値であった。最低電子密度は結晶全体に広がった自由電子のバックグラウンドを評価する尺度と考えると、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ は $\alpha$ -AlMnSiに比べて百倍以上のバックグラウンドを有することになる。 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ の電気抵抗率が $\alpha$ -AlMnSiより2桁小さな値を示し、金属的な電気伝導を示すこととの関連が興味深い。 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ においても、中心のReと正20面体上のAlとの間に結合が見られるが、これは高い自由電子のバックグラウンドの上に弱い結合が生じている様子である。通常の金属結晶中の原子空孔においても、原子が存在しないのであるから、電子密度は非常に小さくなっているであろう。しかし $\alpha$ -AlMnSiの場合は、こうした電子密度の極端に低い部分が“周期的に”現れていることに意味がある。 $\alpha$ -AlMnSiのような、電子密度の大きな濃淡が、周期的になるということは、強い周期的ポテンシャルの影響により、波動関数が進行波ではなく、大きな振幅を持つ定在波となっていることを意味する。本研究で見出した、 $\alpha$ -AlMnSiにおける共有結合の実空間像は、まさにこの定在波的な振動を反映したものであると考えることができる。準結晶でよく論じられるのが、Fermiレベルにおける振ギャップの起源として従来提案されてきた、Hume-Rothery機構である。しかしながら、これは元来、自由電子近似が成り立つような、比較的ポテンシャルの弱い合金に対して考察されてきたものである。したがって、Al系正20面体相の中でも、Alと遷移金属から構成される電気抵抗率の

図 3.14  $\alpha\text{-AlMnSi}$  と  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  の(100)面上の電子密度分布の比較図 3.15  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  の(110)面上に引いたライン上の電子密度  $\rho(r)$

図 3.16  $\alpha$ -AlMnSi の(100)面上に引いたライン上の電子密度  $\rho(r)$ 

高い合金系では、上記のように強いポテンシャルの裏返しとも取れる共有結合そのものを、擬ギャップの起源と解釈した方がよいと考えられる。擬ギャップの起源については、次節でも少し述べる。

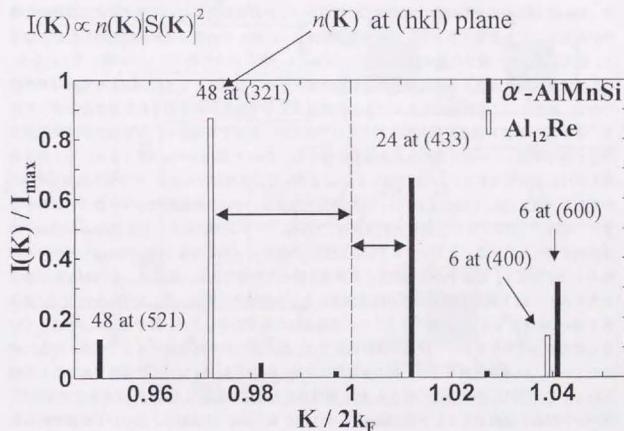
### 3.6 擬ギャップと非金属的電気物性の起源

#### —近似結晶からのアプローチ—

ここでは、MEM 解析によって得られた電子密度分布解析の結果から、準結晶の非金属的電気物性の起源とされている擬ギャップについて考察する。すでに序論の 1.4、1.5 節より、度々述べてきたように、Hume-Rothery の機構によって擬ギャップが形成される場合、Fermi 波数を  $k_F$ 、擬 Brillouin ゾーンの大きさを  $K_p$  とすると、

$$2k_F \cong K_p$$

が多くの正 20 面体相で成り立っていることが示されている。正 20 面体相は擬 Brillouin ゾーンの形が通常の結晶で定義される Brillouin ゾーンよりも対称性が高く、球形に近いため、Fermi 面との相互作用が結晶よりも強くなることを指摘した。それでは、近似結晶の場合、金属的な場

図 3.17  $\alpha$ -AlMnSi と  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  における Fermi 波数近傍の回折ピークと、それぞれのピークに等価な面の数の比較

第3章 Al系近似結晶相に対する電子密度分布解析による結合性の評価  
 合と非金属的な場合とで、Brillouin ゾーンと Fermi 面の相互作用はどのように異なるであ  
 ろうか？この問題を考えるために、本研究で扱った  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  と  $\alpha\text{-AlMnSi}$  とで比較してみた(図 3.17)。  
 それぞれの近似結晶相において、価電子濃度  $e/a$  から見積もった  $2k_F$  の近傍に位置する強い回折  
 ピークの波数  $K_p$  を求め、 $K_p$  と  $2k_F$  との比をとって横軸とし、縦軸は回折強度の最大値を基準に  
 した相対強度とした。また、各回折ピークに対して、等価面の個数を付記した。

$K_p/2k_F=1$  の場合が、Brillouin ゾーンと Fermi 面の大きさが完全に一致することを意味する。  
 従って、 $2k_F$  から回折ピークまでの距離が短いほど Brillouin ゾーンと Fermi 面との相互作用が強い  
 上で、この回折ピークの強度が高く、しかも等価面を含むほど接触面積が大きく、相互作  
 用が強いことになる。図を見ると、 $\alpha\text{-AlMnSi}$  は強い回折ピークが  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  よりも  $2k_F$  に近く、  
 Brillouin ゾーンと Fermi 面との相互作用が  $\text{Al}_{12}\text{Re}$  よりも大きいことが分かる。そこで、MEM  
 で実空間像で明らかにした  $\alpha\text{-AlMnSi}$  の強い共有結合は、Brillouin ゾーンと Fermi 面との強い  
 相互作用と直接関係しているのではないかという考えが浮かぶ。つまり、実空間像で見えた共有結  
 合は、逆空間においては Brillouin ゾーンと Fermi 面との強い相互作用に対応しているのではない  
 かという考えである。このアイデアは、パイエルス転移の問題では正しいことが示される。仮  
 想的に、図 3.18 のような H 原子の周期配列構造を考えたい。図において、まず、一番上によ  
 うに格子定数  $a$  で水素原子が並んでいる場合、水素の価電子数は 1 であるから Fermi 面は図のよ  
 うに第 1 Brillouin ゾーンの半分のところに丁度位置する。しかし、その下の図のように、それぞ  
 れの水素原子の組の間の距離が縮むと格子定数は  $2a$  となり、第 1 Brillouin ゾーンは先ほどの半  
 分の大きさになり、Fermi 面と Brillouin ゾーンとが相互作用してギャップが形成される。この  
 とき、Fermi 面近傍の波動関数は定在波になるが、これは実空間において電子密度に周期的な濃  
 淡が出来ることを意味する。そして原子間距離がさらに縮んで水素分子が周期配列した形とな  
 ると、電子密度分布の濃淡は非常に強くなり、Fermi レベルには大きなギャップが開くことにな  
 る。ここまで来ると、水素原子間に生じた共有結合がギャップの起源となっていると考えのが自然  
 である。ただし、この議論はあくまでも共有結合によって結晶が安定化される場合を仮定してい  
 る。今までは 1 次元結晶で模式的に考えたのであるが、実在する結晶で、共有結合が擬ギャップ  
 形成と深く関係していると思われる物質も存在する。その 1 例は  $\alpha\text{-Ga}$  (ガリウム) で、分子金  
 属と呼ばれる物質である。 $\alpha\text{-Ga}$  は他の fcc-Ga よりも安定な構造であるが、その電子密度分布[99]  
 を見ると(図 3.19)、2 個の Ga が強い共有結合を形成し、それが周期配列していることがわかる。  
 また、同時にこの  $\alpha\text{-Ga}$  の主要な回折強度は、Fermi レベル近傍にあり、丁度 Hume-Rothery の  
 経験則を満たしていることが分かっている[100]。つまり、 $\alpha\text{-Ga}$  の場合は、Fermi レベル付近  
 の擬ギャップ形成と、結晶中の共有結合とが関連を持った物質である。そこで、 $\alpha\text{-AlMnSi}$  の場合  
 を考えると、Al と遷移金属との間の軌道混成による共有結合の形成、そして Mackay 正 20 面  
 体第 1 殻の  $\text{Al}_{12}$  原子正 20 面体クラスターに形成された共有結合などが、擬ギャップを形成してい  
 ると考えることができる。一般に半導体結晶では、原子間の共有結合がギャップ形成と完全に対  
 応している。Al-遷移金属合金の一部の金属間化合物、例えば  $\text{Al}_2\text{Ru}$  などは半導体であることが知  
 られているが[101]、やはりこの場合も Al と遷移金属との間の軌道混成による共有結合の形成が、  
 ギャップ形成の起源であることが、Manhらや[102]、Weinertら[103]によるバンド計算で明らか  
 になっている。また、一連の Al-3d 遷移金属合金についてバンド計算を行ってきた Tramblyら  
 [104]は、Al と遷移金属との間の軌道混成が正 20 面体相の擬ギャップ形成の起源であることを述  
 べている。こうした背景を踏まえると、本研究でその実空間像をとらえることのできた Al と遷移

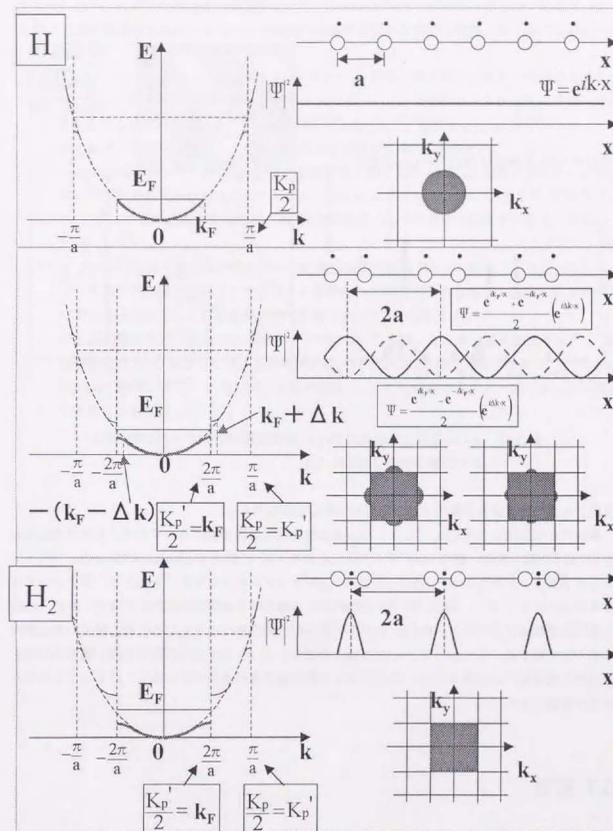


図 3.18 水素原子を周期的に並べた結晶におけるパイエルス転移

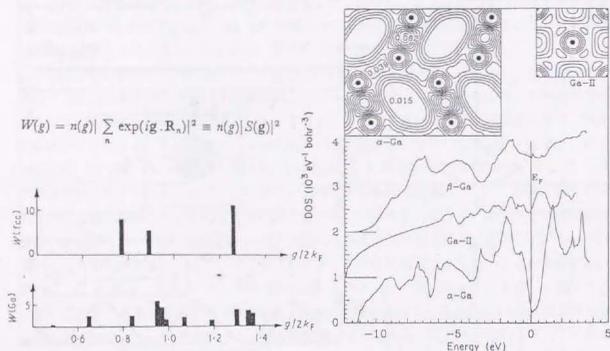


図 3.19  $\alpha$ -Ga 金属分子結晶の Fermi 波数近傍の回折ピーク [100] (左) とその電子密度分布 [99] (右)

金属との間の共有結合は擬ギャップの起源であると結論できる。

最後に  $\alpha$ -AlMnSi について、もう 1 つ非金属的物性の起源を挙げるとすれば、それは Mackay 正 20 面体の第 1 殻や一部の Glue サイトに見られた、Al と Si とが Chemical Disorder となっている点である。これらのサイトに、Al と Si とがランダムに占有することにより、ポテンシャルのランダムネスが生じ、Fermi レベル近傍における電子の局在傾向が現れると考えられる。価電子帯で軌道混成が起きると、Fermi レベルの電子の状態密度は小さくなるため、電子の局在傾向はますます強まる。したがって、 $\alpha$ -AlMnSi の場合、正 20 面体相に匹敵する高い電気抵抗率とその負の温度依存性を示すのは、軌道混成の効果と電子局在効果が重なることによってもたらされた結論できる。

### 3.7 結言

正 20 面体相の非金属的電気物性の起源を、結合性の評価によって探るため、近似結晶の電子密度分布の解析を行った。まず、最大エントロピー法 (MEM) の特徴について説明し、従来の電子密度の解析手法に比べて精密な電子密度分布を得られることを説明した。また、MEM を精度よく行なうのに十分な統計性の高い X 線粉末構造回折パターンを、放射光を用いて近似結晶試料に

対して測定した。金属的な  $Al_{12}Re$  と、非金属的な  $\alpha$ -AlMnSi の 2 種類の近似結晶に対し、Rietveld 解析を行ない、その結晶構造をほぼ精密化した。Rietveld 解析の結果から得られた結晶構造因子を用いて MEM 解析によりこれらの近似結晶の電子密度分布を求めた結果、以下のことが明らかになった。

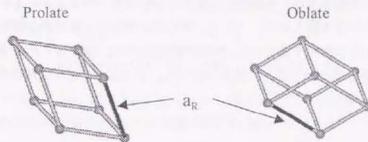
- (1)  $Al_{12}Re$  では、中心に Re を有する Al13 原子正 20 面体の原子間には共有結合が全く見られず、同じ III 族の B の固体である  $\alpha$ -B 中の B12 原子正 20 面体間に見られた強い 3 中心結合、2 中心結合と対照的であり、分子軌道計算で予測された、III 族原子正 20 面体クラスターの中心原子の有無によるクラスターの結合性の転換を実験的に確かめた。
- (2)  $\alpha$ -AlMnSi において、Mackay 正 20 面体の第 1 殻である Al 正 20 面体クラスターの原子間に共有結合が見られた。このクラスターは中心に原子を持たない 12 原子正 20 面体であり、(1) で述べた結合性転換が、Al 系近似結晶どうしの間でも起きていることを見出した。
- (3)  $\alpha$ -AlMnSi 結晶で最も強い結合が、Al と遷移金属である Mn との間に見られた。これはバンド計算や軟 X 線分光によって従来より指摘されていた、Al の p 電子と遷移金属 d 電子との間の軌道混成による共有結合の実空間像であることが分かった。
- (4) 非金属的電気物性の起源である擬ギャップについて考察した。高い電気抵抗率を示す Al-遷移金属系正 20 面体相では、自由電子近似がほぼ成り立つ合金で議論されている Hume-Rothery 機構よりも、 $\alpha$ -AlMnSi 結晶で観測した共有結合そのものが、擬ギャップの起源であることを指摘した。

# 第4章 AIPdRe 系正20面体相の 原子充填による結合性の評価

## 4.1 緒言

Al 系正 20 面体相近似結晶の結合性の評価で明らかになったこととして、 $\alpha$ -AlMnSi 1/1 立方晶近似結晶の非金属的物性の起源の 1 つである擬ギャップの起源が、共有結合性の増大であることを結論した。近似結晶において、電気抵抗率の高く非金属的な振る舞いを示す  $\alpha$ -AlMnSi 1/1 立方晶中には正 20 面体クラスター内や、Al と Mn (遷移金属) との間に共有結合が見られた。それでは、正 20 面体相自体の結合性はどのように評価すればよいだろうか？正 20 面体相は非周期構造を有するため、近似結晶で行なった Rietveld 法のような結晶構造解析はほとんど不可能である。従って、組成と電気物性との関係はある程度知ることができても、原子構造と電気物性の関係を明らかにすることは容易ではない。正 20 面体相で、原子構造について知見を得るには、回折ピークの位置から求められる準格子定数と、原子構造に関する情報が詰まっているであろう回折強度そのものを議論するしかない。最近、AIPdRe 正 20 面体相において、遷移金属濃度 (Pd, Re) の増加と電気抵抗率の増加傾向が一致し、同時に準格子定数が増加する傾向にあることが Sawada らによって見出された[105][46]。彼らの結果を図 4.1 に示す。この実験事実から、次のようなことが考察された。正 20 面体相の結合が金属結合であるとする、その原子充填は剛体球パッキングでよく記述することができるはずである。その場合、Al, Pd, Re 単体金属の原子半径 (Goldschmidt 半径) を用いて、正 20 面体の組成で平均化した平均原子半径  $\langle r \rangle$  は、遷移金属 (Pd, Re) 濃度の増加と共に減少する。なぜなら、Al, Pd, Re の原子半径はそれぞれ、1.43Å、1.37Å、1.37Å であるからである。 $\langle r \rangle$  を 2 倍すると、正 20 面体の平均原子間距離と考えることができるが、これは遷移金属濃度の増加と共に減少する。しかし、Pd, Re の濃度が高くなるにつれて準格子定数が大きくなるという Sawada の実験結果は、こうした剛体球パッキングで正 20 面体の原子充填を記述できないことを意味している。つまり、平均原子間距離は遷移金属濃度を増加すると逆に大きくなることを示されたのである。彼らの考察は準格子定数の変化から導かれたものであった。そこで、以上のような背景のもとで、正 20 面体の原子充填を直接的に調べることを本研究の目的とした。彼らはまた、遷移金属濃度の増加にともなって、正 20 面体相の最大強度の反射である 2 回軸(221001)ピークの回折強度に対する、5 回軸(211111)ピークの相対強度

と、超格子反射である 5 回軸 1/2(311111)ピークの相対強度が増加することも見出している。このことは、遷移金属濃度が高くなると、正 20 面体相の規則化が起こることを意味する。そこで、正 20 面体相の規則化と原子充填の変化との関係について考えることも目的とする。



$a_R$  は準格子の構造単位である右のような 2 種類の菱面体の稜の長さである。

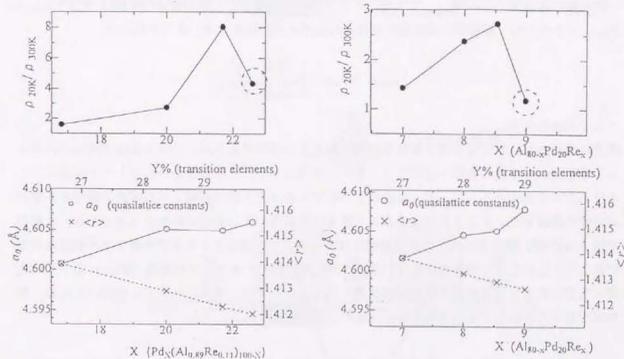


図 4.1 準格子定数  $a_R$  及び抵抗率比と遷移金属濃度との関係 [105]及び[46]

## 4.2 実験方法

AlPdRe の原子充填の様子、遷移金属濃度の変化に対する原子数密度の変化を求めることによって評価できる。原子数密度は、試料の真密度を平均原子量で割ることによって与えられる値であり、単位体積当りの原子数を表す。ここで、平均原子量とは、試料の分析組成から各元素の原子量を用いて見積もられた原子量である。試料の組成分析は、(株)新日化環境エンジニアリングに依頼して ICP 分析を行なって頂いた結果を用いた。そこで、ここでは真密度の測定方法について述べる。

## 真密度の測定

試料の真密度の測定は、島津製作所の AccuPic 1330 を用いて測定した。この装置は、定容積膨張法を用いて真密度の測定を行なうものである。定容積膨張法は、容積が既知で一定の容器中に試料を入れてヘリウムガスを充満させ、これを容積が既知のもう 1 つの容器に膨張させることにより、その圧力変化から試料の体積を測定する方法である。電子天秤で予め試料の重量を測定しておけば、試料の密度を求めることができる。図 4.2 にこの装置の概略図を示す。測定原理はもう少し詳しく述べると以下のとおりである。図に記してあるように、試料室の容積を  $V_{cell}$ 、膨張室の容積を  $V_{exp}$ 、最初に試料室のみに充満させたヘリウムガスの平衡圧を  $P_1$ 、膨張させた後のガスの平衡圧を  $P_2$ 、試料の体積を  $V_{sample}$  とする。試料室に試料を入れ、ヘリウムを充満させたときの試料室の体積は  $V_{cell} - V_{sample}$  であり、ヘリウムを膨張させたときの全体の体積は  $V_{cell} + V_{exp} - V_{sample}$  であるから、膨張時の温度変化がなければボイルの法則を用いることにより、

$$V_{sample} = V_{cell} - V_{exp} \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

として求められる。

測定に先立って、試料室容積と膨張室容積を校正する必要があるが、これは体積が既知のステンレス球を用いて上述の方法で測定することにより行なった。この装置を用いる上での利点は、ヘリウムガスを用いることにより、従来のようなアルキメデス法で問題となる試料と液体との間のぬれ性の問題をなくすことが出来る点と、粉末でも精度のよい測定が行なえる点である。本研究で扱う AlPdRe 準結晶はポーラスな組織を有するが、この場合アルキメデス法では真密度は測定できない。しかし定容積膨張法を用いると、試料を空洞の大きさ以下の粒径 (50  $\mu\text{m}$  以下) に粉碎することにより、真密度の測定が精度良く行なえる。また、気体にヘリウムを用いたのは、試料に付着する水分などを取り払うのに比較的有効なためである。

また、Sawada らによって示唆された、準格子膨張が試料の遷移金属濃度を変えることによって実際に本研究でも再現できているかどうかを調べた。試料の粉末 X 線回折パターンから、準格子定数と、2 回軸 (2 1 0 0 1) 面の回折強度に対する 5 回軸超格子反射 1/2 (3 1 1 1 1) 面の回折ピーク及び 5 回軸 (2 1 1 1 1) 面の回折ピークの相対強度の測定を行なった。これらの回折ピークの位置を、図 4.3 に示す。粉末回折パターンは、マックサイエンス社製の回転対称型 X 線粉末回折装置 MXP18 を用いて行なった。管電圧及び電流はそれぞれ 40kV、200mA で、角度は  $2\theta$  で

20~120 deg の範囲で測定した。各スリットは、0.5 deg-0.5 deg-0.15mm であった。このスリット幅で試料面の全てに X 線が照射されるように注意しながら、粉末試料をホルダーにセットして測定した。各試料には標準試料として Si 粉末 (純度 99.999%) を混ぜ、Si ピーク位置 ((6 3 1) 面を用いた) から、それぞれの回折パターンの  $2\theta$  のずれを補正した。準格子定数  $a_g$  の測定は、粉末 X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 114 \sim 118 \text{ deg}$  に含まれる (4 4 4  $\bar{1}$  1) 面及び (5 3 3 2 1 2) 面のピーク位置を用いて、それぞれ、

$$a_g = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 + n_6^2}$$

ただし、 $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) = (4, 4, 4, \bar{1}, 1), (5, 3, 3, 2, 1, 2)$  の式を用いてそれぞれ求められた  $a_g$  の平均値を試料の  $a_g$  とした。

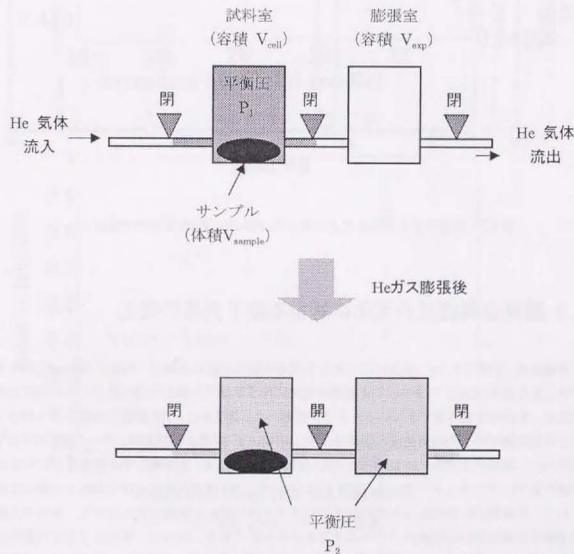


図 4.2 定容積膨張法による真密度測定装置の概略図と測定原理

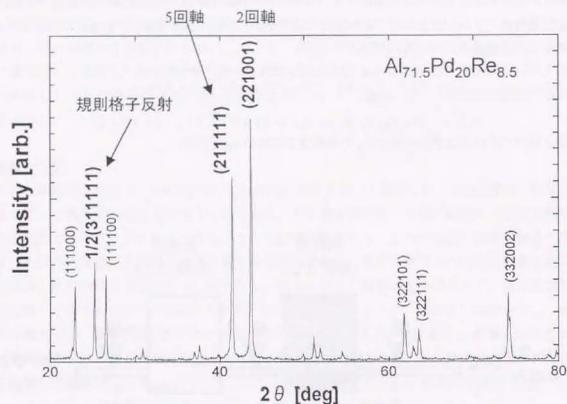
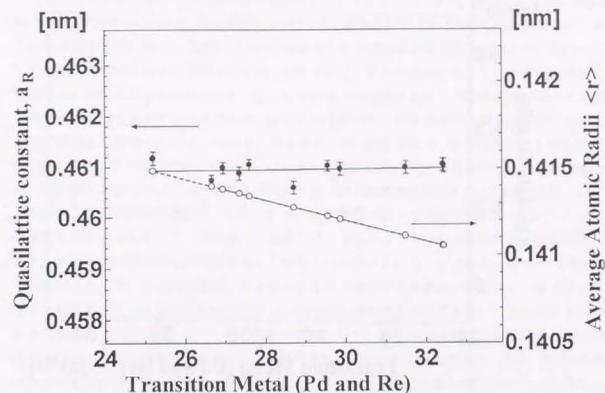


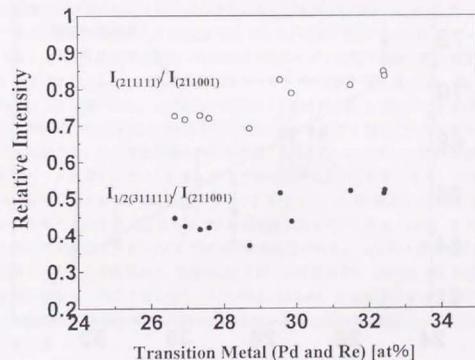
図 4.3 相対強度を求めるために用いた AlPdRe 正 20 面体相の回折ピーク

### 4.3 遷移金属濃度の変化に対する原子充填の変化

遷移金属 (TM: Pd, Re) 濃度に対する原子充填の変化を述べる前に、前述の Sawada らによって得られた結果[105]、つまり、TM 濃度の増加に伴う準格子定数と X 線回折ピークの相対強度の増加が、本研究でも再現できているかどうかを調べた。図 4.4 に、TM 濃度の増加に伴う準格子定数と X 線回折ピークの相対強度の関係を示す。AlPdRe 正 20 面体相試料は、アーク溶解後 920°C ~ 950°C で 12 時間以上アニールして得た (詳しくは 2.2 及び 2.4.1 を参照)。TM 濃度は ICP 分析組成の値に基づいてプロットしている。図 4.4(a)において、TM 濃度の変化に伴う準格子定数の変化とともに、各試料の分析組成から得られる平均原子半径の変化も破線で示してある。準格子定数と平均原子半径は互いに横軸のスケールと原点を合わせてある。従って、平均原子半径の変化は、剛体球パッキングによって AlPdRe 正 20 面体相の原子充填を考えた場合に、TM 濃度の増加に応じた準格子定数がどの程度減少するかを示している。図のように、TM 濃度の増加によって、準格子定数はほとんど横ばいか、わずかに増加しており、平均原子半径の減少分から次第に外れていくことが分かる。つまり、本研究においても AlPdRe 正 20 面体相の原子充填が剛体球パッキ



(a) 準格子定数と平均原子半径



(b) X 線回折ピークの相対強度

図 4.4 遷移金属濃度の増加に伴う準格子定数と X 線回折ピークの相対強度の関係

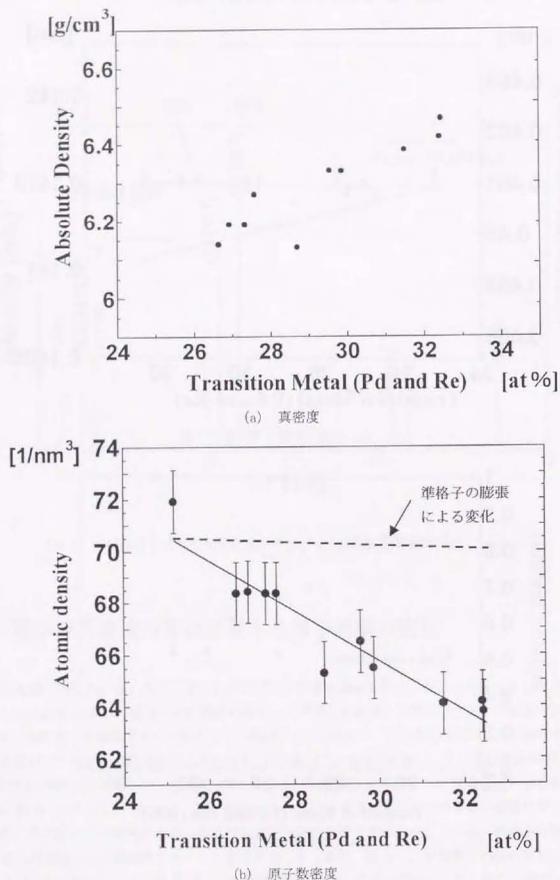


図 4.5 遷移金属濃度の変化に対する、真密度 (a) と原子数密度 (b) の変化

ングで説明できないという実験結果を再現できたことが分かった。また、回折ピーク相対強度は、TM濃度が増加するにつれて、5回軸(21111)ピーク、超格子反射である5回軸1/2(31111)ピークともにその相対強度が増加しており、これもSawadaらの実験結果と同じ傾向であることがわかった。

TM濃度の増加に対する準格子の膨張が起きているこれらの試料に対して、定容積膨張法による真密度の変化を図4.5(a)に示す。Alよりもはるかに重量の大きいTMの濃度が増加すれば、当然その真密度も増加するはずである。図を見れば確かに、真密度はTM濃度の増加に対してある程度直線的に増加している。そこで、真密度をTM濃度で割って原子数濃度にしたものを図4.5(b)に示す。原子数密度は、一辺10Å(1nm)の立方体中の原子の数で表している。実験の結果、TM濃度が27at%から32at%に増加すると、原子数濃度は68個/cm<sup>3</sup>から64個/cm<sup>3</sup>まで減少する。TM濃度の増加にしたがって、正20面体相の原子の充填が粗になっていることが、直接的に確かめられた。ここで注意しておきたいことは、全ての試料の焼純温度・時間は同じであり、試料中の構造欠陥に起因するものとは考えられないということである。従って、TM濃度の減少に応じて準結晶格子が膨張したり原子数密度が減少する現象は、剛体球パッキングとして原子充填を記述する金属結合の様式だけでは準結晶の結合性を記述できないことを意味する。これを説明する1つの原因として、TM濃度の増加によって、正20面体相の共有結合性の割合が増加していることを挙げることができる。共有結合性の割合が高くなると言うことは、正20面体相の中のある特定の原子間に共有結合が生じることにより、その原子の配位数が減少すると考えられる。その結果として、原子の充填が粗になったと考えられるのである。また、ある特定の原子間と述べたがそれがどの原子間であるかを考える上で重要なのが、先ほどの5回軸(21111)ピーク及び超格子反射1/2(31111)ピークの相対強度がTM濃度が増加するほど大きくなるという実験結果である。この結果は、5回軸(21111)ピーク及び超格子反射1/2(31111)ピークともにその強度が大きくなるように、実空間中である特定の原子サイトの間でX線の散乱強度の差が大きくなることを意味している。Al(原子番号13)と、Pd(原子番号46)及びRe(原子番号75)との散乱強度の大きな違いから、この特定の原子サイト間とは、AlとTMのことを指していると考えられる。準結晶の構造解析は、準格子中の特定のサイトの原子種やその占有率まで精密化することは不可能なため、上の実験結果のみから考察するしかない。しかし、TM濃度が増加し、超格子反射のピークが高くなるにつれて、AlとTMの原子配列が規則的になると思われる。これに原子充填の結果を加えると、TM濃度の増加にもなって、正20面体相中のAl-TM原子間に共有結合が生じることにより、AlまたはTMの配位数が減少すると考えられる。また、近似結晶に対するMEMの結果によると、AlとTMとの共有結合が存在し、Alのp電子とTMのd電子の軌道が混成していると考えられる。Takeuchiによる実験結果は、規則化と共有結合の増大が何らかの相関を持っていることを示唆している[38]。彼らは、X線光電子分光及び軟X線分光の測定から、5回軸強度の大きい試料に関して、Alのp電子とReのd電子との間に強い結合が見られることを指摘している。

続いて、原子数密度の減少と、準結晶中の原子サイトの占有率の減少との関係を調べた。まず、TM濃度が約27at%から約32at%に増加した場合の準格子定数 $a_R$ の増加分を見積もり、準格子の膨張による原子数密度の減少分を求めた。図4.5(b)の破線は、準格子の膨張による原子数密度の減少を示している。準格子の膨張に起因する原子数密度の減少よりも、実際の原子数濃度が大きく減少していることが分かる。従って、この図からTM濃度が約27at%から約32at%に増加した場合の、占有率に関連する正味の原子数密度の減少分が求まる。原子数密度を原子構造

第4章 AlPdRe 系正20面体相の原子充填による結合性の評価と関連して議論するために、準格子定数  $a_R$  を用いて、(1.15)式から 1/1 立方晶格子中の原子数密度を求め、TM 濃度の増加による減少分を見積もった。準格子の膨張にともなう原子数密度の減少分を差し引いた結果、TM 濃度が約 27 at% から約 32 at% に増加すると 1/1 立方晶格子中の原子数は約 10.6 個減少することが分かった。これは、格子中のある原子サイトの占有率が減少していることを示す。先述べたように、TM 濃度の増加による AlPdRe 正 20 面体相の原子数密度の減少は、正 20 面体相中の共有結合性の増大と関連があると思われる。ここで、共有結合性の増大と正 20 面体クラスター-固体の原子の占有率の変化との関連を示す例を取上げる。図 4.6 の (a) は、第 3 章で MEM による電子密度分布解析を行なった  $\alpha$ -AlMnSi 近似結晶、(b) は Frank-Kasper 型の正 20 面体相の近似結晶の 1 つである、AlLiCu 1/1 立方晶 (FK 相)、(c) は、Al と同じ III 族元素のボロン (B) の正 20 面体クラスターからなる  $\beta$ -菱面体晶ボロンと呼ばれる半導体である [106]。

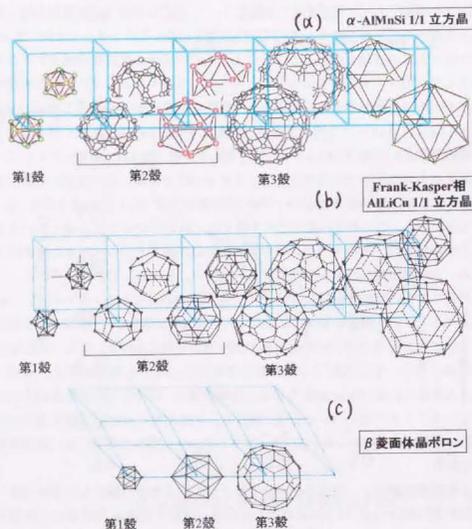


図 4.6 正 20 面体クラスターの多重殻構造で表した Al 系正 20 面体相近似結晶と  $\beta$  ボロンの原子構造

いずれも結晶構造中の正 20 面体クラスターの階層構造に着目し、第 1 殻である正 20 面体クラスターから、第 3 殻のクラスターまで図示してある。ここで指摘したい重要な特徴として、(a)  $\alpha$ -AlMnSi と (b) FK 相では完全に占有されている、第 2 殻クラスター上の原子サイトの一部が (c) の  $\beta$ -ボロンでは空席になっている点である。 $\beta$ -ボロン半導体 (室温の電気抵抗率約  $10^8 \Omega \text{cm}$ ) においては、この空席サイトにいくつかの金属元素をドーピングすると、占有率の増加によってその電気抵抗率が減少し、やがて金属的な伝導特性に変わることが分かっている (バナジウムドーピングの場合で室温約  $10^{-2} \Omega \text{cm}$  まで減少) [107][108]。結合性の観点からみると、初め強い共有結合からなる  $\beta$ -ボロン中において、ドーピングされた金属元素間に占有率の増加にともなう金属結合が生じていると解釈できる。また、電気抵抗率の減少傾向をさらに延長すると、この空席サイトに完全に原子で占められた Al 系正 20 面体相及び近似結晶 (AlLiCu 系 FK 相で室温約  $10^{-3} \Omega \text{cm}$ ) へと結ぶことができる。このような例から、本研究の実験結果を次のように考察する。つまり、AlPdRe 正 20 面体相において、TM 濃度が増加するに従い、一部の原子サイトの占有率が低下すると同時に、共有結合性が増大する。その原子サイトとして、(1) 今取上げた第 2 殻の一部に対応するサイトと、(2) 正 20 面体クラスターの中心位置が挙げられる。まず (2) について触れる。近似結晶における MEM の結果の 1 つとして、Al 正 20 面体クラスターの中心原子の有無によって起こる金属結合-共有結合転換を示唆する結果が、Al<sub>12</sub>Re と  $\alpha$ -AlMnSi との間で見られたことを第 3 章で述べた。Al 正 20 面体クラスターの中心位置は、 $\alpha$ -AlMnSi では原点と体心位置の 2 つであるから、1/1 立方晶格子中に 2 個存在する。したがって、AlPdRe 正 20 面体相中の構造モデルを Mackay 正 20 面体クラスターの準周期的パッキングであると仮定すると、AlPdRe 正 20 面体相の原子数密度の減少を 1/1 立方格子中のそれに置き換えた場合、原子数 2 個分の減少になる。先ほど述べた結果から、正 20 面体相の原子数密度の減少は 1/1 立方格子中で約 10.6 個であった。従って正 20 面体クラスター中心の原子数 2 個を差し引いた約 8.6 個の原子が、TM 濃度の増加に伴って減少することになる。この減少分は上の (1) で述べたように、図 4.6(a) の第 2 殻クラスター (Mackay 正 20 面体第 2 殻) のサイトの占有率低下に起因すると推測できる。TM 濃度が増加することから、第 2 殻の Al サイトの占有率の低下によるものと思われる。この Al サイトには単位胞中で 60 個の原子を占有できるので、そのうち約 8.6 個 (約 14.4%) の空席が生じていると考えられる。

#### 4.4 結言

正 20 面体相は非周期構造であり、近似結晶のような構造解析が困難なため、AlPdRe 正 20 面体相における平均的な原子の充填を調べることで結合性を評価した。AlPdRe 正 20 面体相では、遷移金属 (Pd, Re) が増加すると、剛体球パッキングからの予測に反して、準格子定数が大きくなるため、結合性の変化と関連があることが指摘されてきた。そこで AlPdRe 正 20 面体の原子充填を調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) AlPdRe 正 20 面体相において、遷移金属濃度が増加すると準格子定数が大きくなり、同時に規則ピーク強度が高くなる傾向にある。いくつかの試料を製作した。
- (2) 試料の真密度と分析組成から見積もった原子数密度は、準格子の膨張によって予測される

第4章 AlPdRe系正20面体相の原子充填による結合性の評価  
減少よりもさらに大きく減少していることが分かった。この結果は、原子の充填が剛体球パッキングではなく、原子間の特定の方向に共有結合が生じたため、各原子の配位数が減少したことによると解釈した。同時に、正20面体相中の特定の原子サイトの占有率の低下も起きていると考えられる。第3章で述べたMEMの解析結果や、他の正20面体クラスター固体の原子構造などを考慮すると、原子サイトの候補として、Mackay正20面体クラスターの中心位置と第2殻のAlサイトが挙げられる。

## 第5章 Al系正20面体相の組織形成

### 5.1 緒言

これまで、正20面体相の伝導機構を議論する場合は、抵抗率そのものより、ある条件での値で規格化した温度依存性や磁場依存性が用いられてきた[46]。しかし、本研究では、実用材料として使う場合に重要となる組織の効果を含んだ抵抗率の絶対値についても議論する。AlPdRe正20面体では、2.4.1節で述べたように、本研究の方法で作製した試料の組成はガラスであり、見かけの抵抗率は空洞の含有率に影響される。そこで、本章では、こうしたガラス組織の形成機構について明らかにし、電気抵抗率に与える影響について考察することを目的とする。

### 5.2 様々な組成の組織と空洞率の評価

作製したAlPdRe合金試料の組成を図5.1に示す。作製した試料は、正20面体相単相試料の他に、 $\text{Al}_3\text{Pd}_3$ 相などの結晶相を共存させて正20面体相の混相率を変化させた試料や、相間定できなかった未知相の試料である。試料作製は2.4.1節で述べた試料と同じ条件で行っており、アニール温度は850°Cとした。試料全体のマクロな空洞率を調べるために、比重びん法を用いた密度測定法により、バルク試料自体のかさ密度 $\rho$ と、それを数十 $\mu\text{m}$ 程度の粒径に粉砕した試料の密度 $\rho_0$ を求めて、バルク試料に含まれるクローズド・ポアの体積率 $\eta$ を空洞率として、

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0}$$

により見積もった。比重びん法に用いた標準液は精製水で、粉末の場合は精製水に浸した試料を3~4時間ほど減圧下におき、脱気してから測定した。図5.1には、作製した試料の全ての空洞率が記してある。比重びん法による密度測定は、特に本研究のような体積30~50 $\text{mm}^3$ 程度の小さなバルク試料では誤差が大きく、得られた実験値はどれも5~10%程度の誤差があることに予め注意していただきたい。しかし、測定誤差を考慮しても、正20面体相の空洞率は $\text{Al}_3\text{Pd}_3$ 結晶相などと共存した試料に比べると高いことが分かる。また、Al濃度が高い領域で未知相の空洞率も高い値を示す。また、正20面体相単相領域のみに着目すると、空洞率の測定誤差を考慮しても、

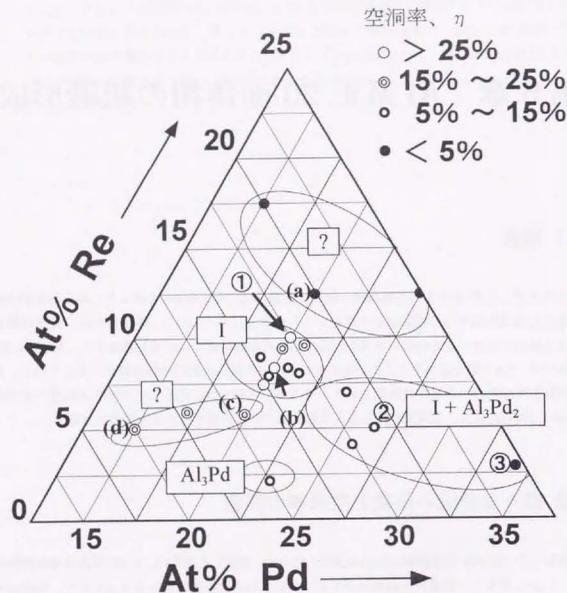


図 5.1 AlPdRe 系 3 元図と試料の空洞率。I は正 20 面体相。  
? で示した相は X 線回折パターンから相同定できていない未知相である。

組成によって空洞率にばらつきが見られる。第 2 章で少し触れたが、AlPdRe 正 20 面体相の電気抵抗率は、その温度係数は仕込み組成である程度制御できているが、抵抗率の絶対値そのものは大きくばらついている点を指摘した。この理由の 1 つとして試料中の空洞率のばらつきによると推測したが、実際に空洞率の測定を行なうことによってこれを裏付ける結果が得られたと考えられる。続いて、図 5.1 中で記号を付けた試料に対し、作製した  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  試料を代表してその X 線回折パターンと組織観察の結果を示す。まず、正 20 面体相に結晶相を共存させた試料の X 線回折パターンを図 5.2 に、FE-SEM で観察した組織を図 5.3 にそれぞれ示す。図 5.2 を見ると、正 20 面体相に混入する  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  結晶相の量が変化し、混雑度を段階的に変化させた試料が作製できている

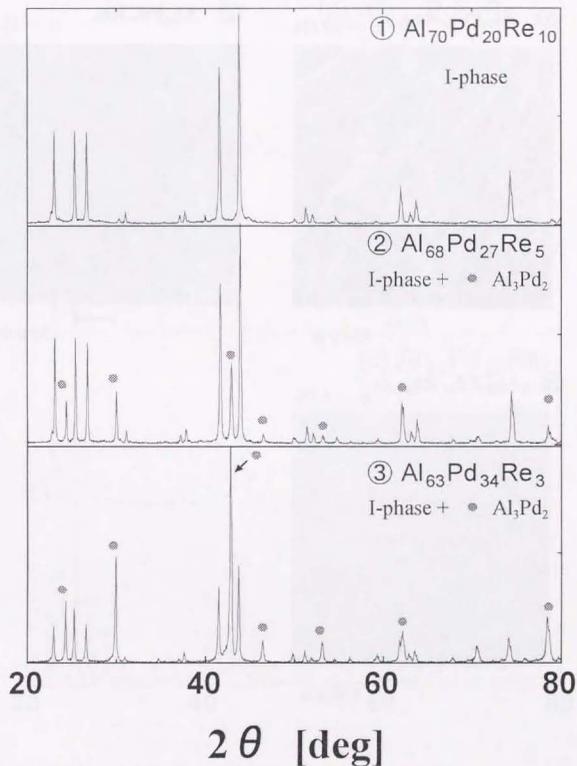


図 5.2 850°C/30 時間熟処理した AlPdRe 合金の粉末 X 線回折パターン (1)  
( $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  相が第 2 相として共存した場合)

①  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$   $\eta = 39.8\%$ 150  $\mu\text{m}$ ②  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{27}\text{Re}_5$   $\eta = 11.2\%$ 150  $\mu\text{m}$ ③  $\text{Al}_{63}\text{Pd}_{34}\text{Re}_3$   $\eta = 4.5\%$ 150  $\mu\text{m}$ 

図 5.3 850°C/30 時間熱処理した AlPdRe 合金の組織。数字は空洞率を表す。  
( $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ 相が第2相として共存した場合)

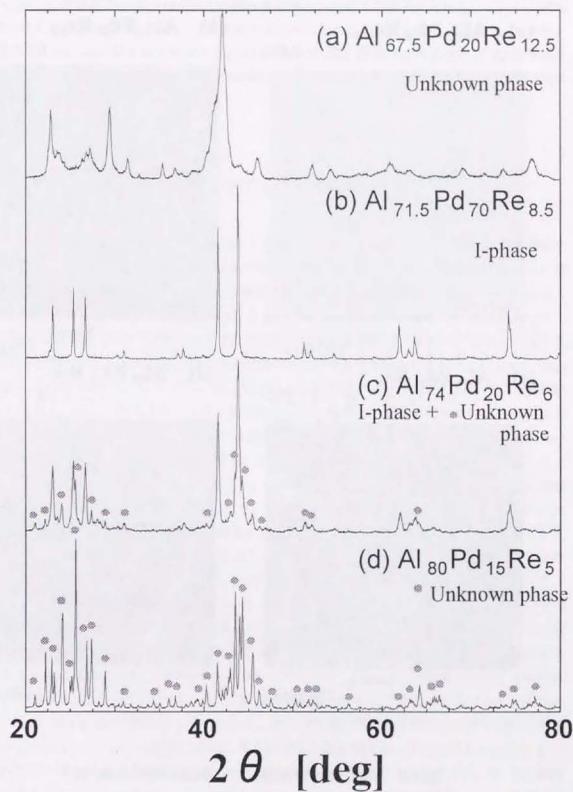


図 5.4 850°C/30 時間熱処理した AlPdRe 合金の粉末X線回折パターン (2)

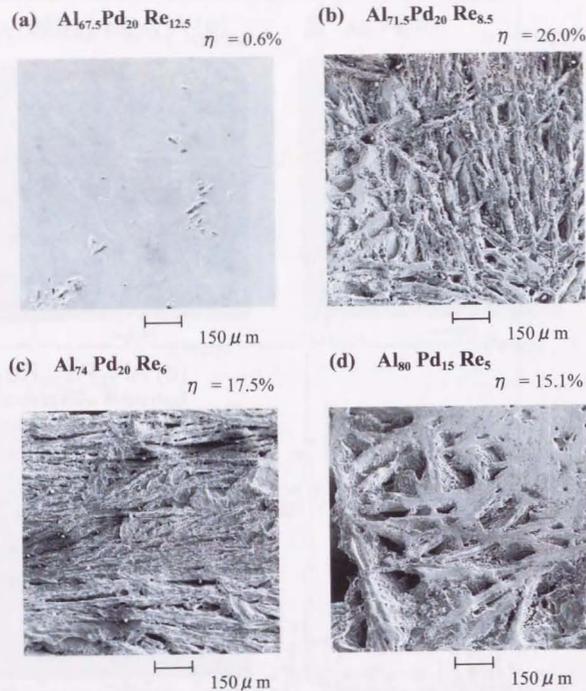


図 5.5 850°C 30 時間熱処理した AlPdRe 合金の組織 (2)

ことが分かる。その FE-SEM 像を図 5.3 で見ても、混相度の変化に対応して、試料に含まれる空洞の割合が変化している様子が明らかである。また、図 5.1 の組成図中の (a)(b)(c)(d) の試料のように、Al 濃度を変化した試料についての結果を述べる。図 5.4 の X 線回折パターンのように、Al 低濃度の (a) と Al 高濃度の (c)(d) ではそれぞれ異なる未知相が生成する様子が分かる。これらの試料の組織を見ると、その空洞の割合に、Al 濃度依存性が見られることが分かる (図 5.5)。つまり、Al 濃度が最も低い (a) の試料は空洞が全く含まれておらず、Al 濃度の高い (c)(d) は正 20 面体相と同様にポーラスな組織となっている。この結果は、上で述べた比重びんによる空洞率の測定結果とほぼ完全に一致するものであった。

### 5.3 正 20 面体相生成時における組織変化

ここでは、正 20 面体相のポーラスな組織がどのように形成されるのか、その様子と形成機構について考察していく。まず、正 20 面体相単相試料に対し、850°C での熱処理時間を 30 分、3 時間、30 時間と変化させて、その組織の変化を調べた。Al<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>Re<sub>10</sub> の組成の試料を図 5.6 に、Al<sub>71.5</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>8.5</sub> の試料を図 5.7 に示す。両試料とも、アニール前はほとんど空洞が見られないのに対し、アニール開始後 30 分の組織ではすでにかなりの程度の空洞が形成されていることが分かる。30 分以降の組織では、Al<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>Re<sub>10</sub> では多少空洞の割合が増加する傾向にあるが、Al<sub>71.5</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>8.5</sub> ではほとんど変わっていない。ただし、Al<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>Re<sub>10</sub> の 30 時間アニール後の試料については組織が均一ではなく、図には特に空洞の大きな部分を重点的に観察した結果を載せていることを付言しておく。続いて、Al<sub>71.5</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>8.5</sub> の試料の組織変化に注目し、アニール前の組織と 30 分アニール後の試料の同じ場所の組織を観察し、図 5.8 に示した。図には、アニール前の試料の EDX による元素分布も示している。アニール前では、Pd リッチの Al<sub>3</sub>Pd と、Re リッチの Al<sub>3</sub>Re<sub>3</sub> の領域に EDX 組成が分かれた層状組織になっており、アニール後には Al<sub>3</sub>Re<sub>3</sub> の領域がそのまま正 20 面体相になっており、元の Al<sub>3</sub>Pd 組成の領域が空洞になっていることが分かった。この様子から考えると、アニールによって Al<sub>3</sub>Re<sub>3</sub> の領域に Al と Pd が拡散することで、準結晶が生成し同時に Pd リッチの領域に空洞ができていることが分かった。Al-Pd2 元系状態図によると、850°C では Al<sub>3</sub>Pd の組成をもつ領域は液相となっていると思われる。この液相中の Al と Pd とが固相である Al<sub>3</sub>Re<sub>3</sub> の領域に拡散することで、準結晶の生成反応が起こっている。準結晶は一般的に、包晶反応によって生成することが知られていることを考えると、AlPdRe 準結晶も同様に包晶反応で生成していると推測される。組織観察の結果から考えれば、Al<sub>3</sub>Re<sub>3</sub> の領域に初晶となる相があり、この領域に Al と Pd とが拡散して正 20 面体相が晶出するような包晶反応であると思われる。このとき、Pd と Re の拡散能の違いにより、液相の領域は準結晶生成反応の終了時には大きな空洞となる。また、アニール時間の経過に伴う空洞率と電気抵抗率の変化を図 5.9 の (a) と (b) にそれぞれ示す。図 (a) より、空洞率は、アニール開始後 30 分程度までは増加するが、30 分以降はほとんど変わらないことが分かる。この結果を含めると、正 20 面体相の生成は、この温度での熱処理開始後 15 分から 30 分の間に完了することが分かった。また、図 (b) から、熱処理開始後 15 分ではすでに電気抵抗率は室温で約 10mΩcm を有し、その温度係数は負である。さらにアニールを施すことにより抵抗率の絶対値は焼鈍 30 時間後に、室温で約 20mΩcm、70K で約 60mΩcm

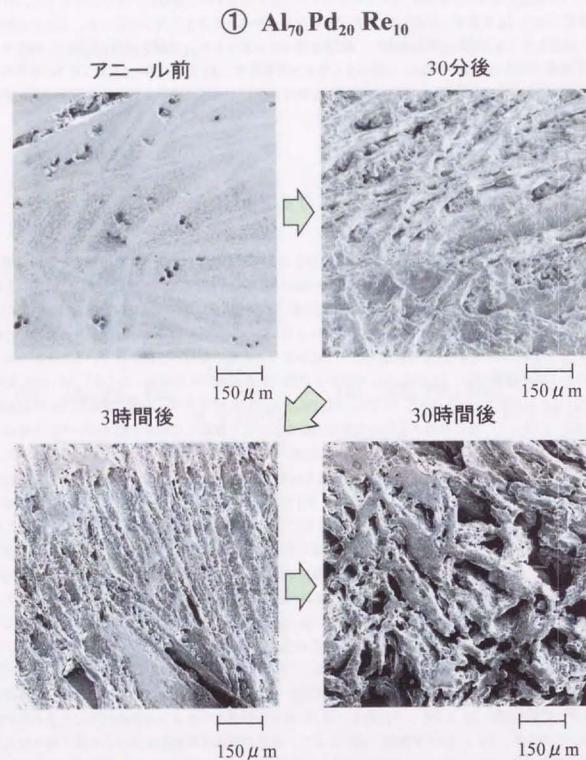


図 5.6 850°Cでアニールした  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  の組織の変化

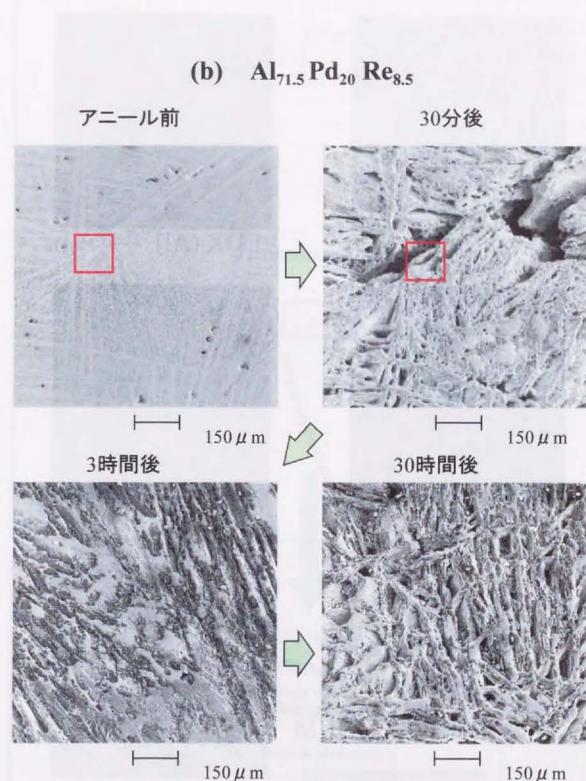


図 5.7 850°Cでアニールした  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の組織の変化  
赤枠の部分を拡大して図 5.8 に示す。

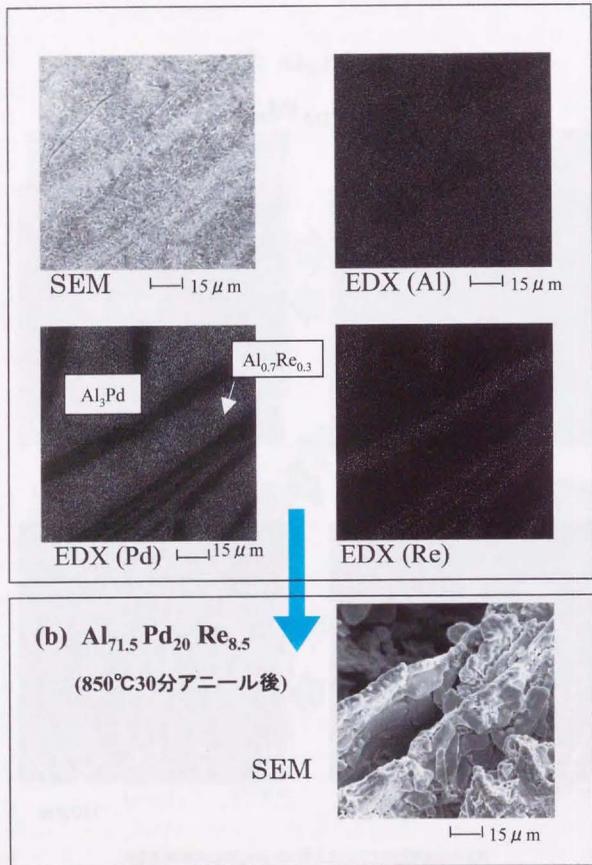


図 5.8 850°Cで30分アニールした  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の組織の変化  
(図 5.7 の赤枠の部分)

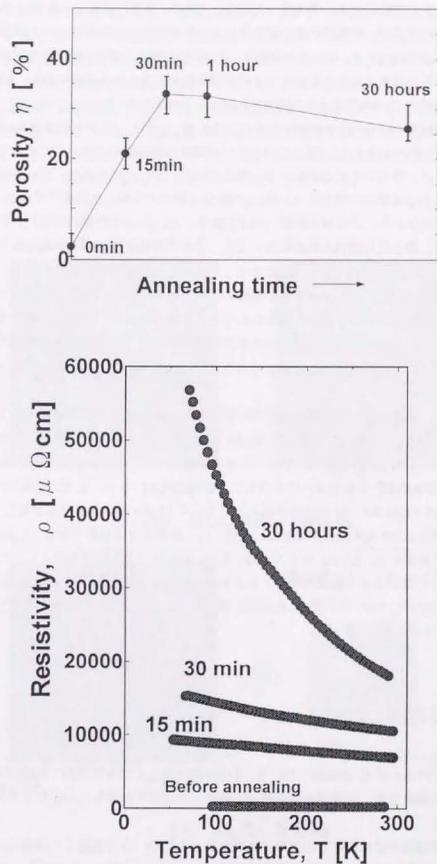


図 5.9 850°Cでアニールした  $\text{Al}_{71.5}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.5}$  の空率  $\eta$  及び電気抵抗率  $\rho$  の変化

まで上昇し、抵抗率の温度係数は急激に増大する。ここで明らかになったことは、アニールによる電気抵抗率の変化には2つの段階があることである。最初の段階は、正20面体相の生成とそれに伴う空洞の形成が、電気抵抗率の値を決めている過程で、これはアニール開始後15分~30分までに起こる段階である。2つ目の段階は、正20面体相中の構造の規則化や組成の均一性が高まり、構造欠陥が除去されることによって電子局在効果が強くなる段階である。5.2節で、正20面体相単相領域中で、組成によって空洞率もばらつく結果を述べた。したがって、空洞率のばらつきが電気抵抗率のばらつきと関係すると考えられる。しかし、仕込み組成でRe濃度を0.5 at%ずつ変化した試料において、図5.1のように空洞率に組成依存性が見られず大ききばらついた原因については、現在のところ次のように考えている。アーク溶解直後、アーク炉中で試料が急冷される際に $Al_3Pd$ 組成の領域と $Al_{0.7}Re_{0.3}$ の領域に層状に分離した組織ができる。これまで述べた空洞生成の起源から、この層状組織( $Al_3Pd$ 領域と $Al_{0.7}Re_{0.3}$ の領域の割合)が試料の空洞率を決定している。同じ仕込組成の試料においても、アーク溶解直後のボタン状態合金中は、冷却速度に不均一が生じているため、層状組織は必ずしも均一にはならない。したがって、ボタン状態合金から切り出された試料には、予め多少の組織の不均一が見られる。空洞率がばらついたのは、空洞率測定試料に組織の不均一が見られたためであると考えられる。しかし、第2章でEDXによる組成分布と、局所組成の分析を行なった結果を参照する限りでは、この組織の不均一は、アニール後の試料に仕込み組成を大きく外れるような、組成の不均一を与える程度に大きなものではないと思われる。

それでは、最後に他の合金系では空洞の形成はどのように見られるかについて言及しておきたい。図5.10(a)に、本研究で作製した $Al_{12}Re$ 結晶のアニールによる組織の変化を、(b)には近似結晶である $AlCuRu$ 正20面体相のアニール後の組織を示す。 $Al_{12}Re$ 結晶も、Al-Re 2元系状態図から $Al_6Re$ 相を初晶とする包晶反応となることが知られているが、正20面体相の場合と同じく、Reリッチの $Al_6Re$ 相にAlが拡散することによって $Al_{12}Re$ 相の生成反応が起こっている。この結果はAlPdRe正20面体相の空洞形成の機構と同じ機構が近似結晶である $Al_{12}Re$ 相にも起こっていることを意味する。 $Al_{12}Re$ 相とAlPdRe正20面体相の空洞形成要因としての共通点は、AlやPdとReとの間の大きな融点の差であると考えられる。図(b)には $AlCuRu$ 正20面体相のアニール後の組織を示したが、この正20面体相の場合もAlPdRe系ほどではないが空洞を多く含んだ組織となっている。

## 5.4 結言

- (1) AlPdRe正20面体相において、その単相度が高くなるにつれて組織はガラスになることが確認でき、比重比法を用いて測定した空洞率の値もこの結果を支持することが分かった。
- (2) 準結晶生成における各元素の挙動を調べるため、30分焼鈍した試料の組織観察と組成分析を行なった。この結果、焼鈍前では、Pdリッチの $Al_3Pd$ と、Reリッチの $Al_{0.7}Re_{0.3}$ の領域にEDS組成が分かれた層状組織になっており、焼鈍後には $Al_{0.7}Re_{0.3}$ の領域にAlとPdが拡散することで、準結晶が生成し同時にPdリッチの領域に空洞ができていることが分か

った。850℃では $Al_3Pd$ の組成をもつ領域は液相となっていると考えられ、この液相中のAlとPdとが固相である $Al_{0.7}Re_{0.3}$ の領域に拡散することで、準結晶の生成反応が起こっていることを明らかにした。準結晶は一般的に、包晶反応によって生成することが知られているが、AlPdRe準結晶も包晶反応で生成していることが分かった。PdとReの拡散能の違いにより、液相の領域は準結晶生成反応の終了時には大きな空洞となる。

- (3) アーク溶解後の層状組織の不均一が、空洞率の測定値の組成に対するばらつきの原因である。この空洞率のばらつきが、AlPdRe準結晶の電気抵抗率のばらつきの要因であると考えられる。しかし、組織の不均一は、アニール後の試料に仕込み組成を大きく外れるような、組成の不均一を与える程度に大きなものではないと思われる。

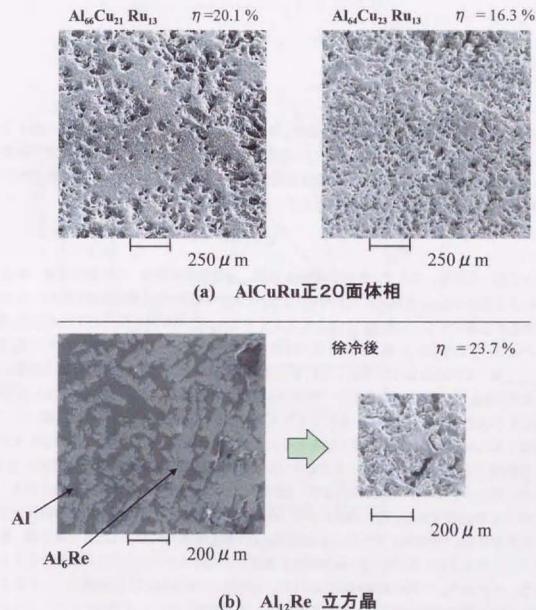


図5.10 他の合金系での熱処理後の組織

## 第6章 AIPdRe系及正20面体相の熱電特性

### 6.1 緒言

序論でも述べたように、正20面体相は金属と半導体の間の中間的な電気物性を有している。そこで、正20面体相を熱電変換材料として応用する上で、この特徴がどのような意味を持つのかについて触れておきたい。つまり、熱電変換材料として応用できることの根拠を述べたいと思う。熱電変換材料の性能をあらわす指標として、熱電性能指数  $Z$ 、

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

がよく用いられる。ここで、 $S$ はSeebeck係数、 $\sigma$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率である。 $\kappa$ は電子による成分  $\kappa_{\text{electron}}$  と格子による成分  $\kappa_{\text{phonon}}$  に分けられる。 $Z$ は熱電変換の際のエネルギー効率を決定する量であり、これをいかに大きくするかが熱電材料の開発の目的となる。通常、 $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$ のいずれも互いに独立な物理量ではなく、すべてキャリア濃度と関係している。図6.1は、 $\kappa_{\text{phonon}}$ を  $1.3 \text{ W}/(\text{mK})$ で一定として計算した熱電パラメータ ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $Z$ ) と電子濃度  $n$ との関係を表す[109]。ここで、 $n$ は1バンド解析から見積もった値である。一般的に、 $n$ の小さな半導体では  $S$ が大きい  $\sigma$ が小さく、 $n$ の大きな金属では  $S$ は小さい  $\sigma$ が大きい。従って、 $Z$ は  $n$ の増加と共にある  $n$ のところで極大値をとることが示される。図6.1では、 $n$ がおよそ  $10^{25} \sim 10^{26} \text{ m}^{-3}$ の範囲で  $Z$ が極大を迎えていることがわかる。高抵抗率のAIPdRe及びAlCuRu正20面体相では、同じく1バンド解析による  $n$ が、 $n=10^{25} \sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$ であることが知られており、 $Z$ が極大を持つ  $n$ の近傍である。それゆえに、正20面体相は金属と半導体の中間的な物質と位置付けることができる。「中間的」であることの起源として最も重要なのは、これまで第3章、第4章で明らかにしたように、Al系正20面体相は金属結合と共有結合とが共存した物質であるという点である。これまで、一部の熱電材料において、金属相と半導体相の混相組織によって  $Z$ を大きくできるという研究成果が報告されているが[110]、本研究はこのアイデアをもっとミクロなレベルである結合性という観点に立ち、結合性を制御することにより熱電性能の向上を図ることを最終的な目的と位置付けている。また、第5章で述べたように、AIPdRe正20面体相はガラスな組織形成をするため、これによる熱伝導率の低下による熱電性能の向上についても評価していく。

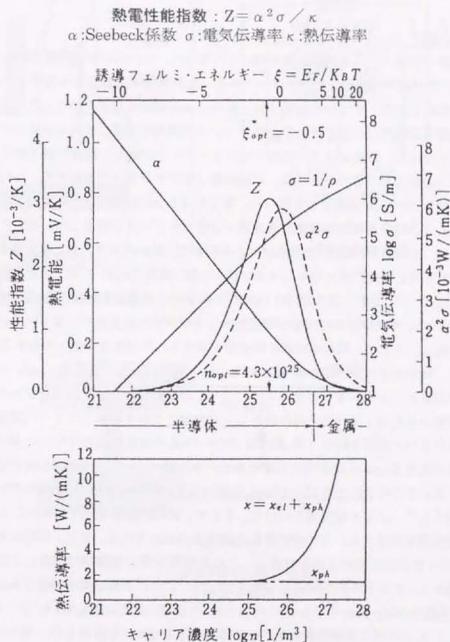


図6.1 熱電能、電気伝導率、熱伝導率及び性能指数のキャリア濃度依存性[106]

## 6.2 実験方法

正20面体相に対してZを評価するには、上式のようにSeebeck係数S、電気伝導率 $\sigma$ 、熱伝導率 $\kappa$ をそれぞれ測定し、計算すればよい。以下にこれら3つの物性値の測定方法を述べる。

## Seebeck係数の測定

Seebeck係数の測定は、3種類の装置を用いて行なった。これらの装置の概略図を図6.2に示す。図(a)は、冷凍機冷却型クライオスタットを使った低温電気物性測定装置であり、これを用いて100K～室温(300K)までの低温域におけるSeebeck係数の測定を行なった。図のように、試料の両端に電気絶縁性ワニスを用いて金鉄-クロメル熱電対を固定している。クライオスタットで全体を冷却しながら、試料ホルダー部の片側をヒーターで加熱して温度を設定値に固定し、両端の温度差が一定値になるまで待った後、両端の電位差をデジタルで測定する。この電位差を温度差で割った値をSeebeck係数として用いる。電位差は10回計測しこれを平均して1つの測定値とした。そして、試料両端の電位差と温度差が安定したデータを採用した。測定に用いた試料の平均サイズは、 $2 \times 2 \times 4 \sim 7 \text{mm}^3$ の角柱状バルク試料で、試料の長手方向に温度差を与えた。測定値の信頼性は、同じ程度の長さのコンスタンタン丸棒(直径1mm)の測定値を文献値と比較することにより行なった。次に、図6.2(b)はMMR Technology社製のSeebeck係数測定装置である。図(b)のように、コンスタンタンの両端の電位差からその両端の温度差を計算し、これを試料の両端の温度差に等しいとして、試料の両端の電位差を求められた温度差で割った値をSeebeck係数として求めた。試料サイズは、厚さが $100 \sim 200 \mu\text{m}$ で幅約2mm、長さ3～4mmの薄片状のものとした。試料とコンスタンタンのサイズはなるべく同じにした。コンスタンタン及び試料の両端の温度を安定させた後、試料端の電位差を10回測定しこれを平均して1つの測定値とし、1つの温度当たり3回の測定を行なった。測定は300～700Kの温度範囲で行なった。図6.2(c)は(株)真空理工社製の高温Seebeck係数測定装置である。赤外線イメージングで試料部付近を加熱しながら、ブロックで上下に挟まれた約12～13mm程度の長さの試料に対して、上側のブロックのサブヒーターで加熱することにより温度差をつける。そして、試料に接触させた2本のクロメル-アルメル熱電対で温度差を測定する。2つの熱電対の間隔は8mmである。また、同時に熱電対のクロメル側を用いて2点間の電位差を測定し、これを熱電対間の温度差で割ることでより求めたSeebeck係数から、クロメルのSeebeck係数を差し引くことにより試料の絶対Seebeck係数を求めた。昇温速度は $5 \text{deg} \cdot \text{min}^{-1}$ である。このように、3種類の測定装置を用いてそれぞれSeebeck係数を測定し、互いのデータを比較することによって測定データを評価した。測定結果を述べる時、この測定法の違いによるSeebeck係数の値の違いについて説明しているからである。

## 電気伝導率の測定

熱電特性評価に用いた試料の電気伝導率の測定は、全て直流4端子法を用いて測定した。室温以下の電気伝導率(4端子法)の測定は、冷凍機冷却型クライオスタットを使った低温電気物性測定装置を用いて測定した。室温以上の電気伝導率は、上で述べた真空理工社製の装置を用いて

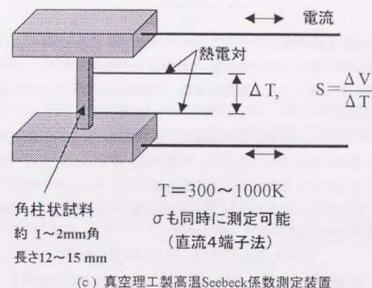
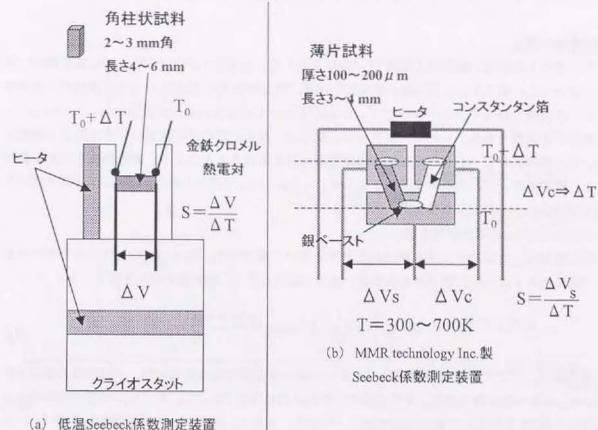


図6.2 Seebeck係数測定装置の概略図

Seebeck 係数の測定とともに行なった。図 6.2(c)にあるように、試料を上下で挟んでいるブロックから試料へ電流を流し、その時の熱電対間の電位差を測定して電気伝導率を求めた。

### 熱伝導率の測定

熱伝導率の測定は、真空理工社製 TC-7000 を用いて、室温から約 1000 K までの温度範囲に対して行なった。図 6.3 にこの装置の概略図を示す。TC-7000 は、定常法のように直接熱伝導率を測定する装置ではなく、レーザーフラッシュ法を用いて非定常状態で熱拡散率  $\alpha$ 、及び比熱  $C_p$  を測定する装置である。レーザーフラッシュ法では、厚さ一定の平板試料に片方の面より強度の強い光を瞬時照射し、もう一方の面の温度履歴曲線を求めることにより、熱拡散率と比熱を測定する。熱伝導率  $\kappa$  は、試料の密度を  $\rho$  とし、 $\kappa = \rho \cdot \alpha \cdot C_p$  で求められる。 $\rho$  は、4.2 節で述べた定容積膨張法より測定した値を用いた。

以下に  $\alpha$  及び  $C_p$  の測定原理を述べる。

熱拡散率はハーフタイム法と呼ばれる方法を用いて測定する。図 6.3(b)の A 面に光を瞬時照射し、試料中を 1 次元的に熱が伝わる場合、B 面の温度上昇は、熱拡散方程式を解くことによって、

$$\theta = \theta_m \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( -\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{l^2} \right) \right\}$$

で表される。ここで、 $l$  は試料の厚み、 $t$  はレーザー光を照射後の経過時間、 $\theta$  は試料の温度上昇幅、 $\theta_m$  は  $\theta$  の最大値である。上式を図示したのが図 6.3(c)であるが、 $\theta / \theta_m = 0.5$  となる時、 $\alpha t / l^2 = 0.1388$  となることが知られている。つまり、 $\theta$  が  $\theta_m$  の半分に達するまでの時間（ハーフタイム）を  $t_{1/2}$  とすると、熱拡散率  $\alpha$  は、

$$\alpha = \frac{0.1388 \cdot l^2}{t_{1/2}}$$

となる。ただし、この式が正確に成り立つのは、a)レーザー光のパルス幅が  $t_{1/2}$  に比べて十分短い、b)レーザー光が試料の全面に渡って均一である、c)試料よりの熱損失がない、d)試料が熱膨張しない、などの条件を満たしたときである。実際は当然この条件から若干外れてくるので、これらを補正した値を用いている。

比熱の測定はレーザー光による試料の吸収熱量の評価が重要となる。したがって、次のように絶対測定と相対測定に分けて測定する。最初に、比熱の絶対測定について述べる。まず、比熱既知の標準サンプル（サファイア）を用い、これに受光板（グラッシカーボン）をグリースで貼りつけて、吸収熱量を校正する。図 6.3(b)にこの時の試料設定の様子を示す。熱量  $Q$  を吸収して、温度が  $\theta_m$  だけ上昇したとすると、

$$Q = \theta_m \{ (m_s C_s) + (m_r C_r) + (m_a C_a) \}$$

となる。ここで、 $m$  は重量、 $C$  は比熱を表し、添字  $s$ ,  $r$ ,  $a$  はそれぞれ標準サンプル、受光板、グリースに対するものであることを示す。比熱未知の試料にも同じ受光板を貼りつけ、 $Q$  と同じ熱量を吸収したと仮定する。このとき、 $\theta_m$ 、 $m_a$ 、 $m_a$ 、 $C$  は上の式と異なるので、それぞれ  $\theta'_m$ 、 $m'_a$ 、 $m'_a$ 、 $C_a$  とすると、未知試料の比熱  $C_a$  は、

$$C_a = \frac{1}{m_a} \left\{ \frac{Q}{\theta'_m} - (m_r C_r) - (m'_a C'_a) \right\}$$

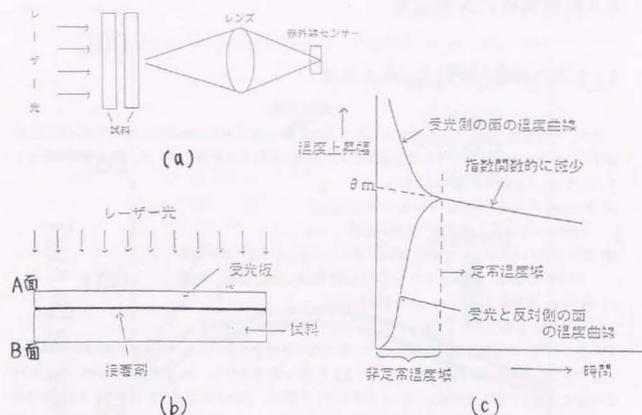


図 6.3 熱伝導率測定の原因図

で与えられる。次に、比熱の相対測定について説明する。比熱の温度依存性は受光板を用いずに行なう。このとき吸収熱量  $Q$  とある温度  $T$  における比熱  $C(T)$  との関係は温度上昇幅  $\theta_m(T)$  として、

$$C(T) = \frac{Q}{m \theta_m(T)}$$

で表される。相対測定では、比熱がすでに求められている温度  $T_0$  (通常室温) と比較して  $C(T)$  を求める。 $T_0$  における比熱の式は、

$$C(T_0) = \frac{Q}{m \theta_m(T_0)}$$

で与えられるので、両式の比をとると、 $T$  における比熱  $C(T)$  は

$$C(T) = C(T_0) \frac{\theta_m(T_0)}{\theta_m(T)}$$

となる。ただし、 $C(T_0) = C_0$  とする。吸収熱量  $Q$  に対応した  $\theta_m$  を求めるには、試料が定常状態になってからの温度上昇幅を測定しなければならない。そこで、試料が定常状態に達した後、試料

温度の減衰を指数関数でフィットして、これをレーザー照射時に外挿することによって  $\theta_m$  を求めている。

### 6.3 熱電特性の評価結果

#### 6.3.1 電気伝導率及び Seebeck 係数

まず、熱電性能に最も大きな影響を与える Seebeck 係数  $S$  の測定結果について述べる。 $S$  を測定した試料の形状は後述する電気伝導率  $\sigma$  の測定の試料とほぼ同じで、その測定温度範囲とともに示すと、6.2 節でも述べたとおり、

- (1) 約 2mm 角で長さ約 12~13mm の角柱状試料  
(300K~1000K、真空理工社製の装置)
- (2) 厚さが 100~200  $\mu\text{m}$  で幅約 2mm、長さ 3~4mm の薄片状の試料  
(300K~700K、30deg ステップ、MMR Technology 社製の装置)
- (3) 約 2mm 角で長さ 4~7mm の角柱状の試料  
(100K~300K)

である。ただ、測定結果を示す前に述べおかなければならないことは、試料の組成の制御についてである。試料の仕込み組成に対して、Pd を 20 at% で固定し、Re 濃度を 7.5 at%~9.5 at% まで変化させて作製した試料について測定した。実際は、多少の組成のずれがあり、2.4.1 節で示した EDX 分析の結果を考慮すると、Pd、Re 濃度ともに  $\pm 0.5$  at% 程度の範囲内でずれているものと思われる。つまり、同一のロットの母合金から試料を作製しても、0.5 at% 以内に組成のずれを押しさえることは困難である。これまで多くの研究者が、AlPdRe 正 20 面体相の電気伝導率を測定しているが、同一仕込み組成でも研究者によって異なる値（伝導率の絶対値、温度係数共に）を報告している。そればかりでなく、同一の研究者が同一の仕込み組成で試料作製を行なっても、電気抵抗率は異なる場合もある。従って、それぞれの形状の試料に、同じ母合金で場所の異なる部分から切り出すと、わずかに組成が異なるため、物性値にばらつきが生じる恐れは十分にある。第 2 章と第 5 章で説明したように、AlPdRe 正 20 面体相においては、試料中の空洞率が組成によってばらつき、これが電気抵抗率のばらつきを生じる要因の 1 つとなっている。本実験では、 $S$  の測定に関しては全て母合金から切り出した 1 つの試料だけを用いて、上記の 3 つの形状の試料が極力同じ場所のものとなるように注意した。試料の形状は、それぞれの測定装置に最適な試料形状である。

$S$  の測定結果を図 6.4 に示す。まず、室温から 1000K までの測定を行なった、試料形状(1)の長尺の試料 (Re 濃度が 9.0 at% 及び 9.5 at%) の測定値  $S$  について述べる。 $S$  は 100K から 400K 付近まで増加し、400~500K で極大値をとる。このとき、 $S$  の値は +70~80  $\mu\text{V}/\text{K}$  から +80~88  $\mu\text{V}/\text{K}$  まで増加する。その後  $S$  は減少し、1000K で +55~60  $\mu\text{V}/\text{K}$  になる。重要な結果として、 $S$  が最大値 +88  $\mu\text{V}/\text{K}$  をとることが明らかになったことである。これはこれまで報告された AlCuRu 系[44] (室温で +50  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) や、AlPdMn 系 (室温で +60  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) [11] で報告されている値より大きく、正 20 面体相の Seebeck 係数の中で、最も高い値を示す正 20 面体相が

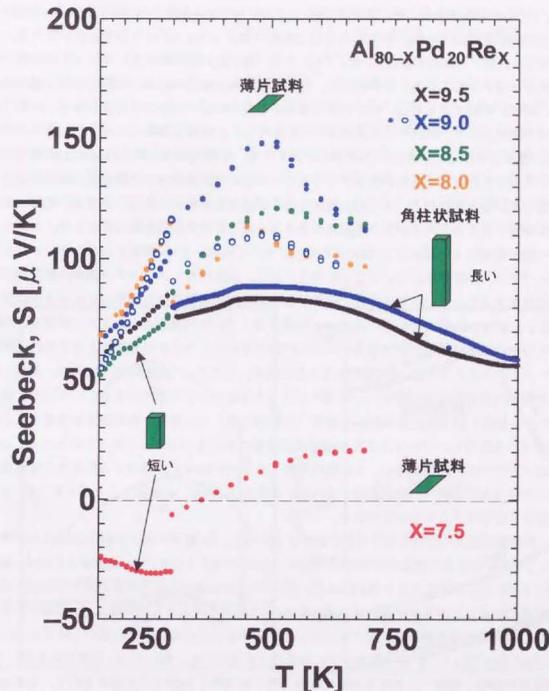


図 6.4 100 K~1000 K の温度範囲における、AlPdRe 正 20 面体相の Seebeck 係数

得られたことになる。次に、300K~700KのMMR Technology社製の装置のSeebeck係数(試料形状②)と、300K以下の低温Seebeck係数(試料形状③)について述べる。Re濃度が8.0、8.5、9.0 at%の3つの試料に関しては、両者の装置の測定温度範囲ですべてSの符号は正であった。MMR社製装置(試料形状②)のSの値も、上で述べた試料形状①の場合と同様に、100Kから400K付近まで増加し、400~500Kで極大値をとる。このとき+50~70  $\mu\text{V}/\text{K}$  から+110~150  $\mu\text{V}/\text{K}$ まで増加する。その後Sは減少し、700Kで+95~115  $\mu\text{V}/\text{K}$ になる。Re濃度9.0 at% (仕込み組成  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Re}_9$ ) の試料のSは500Kで最大150  $\mu\text{V}/\text{K}$ を示すことが分かる。しかし、明らかに長尺の試料形状①のサンプルよりも、薄片状の試料形状②のサンプルの方が、はるかに大きな値を示していることがわかる。このように同じ仕込み組成の試料で大きく値が異なるのは、試料に起因するものと、測定方法に起因するものの2つの原因によると考えられる。まず、試料の問題として、試料中に組成のばらつきがあることは第2章をはじめとして度々述べてきた。Re濃度が9.0 at%及び9.5 at%の試料に関しては、形状②の薄片試料は形状①の長尺のサンプルから切り出したものを用いたが、このように大きく値が異なるのは試料中の組成のばらつきが影響していると思われる。2つめの測定方法の問題であるが、これは、温度差を見積もるための参照物質であるコンスタンタンと試料のサイズをほとんど同じにしたことによる。コンスタンタンの熱伝導率はAIPdRe正20面体相のそれらに比べて大きいため、試料とコンスタンタンとの間の熱的バランスが若干崩れていることも考えられる。実際はコンスタンタン両端の温度差は試料両端の温度差より小さいと考えられ、結果として試料両端の電位差を実際よりも小さな温度差で割ることにより、実際よりも高いSeebeck係数を与えている恐れがある。また、測定上の問題としてその他に、試料両端に付ける銀ペーストの付け方のばらつきに起因すると考えられ、試料と銀ペーストの大きさから約10%程度あると思われる。したがって誤解を防ぐために、MMR社製装置で得られた大きなSの値については、このような値を示す可能性があるという程度に留めておきたい。300K以下の低温Seebeck係数(試料形状③)は、装置の測定誤差を考慮すると、最初に述べた長尺のサンプルのSともMMR社製装置のSともつながっていると思われる。これは、低温Sのデータの測定誤差が、主に試料両端(長さ4~7mm)に接する熱電対の位置や接着に用いたワニスの試料への接触面積(それぞれ直径約0.5mm)に起因すると思われる、約10~15%程度はあると考えられるからである。

さて、測定値の全体の傾向をまとめると次のようになる。Re濃度の高い試料のSは符号が正で、100Kから400K付近まで直線的に増加し、400~500Kで極大となり、Re濃度が9.5 at%の場合で+88  $\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の値をとると思われるが、最大で+100  $\mu\text{V}/\text{K}$ 以上の値を示す可能性もある。本実験結果のようなSの温度依存性はHaberkernらも報告しており[112]、図6.6(b)に示すように彼らは同じ組成の薄膜を熱処理してアモルファス状態から次第に構造欠陥を減少させると、Sは600Kで極大値+70  $\mu\text{V}/\text{K}$ をとるカーブになることを見出した。続いてRe濃度の最も低いRe 7.5at%の試料のみ、低温でSの符号が負になり、その後400K付近で正に符号を変え、その後は他の組成の試料と同じくSの値が飽和する。Seebeck係数が低温で負の符号をとるという結果は、AIPdRe系のみならず、AlCuFe系、AlCuRe系や、AlMnSi 1/1立方晶近似結晶[52]でも同様の傾向にあるため、Alと遷移金属からなる正20面体相に共通の性質であると思われる。

ここでAIPdRe正20面体相が大きなSを与えた理由について考えてみることにする。室温より低温域におけるSの温度依存性は、電子による寄与 $S_e(T)$ と格子による寄与 $S_L(T)$ に分けられ、 $S(T) = S_e(T) + S_L(T)$

$$S_e(T) = -\frac{\pi^2 k^2}{3e} T \left( \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{T=\mu}$$

$$S_L(T) = \frac{C_L}{ne}$$

で表される。ここでkはBoltzmann定数、 $C_L$ は格子比熱、nはキャリア濃度である。電子による寄与 $S_e(T)$ の式はMottの関係式と呼ばれるものであり[113]、電子輸送がFermi面上に限定された条件下での輸送係数である。また、 $S_L(T)$ はフォノン・ドラッグに起因する熱起電力を表すが、よく知られているように低温域では $C_L$ は $T^3$ に比例する。フォノン・ドラッグにはいわゆるNormal過程(N過程)と、Umklapp過程(U過程)の2種類ある。電子がフォノンに引きずられる場合、N過程ではフォノンの流れる向きと電子の流れる向きが同じであるため、 $S_L(T)$ の符号は負となる。しかし、U過程ではフォノンの流れる向きと電子の流れる向きが反対であるため、 $S_L(T)$ の符号は逆に正となる。Re濃度が7.5 at%以外の組成の試料は、どれも通常の金属と比較すると大きな正のSを有している。通常の金属、例えばAl単体金属が大きな正のSを示すことがあるが、これは数十K以下の低温域で見られるフォノン・ドラッグのU過程に起因するものであると考えられる。室温程度の温度では、フォノン・フォノン散乱が無視できなくなるため、

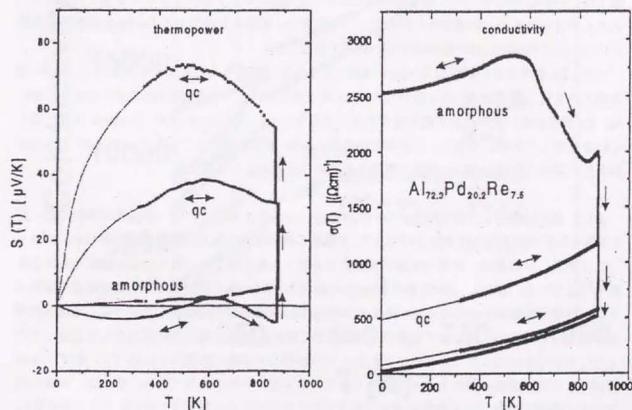


図6.5 HaberkernらによるAIPdRe薄膜の正20面体相のSeebeck係数[107]

フォノン・ドラッグの効果は消失すると考えられている。しかしながら、Cryrot-Lackmann は Umklapp 散乱が準結晶では効果的に働くために、室温付近においてもフォノン・ドラッグの効果が消失しないために、S に対して大きな正の寄与を与えていると考察している[114]。彼女は、Kalugin らが Umklapp 散乱を正20面体相に拡張した quasi-Umklapp 散乱というアイデアが、AlPdMn の約 100K 付近の熱伝導率のプラトー領域をうまく説明したことから[115]、quasi-Umklapp 過程によるフォノン・ドラッグの効果は比較的高温でも保たれているであろうと考えたのである。

また、S の電子による寄与  $S_e(T)$  (Mott の関係式) に対して、Haberkern らは2バンド伝導における S の式を立てて AlCuFe 正20面体相の S の温度依存性を考察した[116]。彼らはキャリアの熱励起が電気伝導に支配的であると仮定し、電子と正孔の濃度が  $T^p$  に比例するとして、S の温度変化を説明した。電子濃度の増加を正孔濃度の増加が上回るとして、S が高温で正の値をとること、負から正へ S の符号を変えることも説明している。また、同様の2バンド伝導による解析が田村によって AlPdRe 正20面体相に対して行われ、室温以下の低温域で電気伝導率と Hall 係数の温度変化を説明している[46]。以上から、本研究における AlPdRe 正20面体相の Seebeck 係数の温度変化は、上式のように、2バンド伝導で記述できる Mott の関係式と、quasi-Umklapp 散乱に起因したフォノンドラッグの2つが同時に働いていると考えられる。しかし、これだけでは、S が 500K で飽和し、それ以上の高温では減少に転じていることは説明できない。500K の温度では、Fermi 面近傍のみで電子輸送を考えている Mott の式が適用できなくなっているためであると考えられるが、熱電特性の評価にとって重要な、室温より高温での Seebeck 係数の温度変化についての物理的起源の解明は今後の課題である。

ただ、Re 濃度が高い試料の Seebeck 係数が大きな正の値を与える要因の1つとして、正20面体相の結合性も関連していると思われる。第4章で明らかにした正20面体相の原子充填の結果から、Re 濃度が高い試料は共有結合性の割合が高くなっていると思われるが、Seebeck 係数の値もこれを支持している。つまり、この測定結果から、Re 濃度を変えることによって正20面体相の結合性の変化させ、Seebeck 係数を制御する可能性を見出したと言える。

次に、電気伝導率  $\sigma$  の測定結果について述べる。 $\sigma$  も S と同じく、同一の組成の試料において3種類の試料形状に対して測定を行なった。3種類の試料形状の電気伝導率を全て図6.6にプロットしてある。 $\sigma$  の値は、組成の制御が不完全であることを反映して、同じ仕込み組成でも異なる値を示している。しかし、Re 濃度が 9.0 at% の試料と、9.5 at% の試料の  $\sigma$  は、他の組成の試料よりも  $\sigma$  の温度係数が小さくなっている。この結果は、2.4.1 節で明らかにしたように、X線回折測定でかろうじて検出できるほど微量の金属的な第2相が正20面体相に互いに孤立して分散していることが明らかになったことから、これら2つの試料の  $\sigma$  は他の組成の  $\sigma$  に比べて、わずかな金属相の  $\sigma$  の負の温度依存性を含んだ値になっていると考えられるからである。その上、室温付近では他の組成の試料よりも電気伝導率が若干大きくなっている。続いて、300K よりも高温側の  $\sigma$  について述べる。300K より高温の  $\sigma$  は、熱電性能指数の大きな試料の探索を目的としているために、Seebeck 係数 S の最も高い値 (図6.4) の得られた試料に対して行なった。試料の仕込み組成は  $Al_{17}Pd_{90}Re_9$  であり、試料形状(3)の長尺の試料である。アーク溶解後の母合金においてこの試料の近傍から切り出して作製した試料が 300K 以下の角柱状試料である。300K 以下の電気伝導率と、300K 以上のそれとは、測定誤差 (主に試料形状の測定誤差、電圧端子の接触面積に

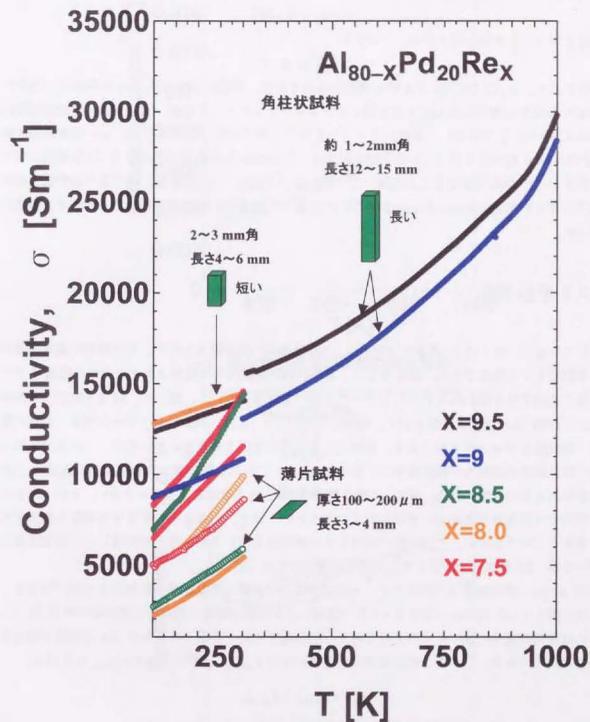


図 6.6 100 K~1000 K の温度範囲における、AlPdRe 正20面体相の電気伝導率

よる)を考慮し、また両者の温度係数が300Kで同じであることから300Kで両者はつながっていると考えてよい。このことから、100 Kから1000 Kに至るまで電気伝導率の温度変化は単調で連続していると考えられる。正20面体相の電気伝導率 $\sigma$ の温度変化については、図示した温度範囲で逆Matthiessen則、すなわち

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta \sigma(T)$$

が成り立つことが知られている。このとき、

$$\Delta \sigma(T) = A \cdot T^P$$

で表される。 $\sigma_0$ は $T=0$  Kにおける電気伝導率である。実際に、 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{30}\text{Re}_9$ の試料の300K~1000Kの電気伝導率に対して上式を用いてフィッティングをした結果、それぞれ $\sigma_0=12288$  [S/m]、 $A=3.428 \times 10^{-8}$ 、 $P=2.21$ で良好にフィットすることができた。このように、広い温度範囲で逆Matthiessen則が成り立っているという結果は、Gignouxらの同じAlPdRe正20面体相に対する結果と、Pが若干異なることを除いて一致している[50]。この結果は、後で述べる熱伝導率の電子の寄与をWiedemann-Franz則を用いて計算する場合や、熱電性能指数Zを計算する場合に用いた。

### 6.3.2 熱伝導率

図6.7(a)に、様々なRe濃度のAlPdRe正20面体相の熱拡散率を示す。熱拡散率の測定誤差はどの試料も1%程度である。図を見ると、どの試料の熱拡散率も温度上昇とともに、温度Tのべき乗に比例すると思われるきれいなカーブを描いて増加している。続いて、図6.7(b)に、各試料の定圧比熱 $C_p$ の温度依存性を示す。本研究で測定した $C_p$ は、試料にレーザーを照射した後の温度下降曲線をフィッティングして、照射による試料の温度上昇を求めているが、この値は試料の詰め替え測定の再現性が熱拡散率ほど良くないため、これに測定誤差を含めた比熱の誤差は10%程度はあるものと思われる。通常、比熱の測定はDSCなどで測定することが多い。しかしながら、本研究では熱拡散率と同時に簡便に測定できるという点と、おおよその熱電性能指数を評価するに留めるという点から、この方法で測定した比熱の値を用いて熱伝導率を計算した。定圧比熱のデータは、Re濃度にかかわらず、高温でわずかに上昇している。

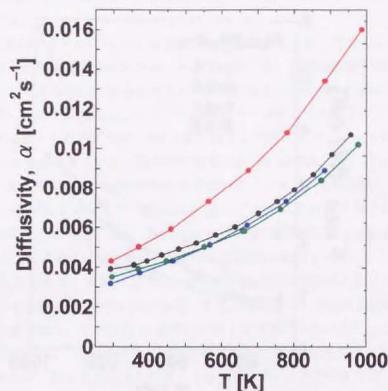
図6.8(a)に熱伝導率 $\kappa$ の値を示す。 $\kappa$ を求めるのに必要な熱拡散率と比熱は上で述べた値を、密度に関してはそれぞれの試料を4.2節で説明した定容膨脹法で測定した真密度の値を用いた。これは電気伝導率の違いによるものであり、熱伝導率に対する電子の寄与がRe高濃度の場合が小さいためである。ここで、熱伝導率 $\kappa$ を電子の寄与 $\kappa_{\text{electron}}$ と格子の寄与 $\kappa_{\text{phonon}}$ に分ける。

$$\kappa = \kappa_{\text{electron}} + \kappa_{\text{phonon}}$$

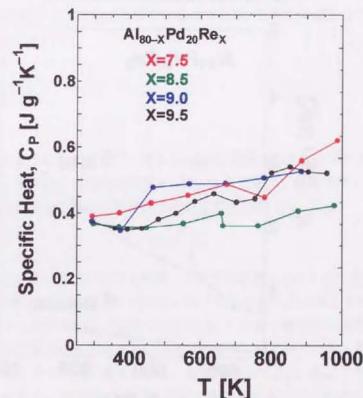
ここで、 $\kappa_{\text{electron}}$ はWiedemann-Franz則により、電気伝導率 $\sigma$ を用いて

$$\kappa_{\text{electron}} = L \cdot \sigma \cdot T$$

と表されるので、実際に $\kappa$ を $\kappa_{\text{electron}}$ と $\kappa_{\text{phonon}}$ に分離することができる。ここでLはLorenz数である。図6.8(b)は最もSeebeck係数大きいと思われる $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{30}\text{Re}_9$ の試料に対して、Wiedemann-Franz則に従って求めた $\kappa_{\text{electron}}$ の値である。これを見ると、 $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{30}\text{Re}_9$ は電気伝導率が低いこともあって、高温に至る全温度範囲で格子の熱伝導の寄与が熱伝導の大部分を占めて

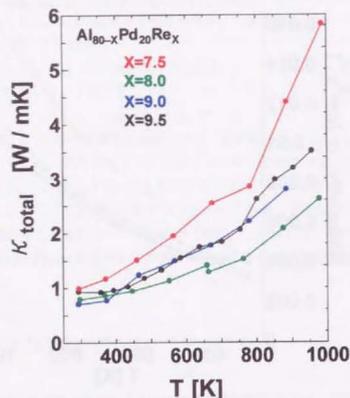


(a) 様々なRe濃度の試料の熱拡散率

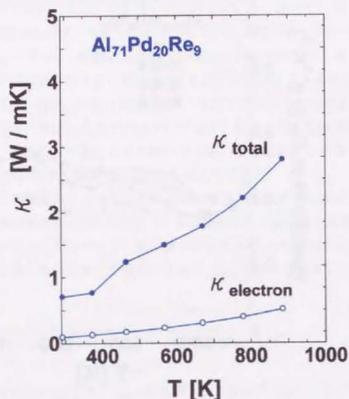


(b) 様々なRe濃度の試料の定圧比熱

図6.7 室温~1000 Kの温度範囲における、AlPdRe正20面体相の熱拡散率と定圧比熱



(a) 様々なRe濃度の試料の熱伝導率



(b) 熱伝導率に対する電子の寄与 (Wiederman-Franz則より)

図 6.8 室温～1000 K の温度範囲における、AlPdRe 正 20 面体相の熱伝導率

いることがわかる。他の合金系、例えば AlCuFe 正 20 面体相[117]などでも、格子の熱伝導の寄与が室温で最大 80%程度であることが報告されており、高電気抵抗率の正 20 面体相に共通の性質であると思われる。

さて、熱電特性を向上させるには、正 20 面体相の熱伝導率を小さくすることが必要であるが、熱伝導に対する格子の熱伝導の寄与が大きいという結果から、高電気抵抗率準結晶では格子の熱伝導を小さくすることが効果的であると言える。格子伝導を小さくするために、通常の結晶材料では結晶粒径を数  $\mu\text{m}$  以下に微細化したり、不純物をドーピングすることによってフォノン散乱を大きくするという方法がとられる。実際、2.4.1 節の図 2.10 で示したように、AlPdRe 正 20 面体相試料の粒径は数  $\mu\text{m}$  程度であるため、微細粒の効果が正 20 面体相に対しても働いていると考えられる。また、正 20 面体相には本質的に他の結晶材料よりフォノン散乱が強いという考えもある。熱伝導を妨げているのはフォノンの Umklapp 散乱であることはよく知られているが、先の Seebeck 係数の結果でも述べたように、Kalugin らは正 20 面体相に対し、quasi-Umklapp 散乱を定義したが[115]、この散乱が他の結晶材料よりも効果的にはたらくしているため、熱伝導率が低くなるという考え方である。実際、Al 系正 20 面体相の熱伝導率は、例えば AlCuFe[117]や AlPdMn[118]などでは室温で 1～2.5 [W/mK]であることが知られており、通常の Al 合金の  $\kappa$  より 2 桁程度小さな値である。これは正 20 面体相の電気伝導率が小さい上に quasi-Umklapp 散乱が効いているためである。しかしながら、本研究の AlPdRe 正 20 面体相は、これらの要因の他に、ポーラスな組織形成が一因として挙げられることを主張したい。AlPdRe 正 20 面体相は、第 4 章で述べたように、アニールして正 20 面体相が生成すると、同時に多くの空洞が形成される。空洞は大体 15～30%程度、試料中に含まれていると考えられるので、熱伝導率は完全に空洞のない密な試料より 15～30%程度小さくすることができるのである。ただこのような空洞の場合は、 $\sigma$  の低下ももたらすと思われるので、

### 6.3.3 熱電性能指数

前節まで述べてきたように、本研究で、最も Seebeck 係数の大きいと思われる Al<sub>71</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>9</sub> の組成の試料に対して、室温以上の電気伝導率  $\sigma$ 、Seebeck 係数  $S$ 、熱伝導率  $\kappa$  の 3 つの量を測定した。そこで、これらの値から熱電性能指数  $Z$  の温度変化を調べた。 $Z$  は、

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

で与えられるので、この式に基づいて  $Z$  を計算した。その結果を図 6.9 に示す。Al<sub>71</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>9</sub> の性能指数  $Z$  は 300～700 K の温度範囲で  $0.1 \sim 0.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  となり、約 360 K で最大値  $0.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  をとる可能性があることが分かる。注意すべき点は、この最大値は  $S$  の測定データのところで述べたように、あくまでも可能性があるという意味で用いている点であり、実際は図中の破線で結ばれた  $Z$  との間の値をとるものと考えられる。破線で結んだ  $Z$  は、 $S$  として長尺のサンプルの測定値を用いたものである。AlPdRe では、 $Z$  の値が最大 360 K で  $0.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  となる可能性がある。高温で  $Z$  が低下するのは、Seebeck 係数が 500 K 付近で頭打ちになることと、熱伝導率の上昇によるものである。図 6.10 に、現在実用化されている主な熱電材料の  $Z$  の値を広い温度範囲で示し (文献[119]を参照した)、AlPdRe 正 20 面体相の熱電特性と比較した。AlPdRe の  $Z$  の

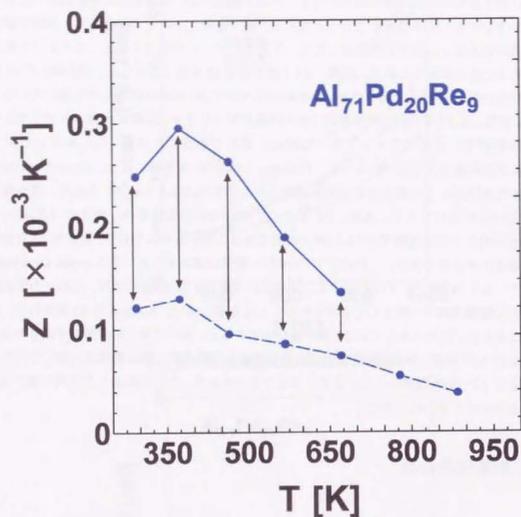


図 6.9 300 K~700 K の温度範囲における、AlPdRe 正 20 面体相の熱電性能指数  $Z$ 。実線で結ばれたデータは MMR 社製装置で測定した薄片状試料の Seebeck 係数を用いた場合の  $Z$  であり、破線で結ばれたデータは真空理工社製装置で長尺のサンプルの  $S$  を測定した場合の  $Z$  である。 $Z$  の値として、これら 2 つの値の間をとる可能性があることを示している。

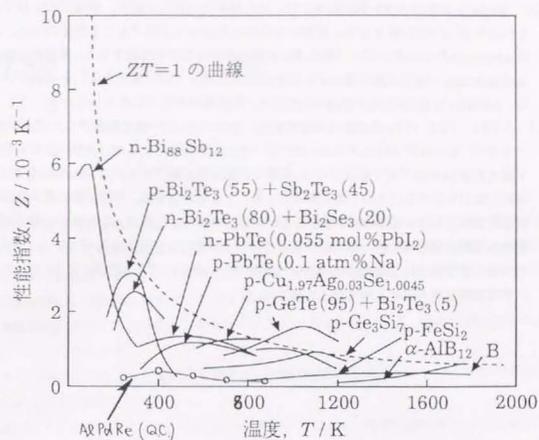


図 6.10 実用化されている熱電材料[119]と、AlPdRe 正 20 面体相の性能指数の比較

## 6.4 結言

- (1) Pd 濃度を 20 at% に固定した AlPdRe 正 20 面体相試料において、Re 濃度の高い (Re 8.0 ~ 9.5 at%) 試料の熱電能は符号が正で、100K から 400K 付近まで直線的に増加し、400~500K で極大となる。Re 濃度が 9.5 at% の場合で +88  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上の値をとると思われるが、最大で +100  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上の値を示す可能性もある。これは、これまでに報告された正 20 面体相の Seebeck 係数の中で、最も高い値である。第 4 章の原子充填の結果から、Re 濃度が高い試料は共有結合性の割合が高くなっていると思われるが、Seebeck 係数の値もこれを支持している。つまり、正 20 面体相の結合性の変化による Seebeck 係数の制御の可能性を見出した。
- (2) Seebeck 係数のもっとも大きい値を示した、Re 濃度 9.0 at% の試料に対して、電気伝導率を測定したところ、室温での値は 13000 S/m あり、100 K から 1000 K に至るまで電気伝

導率の温度変化は単調であることが分かった。また、この試料は正20面体相を母相として、内部に微細な金属的第2相が孤立して分布しているため、高いSeebeck係数を維持しつつ他の組成より大きな電気伝導率を持たせた複合組織となっていることが分かった。

- (3) Seebeck係数が大きい試料に対して、熱伝導率を測定した結果、室温で約1 W/mKがそれより少し小さい値となり、高温になるにしたがって上昇することが分かった。また、Wiedemann-Franz則に従って熱伝導に対する格子の寄与を評価すると、室温から高温に至る全温度範囲で格子の熱伝導の寄与が熱伝導の大部分(70~80%程度)を占めている。また、AIPdRe正20面体相の空洞率の生成は、熱伝導率の低下に寄与している。
- (4) (2)、(3)で用いた試料の性能指数は、300~700 Kの温度範囲で $0.1\sim 0.3\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ となり、約360 Kで最大で $0.3\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ をとる可能性があるが、実際は少なく見積もって最大約 $0.14\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 程度である。高温で性能指数が低下するのは、Seebeck係数が500 K付近で頭打ちになることと、熱伝導率の上昇によるものである。性能指数の最大値は同じ温度域で実用されているBiTe半導体の1/5~1/10の値ではあるが、これまでの熱電材料とは異なる電気伝導機構を持つ新しい熱電変換材料の候補として注目を浴びている、 $\text{NaCoO}_2$ 酸化物とはほぼ同程度のZが得られる可能性がある。したがって、AIPdRe正20面体相は新しい熱電変換材料の候補となり得ると考えた。

## 第7章 総括

準結晶の特異な電気物性を利用した材料を開発する上でまず必要なことは、特異な電気物性の起源を明らかにし、その制御法を確立することである。準結晶は一般的に、その電気物性がわずかな組成の変化に敏感であるという特徴を持つため、物性の制御が難しい。そこで、本研究では、特異性が最も著しいAIPdRe系及びAlCuRu系の正20面体相を中心にして、

- (1) 準結晶の結合性と電気物性との関係を明らかにすることによって、特異な電気物性の起源についての知見を得る。
- (2) 実用材料に適したバルク状試料の準結晶の組織形成機構を明らかにして、その制御法についての知見を得る。
- (3) 上で得られた知見をもとに、準結晶の応用例の1つとして熱電変換材料としての実用性を評価する。

の3つを目的として研究を行なった。

まず、実用材料に適した形状を持つバルク状試料の正20面体相単相試料を製作した。AIPdRe系においては、仕込み組成によって電気抵抗率の温度係数がある程度制御できていることが分かった。また、AlMnSi 1/1立方晶近似結晶( $\alpha$ -AlMnSi)、 $\text{Al}_{12}\text{Re}$ 近似結晶、AlCuRu 1/1立方晶及び1/0立方晶の4種類の近似結晶に対して、それぞれ単相試料を製作した。これらの試料を用いて、次のような研究成果が得られた。

### 7.1 Al系近似結晶相の結合性

正20面体相の非金属的電気物性の起源を、結合性の評価によって探るため、近似結晶の電子密度分布の解析を行った。まず、最大エントロピー法(MEM)の特徴について説明し、従来の電子密度の解析手法に比べて精密な電子密度分布が得られることを説明した。また、MEMを精度よく行うのに十分な統計性の高いX線粉末構造回折パターンを、放射光を用いて近似結晶試料に対して測定した。金属的な $\text{Al}_{12}\text{Re}$ と、非金属的な $\alpha$ -AlMnSiの2種類の近似結晶に対し、Rietveld解析を行ない、その結晶構造を精密化した。Rietveld解析の結果から得られた結晶構造因子を用いてMEM解析によりこれらの近似結晶の電子密度分布を求めた結果、以下のことが明らかに

った。

- (1)  $Al_{12}Re$  では、中心に  $Re$  を有する 13 原子正 20 面体の  $Al$  原子間には共有結合が全く見られず、同じ III 族の  $B$  の固体である  $\alpha$ - $B$  中の 12 原子正 20 面体の  $B$  原子間に見られた強い 3 中心結合、2 中心結合と対照的であり、分子軌道計算で予測された、III 族原子正 20 面体クラスターの中心原子の有無によるクラスターの結合性の転換を実験的に観測した。
- (2)  $\alpha$ - $AlMnSi$  において、Mackay 正 20 面体の第 1 殻である  $Al$  ( $Si$ ) 正 20 面体クラスターの原子間に共有結合が見られた。このクラスターは中心に原子を持たない 12 原子正 20 面体であり、(1) で述べた結合性転換が、 $Al$  系近似結晶中でも起きていることを見出した。
- (3)  $\alpha$ - $AlMnSi$  結晶で最も強い結合が、 $Al$  と遷移金属である  $Mn$  との間に見られた。これはバンド計算や軟 X 線分光によって従来より指摘されていた、 $Al$  の  $p$  電子と遷移金属  $d$  電子との間の軌道混成による共有結合の実空間像であることが分かった。
- (4) 非金属的電気物性の起源である擬ギャップについて考察した。高い電気抵抗率を示す  $Al$ -遷移金属系正 20 面体相では、自由電子近似がほぼ成り立つ合金で議論されている Hume-Rothery 機構よりも、 $\alpha$ - $AlMnSi$  結晶で観測した共有結合そのものが、擬ギャップの起源であることを指摘した。

## 7.2 AIPdRe 正 20 面体相の原子充填

正 20 面体相は非周期構造であり、近似結晶のような構造解析が困難なため、AIPdRe 正 20 面体相における平均的な原子の充填を調べることで結合性を評価した。AIPdRe 正 20 面体相では、遷移金属 ( $Pd$ ,  $Re$ ) が増加すると、剛体球パッキングからの予測に反して、準格子定数が大きくなるため、結合性の変化と関連があることが指摘されてきた。そこで AIPdRe 正 20 面体の原子充填を調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) AIPdRe 正 20 面体相において、遷移金属濃度が増加すると準格子定数が大きくなり、同時に規則ピーク強度が高くなる傾向にある、いくつかの試料を作製した。
- (2) 試料の真密度と分析組成から見積もった原子数密度は、準格子の膨張によって予測される減少よりもさらに大きく減少していることが分かった。この結果は、原子の充填が剛体球パッキングではなく、原子間の特定の方向に共有結合が生じたため、各原子の配位数が減少したことによると解釈した。
- (3) また、1/1 立方晶の結晶構造の類推から、本実験における準格子膨張を、1/1 立方晶における格子の膨張に起きかえると、膨張により原子数は単位胞当たり約 10.6 個減少することが分かった。正 20 面体相において平均的な配位数の低下と同時に、正 20 面体相中の特定の原子サイトの占有率の低下も起きていると考えられる。第 3 章で述べた MEM の解析結果や、他の正 20 面体クラスター固体の原子構造などを考慮すると、原子サイトの候補として、Mackay 正 20 面体クラスターの中心位置と第 2 殻の  $Al$  サイトが挙げられる。

## 7.3 $Al$ 系正 20 面体相の組織形成

- (1) AIPdRe 正 20 面体相において、その単相度が高くなるにつれて組織はガラスになることが確認でき、比重分析法を用いて測定した空洞率の値もこの結果を支持することが分かった。
- (2) 準結晶生成における各元素の挙動を調べるため、30 分焼鈍した試料の組織観察と組成分析を行なった。この結果、焼鈍前では、 $Pd$  リッチの  $Al_3Pd$  と、 $Re$  リッチの  $Al_{17}Re_{23}$  の領域に EDS 組成が分かれた層状組織になっており、焼鈍後には  $Al_{17}Re_{23}$  の領域に  $Al$  と  $Pd$  が拡散することで、準結晶が生成し同時に  $Pd$  リッチの領域に空洞ができていることが分かった。850°C では  $Al_3Pd$  の組成をもつ領域は液相となっていると考えられ、この液相中の  $Al$  と  $Pd$  とが固相である  $Al_{17}Re_{23}$  の領域に拡散することで、準結晶の生成反応が起こっていることを明らかにした。準結晶は一般的に、包晶反応によって生成することが知られているが、AIPdRe 準結晶も包晶反応で生成していることが分かった。 $Pd$  と  $Re$  の拡散能の違いにより、液相の領域は準結晶生成反応の終了時には大きな空洞となる。
- (3) この準結晶生成は、この温度での熱処理開始後 30 分以内に完了することが分かった。各焼鈍過程における電気抵抗率の変化を  $Al_{71.5}Pd_{20}Re_{8.5}$  の組成の 1 相について調べたところ、熱処理開始後 15 分ではすでに電気抵抗率は室温で約 10mΩcm を有し、その温度係数は負である。それ以降の焼鈍により抵抗率の絶対値は焼鈍 30 時間後に、室温で約 20mΩcm、60K で約 60mΩcm まで上昇し、抵抗率の温度係数は急激に増大する。焼鈍 30 分で準結晶が生成した後は、準結晶中の構造欠陥が除去されることによって、構造の規則性が高まり、電子局在効果がより強くなることが分かった。
- (4) アーク溶解後の層状組織の不均一が、空洞率の測定値の組成に対するばらつきの原因である。この空洞率のばらつきが、AIPdRe 準結晶の電気抵抗率のばらつきの要因であると考えられる。しかし、組織の不均一は、アニール後の試料に仕込み組成を大きく外れるような、組成の不均一を与える程度に大きなものではないと思われる。

## 7.4 AIPdRe 正 20 面体相の熱電特性

熱電材料の性能は、熱電能及び電気伝導率が大きいほど、また熱伝導率が小さいほど良い。一般に、熱電能は半導体で大きく電気伝導率は金属で大きい。正 20 面体相において、7.2 で述べたように、金属結合と共有結合が混在していると、金属の利点である大きな  $\sigma$  と半導体の利点である大きな  $S$  を併せ持った、性能の高い熱電材料が生まれる可能性がある。また、7.3 で述べたガラスな組織も、電気伝導率より熱伝導率を効率的に下げることにより、熱電性能の向上に有利に働く可能性がある。そこで AIPdRe 正 20 面体相のバルク試料に対して室温より高温での熱電性能を評価した。その結果次のようなことが明らかになった。

- (1)  $Pd$  濃度を 20 at% に固定した AIPdRe 正 20 面体相試料において、 $Re$  濃度の高い ( $Re$  8.0

~9.5 at%) 試料の熱電能は符号が正で、100K から 400K 付近まで直線的に増加し、400~500K で極大となる。Re 濃度が 9.5 at% の場合で +88  $\mu$  V/K 以上の値をとると思われるが、最大で +100  $\mu$  V/K 以上の値を示す可能性もある。これは、これまでに報告された正 20 面体相の Seebeck 係数の中で、最も高い値である。第 4 章の原子充填の結果から、Re 濃度が高い試料は共有結合性の割合が高くなっていると思われるが、Seebeck 係数の値もこれを支持している。つまり、正 20 面体相の結合性の変化による Seebeck 係数の制御の可能性を見出した。

- (2) Seebeck 係数のもっとも大きい値を示した、Re 濃度 9.0 at% の試料に対して、電気伝導率を測定したところ、室温での値は 13000 S/m あり、100 K から 1000 K に至るまで電気伝導率の温度変化は単調であることが分かった。また、この試料は正 20 面体相を母相として、内部に微細な金属的第 2 相が孤立して分布しているため、高い Seebeck 係数を維持しつつ他の組成より大きな電気伝導率を持たせた複合組織となっていることが分かった。
- (3) Seebeck 係数が大きい試料に対して、熱伝導率を測定した結果、室温で約 1 W/mK がそれより少し小さい値となり、高温になるにしたがって上昇することが分かった。また、Wiedemann-Franz 則に従って熱伝導に対する格子の寄与を評価すると、室温から高温に至る全温度範囲で格子の熱伝導の寄与が熱伝導の大部分 (70~80% 程度) を占めている。また、AlPdRe 正 20 面体相の空洞率の生成は、熱伝導率の低下に寄与している。
- (2)、(3) で用いた試料の性能指数は、300~700 K の温度範囲で  $0.1\sim 0.3\times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> となり、約 360K で最大で  $0.3\times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> をとる可能性があるが、実際は少なく見積もって最大約  $0.14\times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> 程度である。高温で性能指数が低下するのは、Seebeck 係数が 500K 付近で頭打ちになることと、熱伝導率の上昇によるものである。性能指数の最大値は同じ温度域で実用されている BiTe 半導体の 1/5~1/10 の値ではあるが、これまでの熱電材料とは異なる電気伝導機構を持つ新しい熱電変換材料の候補として注目を浴びている、NaCoO<sub>2</sub> 酸化物とほぼ同程度の Z が得られる可能性がある。したがって、AlPdRe 正 20 面体相は新しい熱電変換材料の候補となり得ると考えた。

## 参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) p.1951.
- [2] P. Sainfort and B. Dubost, J. Phys. (France) 47 (1986) C3-321.
- [3] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) p.L1505.
- [4] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) p.L1587.
- [5] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokokawa, and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) p.L1161.
- [6] C. Janot, 'Quasicrystals', Oxford University Press (1992) p.76.
- [7] K. Kimura, H. Iwahashi, T. Hashimoto, S. Takeuchi, U. Mizutani, S. Ohashi, and G. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2472 (1989).
- [8] T. Klein, A. Gozlan, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, Y. Calvayrac, A. Quivy, Europhys. Lett. 13, 129 (1990).
- [9] F. S. Pierce, Q. Guo, and S. J. Poon, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) p.2220.
- [10] 枝川圭一, 「準結晶のフェイゾンと近似結晶に関する研究」, 東京大学博士論文 p.13.
- [11] K. Edagawa, N. Naito, and S. Takeuchi, Phil. Mag. B 65 (1992) p.1011.
- [12] C. L. Henley and V. Elser, Phil. Mag. B 53 (1986) p.L59.
- [13] V. Elser and C. L. Henley, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) p.2883.
- [14] K. Sugiyama, N. Kaji, K. Hiraga, and T. Ishimasa, Z. Kristallogr. 213 (1998) p.168.
- [15] K. Sugiyama, N. Kaji, K. Hiraga, and T. Ishimasa, Z. Kristallogr. 213 (1998) p.90.
- [16] K. Sugiyama, T. Kato, K. Saito, and K. Hiraga, Phil. Mag. Lett. 77 (1998) p.165.
- [17] A. Quivy, M. Quiquandon, Y. Calvayrac, F. Faudot, D. Gratias, C. Berger, R. A. Brand, V. Simonet and F. Hippert, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) p.4223.
- [18] 竹内恒博, 山田大, 高田昌樹, 田中信夫, 水谷宇一郎, 日本物理学会第 54 回年会 1999 年第 3 分冊, p.502.
- [19] W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals 35 (1926) p.295.
- [20] 阿部秀夫著, 「金属組織学序論」, コロナ社 (1967) p.118.
- [21] 蔡安邦, 日本金属学会会報, 28 (1989) p.707.
- [22] G. V. Raynor, "Progress in the theory of alloys", Prog. Met. Phys., 1 (1949) p.1.
- [23] H. Jones, Proc. Phys. Soc. London 49 (1937) p.250.
- [24] N. F. Mott and H. Jones, "Properties of metals and alloys", chap. 7, Dover, New York (1956).
- [25] 竹内伸, 枝川圭一著, 「結晶・準結晶・アモルファス」, 内田老鶴園 (1997) p.116.
- [26] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) p.285.
- [27] M. Kohmoto, L. P. Kadanoff and C. Tang, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) p.1870.
- [28] T. Fujiwara, Phys. Rev. B 40 (1989) p.942.

- [29] T. Fujiwara and T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) p.333.
- [30] G. Trambly de Laissardiére and T. Fujiwara, "Electronic structure and conductivity in a model approximant of the icosahedral quasicrystal Al-Cu-Fe", *Phys. Rev. B* **50** (1994) p.5999.
- [31] M. Krajci, M. Windisch, J. Hafner, G. Kresse, and M. Mihalkovic, *Phys. Rev. B* **51** (1995) p.17355.
- [32] Z. M. Stadnik, G. W. Zhang, A. P. Tsai, and A. Inoue, *Phys. Rev. B* **51** (1995) p.4023.
- [33] M. Mori, S. Matsuo, T. Ishimasa, T. Matsuura, K. Kamiya, H. Inokuchi, and T. Matsukawa, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) p.767.
- [34] K. Kirihara, K. Kimura, H. Ino, H. Kumigashira, A. Ashihara, and T. Takahashi, "Electronic Structure of AlCuRu Quasicrystal and The 1/1 Cubic Approximant Studied by High Resolution Photoemission Spectroscopy", *Proc. 6th Int. Conf. Quasicrystals, ed. S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific, Singapore, 1998*, p.651.
- [35] Z. M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A. P. Tsai, A. Inoue, K. Edagawa, S. Takeuchi, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* **55** (1997) p.10938.
- [36] M. Terauchi, M. Tanaka, A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* **74** (1996) p.107.
- [37] E. Belin and D. Mayou, *Phys. Scr. T* **49** (1993) p.356.
- [38] T. Takeuchi, Y. Yamada, U. Mizutani, Y. Honda, K. Edagawa, and S. Takeuchi, in *Proc. 5th Int. Conf. Quasicrystals, ed. C. Janot and R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 1995*, p. 534.
- [39] T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) p.2907.
- [40] F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo, and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **47** (1993) p.5670.
- [41] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) p.3915.
- [42] R. Haberern, G. Fritsch, M. Härtling, *Appl. Phys. A* **57** (1993) p.431.
- [43] U. Mizutani, Y. Sakabe, T. Shibuya, K. Kishi, K. Kimura, and S. Takeuchi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) p.6169.
- [44] B. D. Biggs, S. J. Poon, N. R. Munirathnam, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) p.2700.
- [45] N. P. Lalla, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) p.2409.
- [46] 田村隆治, 「Al-Cu-Ru 系及び Al-Pd-Re 系準結晶の電子物性」東京大学博士論文、1998年 p.
- [47] Y. Honda, K. Edagawa, A. Yoshioka, T. Hashimoto, and S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **A 33** (1994) p.4929.
- [48] C. R. Lin, S. T. Lin, C. R. Wang, S. L. Chou, H. E. Horng, J. M. Cheng, Y. D. Yao, S. C. Lai, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) p.6169.
- [49] A. D. Bianchi, F. Bommeli, M. A. Chernikov, U. Gubler, L. Degiori, and H. R. Ott, *Phys.*

- Rev. B* **55** (1997) p.5730.
- [50] C. Gignoux, C. Berger, G. Fourcaudot, J. C. Grieco, and H. Rakoto, *Europhys. Lett.* **39** (1997) p.171.
- [51] J. Delahaye, J. P. Brison, C. Berger, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) p.4204.
- [52] B. D. Biggs, F. S. Pierce, and S. J. Poon, *Europhys. Lett.*, **19** (1992) p.415.
- [53] U. Mizutani, A. Kamiya, T. Fukunaga, and T. Matsuda, in *Proc. China-Japan Seminar on Quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1991)* p.248.
- [54] K. Edagawa, N. Naito, and S. Takeuchi, *Phil. Mag. B* **65** (1992) p.1011.
- [55] T. Takeuchi and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **52** (1995) p.9300.
- [56] B. D. Biggs, Y. Li, and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **43** (1991) p.8747.
- [57] R. Tamura, K. Kirihara, K. Kimura, and H. Ino, in *Proc. 5th Int. Conf. on Quasicrystals, edited by C. Janot and R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995)* p. 539.
- [58] K. Kirihara, T. Nakata, M. Takata, Y. Kubota, E. Nishibori, K. Kimura, and M. Sakata, in *Proc. 7th Int. Conf. on Quasicrystals, submitted*.
- [59] A. Inoue *et al.*, *Mater. Trans., JIM* **36**(1995) p.6.
- [60] K.F.Kelton, A. M. Viano, R. M. Stroud, E. H. Majzoub, P. C. Gibbons, S. T. Mixture, A. I. Goldman, and M. J. Kramer, '*New horizons in Quasicrystals*', World Scientific, p.272.
- [61] 吉澤 正人、まてりあ、第35巻 第6号 (1996) p.643.
- [62] 賀茂尚広、「Al-Cu-Ru 単準結晶の成長と構造に関する研究」東京大学博士論文 (1998) p.37.
- [63] K. Hiraga, W. Sun, A. Yamamoto, *Mater. Trans., Jpn. Inst. Met.* **35** (1994) p.657.
- [64] T. A. Lograsso and D. W. Delaney, *J. Mater. Res.* **11** (1996) p.2125.
- [65] M. de Boissieu, M. Rurand-Charre, P. Bastie, A. Cacabelli, M. Boudard, M. Bessiere, S. Lefebvre, C. Janot, M. Audier, *Phil. Mag. Lett.* **65** (1992) p.147.
- [66] Y. Yokoyama, T. Miura, A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans., Jpn. Inst. Met.* **33** (1992) p.97.
- [67] A. P. Tsai, T. J. Sato, J. Q. Guo, T. Hirano, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252** (1999) p.833.
- [68] 郭 俊清、佐藤 卓、蔡 安邦、平野敏幸、日本金属学会 1999 年秋期 (第 125 回) 大会講演要集、p.53.
- [69] U. Mizutani, T. Takeuchi, T. Fukunaga, *Mater. Trans., Jpn. Inst. Met.* **34** (1993) p.102.
- [70] A. Waseda, H. Morioka, K. Kimura, and H. Ino, *Phil. Mag. Lett.* **65** (1992) p.25.
- [71] M. Krajci, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **59** (1999) p.8347.
- [72] J. E. Shield, C. Hoppe, R. W. McCallum, A. I. Goldman, K. F. Kelton, P. C. Gibbons, *Phys. Rev. B* **45** (1992) p.2063.
- [73] K. Araki, A. Wasada, K. Kimura, and H. Ino, *Phil. Mag. Lett.* **67** (1993) p.351.
- [74] 桐原 和大、東京大学卒業論文、1995 年
- [75] M. Cooper and K. Robinson, *Acta Cryst.* **20** (1966) p.614.
- [76] L. J. van der Pauw, *Phyllips Res. Reports*, **13** (1958) p. 1.
- [77] L. J. van der Pauw, *Phyllips Res. Reports*, **16** (1961) p. 187.
- [78] 楠本 業、*固体物理* **42** (1973) p.756.

- [79] K. Kimura, H. Matsuda, M. Fujimori, H. Kumigashira, N. Yokoya, and T. Takahashi, Proc. 6th Int. Conf. Quasicrystals, ed. S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific, Singapore, 1998, p.651.
- [80] M. Fujimori and K. Kimura, *J. Solid State Chem.*, 133, (1997) p.310.
- [81] 例えば, M. Takata *et al.*, *Nature* (London) 377, 46 (1995). 及び M. Takata *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 78, 3330 (1997) など.
- [82] 久保田佳基、高田昌樹、坂田誠、大庭卓也、木船弘一、唯木次男、日本金属学会 1999 年秋期 (第 125 回) 大会講演概要集、p.170.
- [83] S. F. Gull, and G. J. Daniell, *Nature* 272 (1978) p.686.
- [84] D. M. Collins, *Nature* 298 (1982) p.49.
- [85] 坂田 誠、日本結晶学会誌 30 (1988) p.135.
- [86] 坂田 誠、高田昌樹、日本結晶学会誌 32 (1990) p.175.
- [87] 坂田 誠、高田昌樹、固体物理 26 (1991) p.31.
- [88] M. Sakata, and M. Sato, *Acta Cryst. A* 46 (1990) p.263.
- [89] E. T. Jaynes, *IEEE Trans. Sys. Sci. Cyb. SSC-4* (1968) p.227.
- [90] H. Toraya, H. Hibino, and K. Ohsumi, *J. Synchrotron Rad.* 3 (1996) p.75.
- [91] H. Toraya, T. C. Huang, and Y. Wu, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) p.774.
- [92] 泉 富士夫、第 6 回 X 線分析講習会資料、日本分析化学会 1996 年、p.45.
- [93] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2, (1968) p.65.
- [94] H. Toraya and F. Marumo, *Tokyo Institute of Technology Report No. 5*, (1980), Vol. 5, p. 55.
- [95] K. Sugiyama N. Kaji, K. Hiraga, "Re-Refinement of  $\alpha$ -(AlMnSi)", *Acta Cryst. C* 54 (1998) p.445
- [96] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, and Y. Ishibashi, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) p.453.
- [97] M. Fujimori, T. Nakata, T. Nakayama, E. Nishibori, K. Kimura, M. Takata, and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) p.4452.
- [98] E. Belin, J. Kojonok, A. Sadoc, A. Traverse, M. Harmelin, C. Berger, and J. M. Dubois, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1991) p.1057.
- [99] X. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* 43 (1991) p.14277.
- [100] V. Heine, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, Ser. 2, Vol. 1 (1968) p.222.
- [101] J. Evers, G. Oeklinger, and H. Mayers, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) p.1177.
- [102] D. N. Manh, G. Trambly de Laissardiere, J. P. Julien, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Solid State Comm.* 82 (1992) p.329.
- [103] M. Weinert and R. E. Watson, *Phys. Rev. B* 58 (1998) p.9732.
- [104] G. Trambly de Laissardiere *et al.*, *Phys. Rev. B* 52 (1995) p.7920.
- [105] H. Sawada, R. Tamura, K. Kimura, and H. Ino, Proc. 6th Int. Conf. Quasicrystals, ed. S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific, Singapore, 1998, p. 329.
- [106] 武田雅敏、木村薫、バリティ 12 (3) (1997) p.8.
- [107] H. Matsuda, T. Nakayama, K. Kimura, Y. Murakami, H. Suematsu, M. Kobayashi, and

- I. Higashi, *Phys. Rev. B* 52 (1995) p.6102.
- [108] K. Kimura, M. Takeda, M. Fujimori, R. Tamura, H. Matsuda, R. Schmechel, and H. Werheit, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) p.302.
- [109] 上村欣一、西田勲夫共著、「熱電半導体とその応用」日刊工業新聞社、1987年 p.149.
- [110] H. Nagao *et al.*, *Mat. Trans., JIM* 39 (1998) p.515.
- [111] T. M. Tritt, M. L. Wilson, A. L. Johnson, S. LeGault, and R. Stroud, Proc. 16 th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1997) p.454.
- [112] R. Haberkern, K. Khedri, C. Madel, P. Häussler, Proc. 7th Int. Conf. Quasicrystals, to be published.
- [113] Ziman 著、山下次郎、長谷川彰訳、固体物性論の基礎 (第 2 版)、1976 年 p.228.
- [114] F. Cyrot-Lackmann, *Mat. Res. Soc. Proc.* 553 (1999) p.397.
- [115] P. A. Kalugin, M. A. Chernikov, A. Bianchi, and H. R. Ott, *Phys. Rev. B* 53 (1996) p.14145.
- [116] R. Haberkern, G. Fritsch, in Proc. 5th Int. Conf. Quasicrystals, ed. C. Janot and R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 1995, p. 460.
- [117] A. Perrot, J. M. Dubois, M. Cassart, J. P. Issi, in Proc. 5th Int. Conf. Quasicrystals, ed. C. Janot and R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 1995, p. 588.
- [118] M. A. Chernikov, A. Bianchi, and H. R. Ott, *Phys. Rev. B* 51 (1995) p.153.
- [119] 大田敏隆、まてりあ、第 35 巻 第 9 号 (1996) p.956.
- [120] 中村和郎、熱電変換シンポジウム'99 論文集、熱電変換研究会編、1999、p.29.

## 謝辞

本研究の指導教官である、東京大学大学院工学系研究科 木村薫教授には、学部4年から博士課程までの6年間に渡りまして、準結晶という大変魅力ある研究テーマを与えて頂き、また多くのことを学ばせて頂きました。正20面体クラスターの結合性など、先生の常に新しい刺激的な発想は、本研究に息吹を与えるものでありました。また、その細部にいたるまで論理的なものごを考える態度は、私の及ぶ範囲をはるかに超えており、学ぶところが多くありました。また、準結晶の材料への応用というチャレンジングなテーマにも、適切な研究方針を示して下さい、大変感謝しております。私はいつもマイペースなため、先生には幾度となく、わがままな態度を許容して頂いたと思います。お詫びいたしますとともに、心よりお礼申し上げます。

名古屋大学工学部応用物理学科 高田昌樹教授には、最大エントロピー法による電子密度分布の解析にあたり、全面的にご指導を賜りました。結晶の構造解析の基礎、回折実験の進め方、試料の調整方法、データの処理など、数え切れないほどの御教授を頂きました。先生の厳しいながらも暖かい御指導なしには、本研究はまとめられませんでした。最大エントロピー法は、これからの結晶構造解析、固体物理の世界でますます発展していくであろう、魅力的な手法であり、その研究の一端として本研究を進められたことに喜びを抱いております。

高田先生とともに、放射光での回折測定に立ち会っていただきました、大阪大学大学の久保田佳基助手に感謝いたします。回折測定の基礎について御教授頂いたばかりか、私の粉末試料調整を手伝って頂きました。また、回折データの処理も御手伝い頂きました。お礼申し上げます。また、高田先生の学生である島根大学総合理工学部の中田存さんには、Rietveld 解析をスムーズに進める上での様々なデータ処理を手伝って頂きました。特に、ご自分の卒業論文の執筆に追われながらも、私のわがままな要望を聞き入れて頂きました。有難うございます。名古屋大学工学部応用物理学科坂田研究室の西郷英治助手には、Rietveld 法や電子密度分布の解析プログラムの整備や、解析を御手伝い頂きました。有難うございます。

東洋鋼板株式会社技術研究所の高木研一様、田代博文様、馬場剛治様には、室温以上の高温 Seebeck 係数及び高温電気抵抗率の測定を御手伝い頂きました。AIPdRe 正20面体相の高温熱電特性を評価する上で欠かせない貴重なデータを得ることが出来ました。また、リラックスした雰囲気や、様々な話題について有益なディスカッションをすることができたことは、今後の研究の大きな励みになると思います。有難うございます。

また、高温 Seebeck 係数の測定装置を借用させていただきました、インターナショナル・サーボ・データ株式会社の浦田様、榎本様、須田様に感謝いたします。お忙しい時間帯にもかかわらず、装置のセットアップをほとんど引きうけて頂きました。

FE-SEM 及び EPMA を使用する上で、試料のセッティングから、測定の補助まで、いろいろと面倒な作業を引きうけて頂きました、東大工学部マテリアル工学科技官の中村様に感謝申し上げます。

準結晶の研究課題を与えられた当初より、実験の手ほどきから研究の進め方まで、直接ご指導頂きました、東京理科大学の田村隆治助手に感謝いたします。田村様の緻密で論理的な思考に基づいた鋭い指摘とアドバイスは、研究を進める上で大いに参考になりました。また、田村様と共

に、精力的に AIPdRe の試料作製と電気物性測定を行なった、木村研究室OB (現 ノノノ研究室内D1) の沢田英敬君に感謝いたします。彼の整理した AIPdRe 正20面体相の組成図は、本研究にとって大変重要な知見として利用させて頂きました。有難うございます。AlCuRu 正20面体相の試料作製と組織観察を手伝って頂いた、木村研究室OBの入口穂高君、AIPdRe 正20面体相の試料作製と密度測定を手伝って頂いたM1の倉橋毅君には、私の指導力不足もあって、いろいろと負担をかけてしまいましたが、彼らのおかげで、本研究を進める上で貴重な試料を手に入ることができたことに感謝しています。

木村研OBで、現在PD研究員の中山高博様には、熱電特性の評価、特に低温 Seebeck 係数測定装置の整備を御手伝い頂いたばかりでなく、測定のノウハウからデータ整理まで、事細かにアドバイスを頂きました。中山様の熱電材料研究に対する意欲と情熱には平日より感心し、またそれによって私も奮起して実験に励むことができました。有難うございます。また、木村研OBで現在日立基礎研究所の藤森正成様には、 $\alpha$ ボロンの実験結果を引用させて頂きました。また、木村研在籍中には、電子密度分布解析を行なうために東大インテリジェント・モデリング・ラボラトリーの計算機を使用する上で、様々なアドバイスを頂きました。有難うございます。

いろいろとお世話になりました、木村研究室の皆様、本当に有難うございます。皆様のおかげで、楽しい研究生生活を送ることが出来ました。

また、永きに渡って経済的、精神的に支えとなり、東京大学での勉学・研究生生活の機会を与えてくれた両親に感謝いたします。

最後に、いつも共に励まし合いながらも、常に暖かく見守り、支えとなってくれた妻 文子に感謝いたします。彼女のおかげで、無事に研究生生活を送ることができました。

2000年 2月 桐原 和 大

