

準結晶と近似結晶の電子構造，電子輸送  
現象および相安定性に関する研究

名古屋大学図書	
和	1250173

竹内恒博

# 目次

第1章 序論	1
1.1 準結晶の発見	2
1.2 準結晶の物性および構造	5
1.3 準結晶研究に対する問題点	9
1.4 本論分の位置付け	11
参考文献	13
第2章 準結晶の概念	15
2.1 準結晶の定義	16
2.2 準格子	23
2.2.1 準格子の定義	23
2.2.2 2次元準格子 (ペンローズ格子)	25
2.2.3 3次元準格子 (3次元ペンローズ格子)	30
2.2.4 1次元準格子 (フィボナッチ格子)	36
2.3 高次元法	41
2.3.1 高次元射影法による1次元準格子の作成	42
2.3.2 高次元切断法	47
2.3.3 準結晶の基本ベクトル	50
2.4 準結晶による回折現象	58
2.4.1 フィボナッチ格子による回折現象	58
2.4.2 2次元, 3次元準格子による回折現象	67
2.5 準結晶構造の乱れ	78
2.5.1 フェイゾン歪み	80
2.5.2 フォノン歪み	85
2.6 準結晶の種類	86
参考文献	91
第3章 近似結晶と関連結晶相	93
3.1 近似結晶	94
3.1.1 近似結晶の定義	94

3.1.2	近似結晶の逆格子基本ベクトルと格子定数	101
3.1.3	近似結晶の回折強度	112
3.2	その他の関連結晶相	116
3.2.1	正20面体局所配向秩序	116
3.2.2	Frank-Kasper 相	118
3.2.3	Mg <sub>32</sub> (Al, Zn) <sub>49</sub> (FK相)	122
3.2.4	Laves 相	126
3.2.5	α-相	129
参考文献		133
第4章	実験方法および測定原理	135
4.1	試料作製法	136
4.1.1	非平衡相作製法	136
4.1.2	メカニカルアロイング (MA法)	137
4.1.3	液体急冷法	148
4.2	相同定	149
4.3	熱分析	150
4.4	組成分析	151
4.5	電子構造測定法	152
4.5.1	光電子分光法 (XPS)	152
4.5.2	軟X線分光法 (SXES)	155
4.5.3	電子比熱係数	159
4.6	電子輸送現象測定法	162
4.6.1	比抵抗	162
4.6.2	ホール係数	163
参考文献		168
第5章	MA法によるRT型準結晶および近似結晶の形成領域と相安定性	171
5.1	緒言	172
5.2	実験方法	175
5.3	実験結果および考察	176
5.3.1	Al-Mg-Zn合金系に関する実験結果	176
5.3.2	考察 (Al-Mg-Zn合金系)	189
5.3.3	Al-Mg-X (X=Pd, Ag, Cu) 合金系	194

5.3.4	考察 (Al-Mg-X合金系)	205
5.4	結言	215
	参考文献	216
第6章	Al-Mg-Zn準結晶と近似結晶の電子構造および電子輸送現象	219
6.1	緒言	220
6.2	実験方法	224
6.3	実験結果	227
6.3.1	準格子定数	227
6.3.2	電子構造	231
6.3.3	電子輸送現象	239
6.4	考察	244
6.4.1	準結晶のフェルミ面	244
6.4.2	準結晶のブリルアンゾーン	252
6.4.3	ブリルアンゾーンの形状	256
6.4.4	準結晶と近似結晶の相安定性	257
6.5	結言	261
	参考文献	262
第7章	R T型準結晶の電子構造	265
7.1	緒言	266
7.2	実験方法	269
7.3	実験結果および考察	270
7.3.1	Al-Mg-Pd合金系におけるPdの効果	270
7.3.2	R T型準結晶における $AlK_{\beta}$ スペクトル	279
7.4	結言	284
	参考文献	285
第8章	C14-Laves相 (MgZn <sub>2</sub> ) の電子構造と相安定性	287
8.1	緒言	288
8.2	実験方法	291



8.3	実験結果および考察	293
8.4	結言	300
	参考文献	201
第9章	Al-Pd-Re高比抵抗準結晶の電子構造	303
9.1	緒言	304
9.2	実験方法	305
9.3	実験結果および考察	306
9.4	結言	317
	参考文献	318
第10章	まとめ	319
	謝辞	325
I.	本研究に関連する投稿論文	337
II.	本研究に関連する国際会議プロシーディング	338
III.	その他の投稿論文	339
IV.	学会講演概要等	339

# 第 1 章

## 序 論

## 1.1 準結晶の発見

固体の原子構造は、一定の構造を無限に繰り返すことにより形成されている結晶か、あるいは、長距離周期秩序を持たない非晶質に分類されてきた。

結晶は、任意の格子点に1つの単位構造を配置することにより記述される。最も簡単な単位構造は一個の原子である。また、これが2原子分子であったり、あるいはさらに多くの原子集合体からなる非常に複雑な場合も存在する。空間上に周期的に並んだ全ての格子点は、次元数と同じ数の基本並進ベクトルにより記述され、任意の2つの格子点間のベクトルは、基本並進ベクトルに整数の係数をかけ、その線形結合で表すことができる。本論文では、便宜上このような構造を「並進秩序周期構造」として定義する。

結晶における様々な特徴は、原子配列の並進秩序周期性を反映している。例えば、X線や電子線の回折現象は、周期的な原子構造を反映した電子雲あるいはポテンシャルとの相互作用により説明が可能であり、ブロッホ波に象徴される結晶中の伝導電子の波動関数もまた、並進秩序周期構造の産物である。

並進秩序周期構造における繰り返し様式は、配列の対称性 (symmetry) でもある。対称性を表す結晶点群とは、ある格子点に対して対称操作を行った場合に、自分自身に重ね合わせることでできる操作の集合である。任意の空間図形を、任意の回転軸の周りに、1回転の整数分の1 ( $n$ を整数として  $1/n$ ) の角度だけ回転した場合に、元の図形と等価な図形が得られる場合がある。この回転軸は回転軸と呼ばれ、 $n$ 回回転対称性が存在すると表現される。並進秩序周期構造と共存できる回転対称性は、1回、2回、3回、4回及び6回に限定されている。

回転対称性は、結晶の方向性を示すパラメータである。結晶の電子線回折像あるいはX線回折像を観察した場合、観察されるスペクトルは結晶の並進秩序周期性や回転対称性を反映して、その結晶が有する回転対

称性を満たしたデルタ関数的なスポットの集合として観測される。これに対して、非晶質物質の場合には、周期性がないことに加え、原子配列は極めて等方的になり、回折像はハローリングになる。固体は結晶かあるいは非晶質物質と信じられていたので、その回折像は上記のこのいずれかであることが結晶学における常識であった。

ところが、結晶にも非晶質相にも属さない新たな物質が1984年にイスラエルのShechtmanら<sup>[1]</sup>のグループにより発見された。彼らが発見した新物質は、結晶のようにデルタ関数的な回折スポットを有するにも関わらず、結晶には存在し得ない5回回転対称の回折パターンを呈した。その物質の空間的な配向秩序は、正20面体が有する対称性を満た

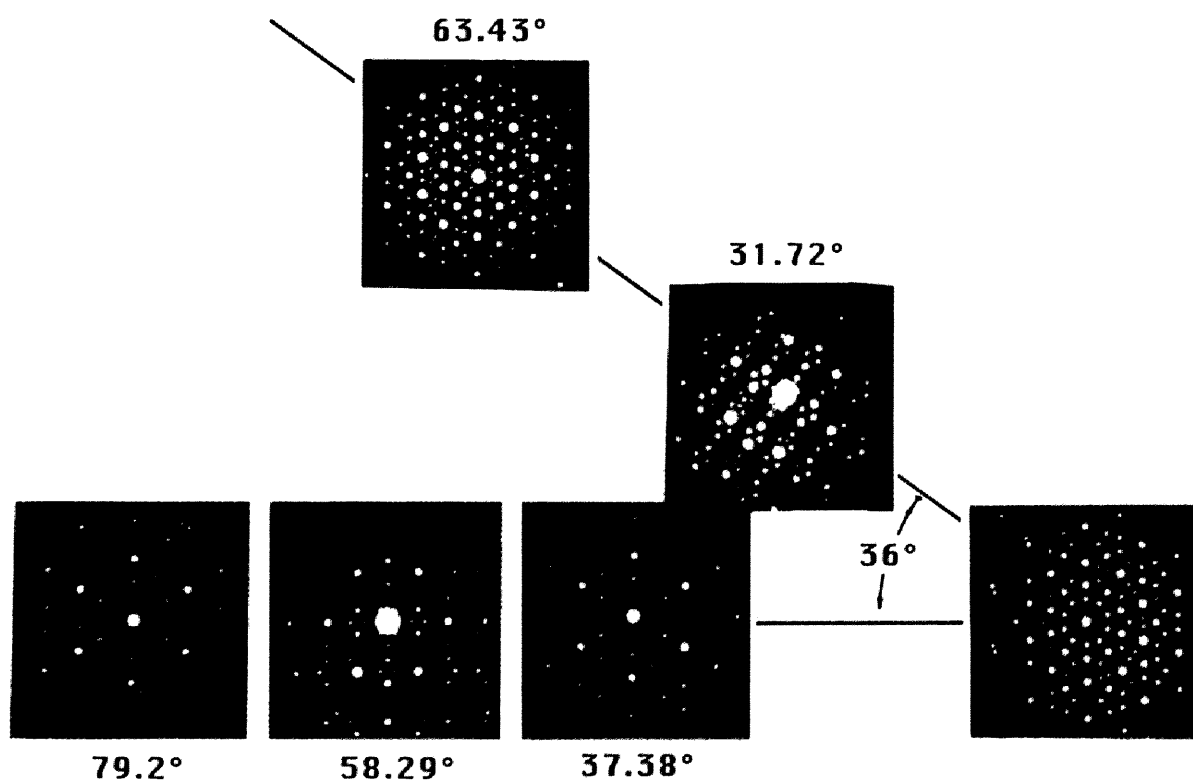


図 1.1 Shechtmanら<sup>[1]</sup>により報告された、Al-Mn準結晶の電子線回折スペクトル。正20面体的対称性を有していることが確認される。

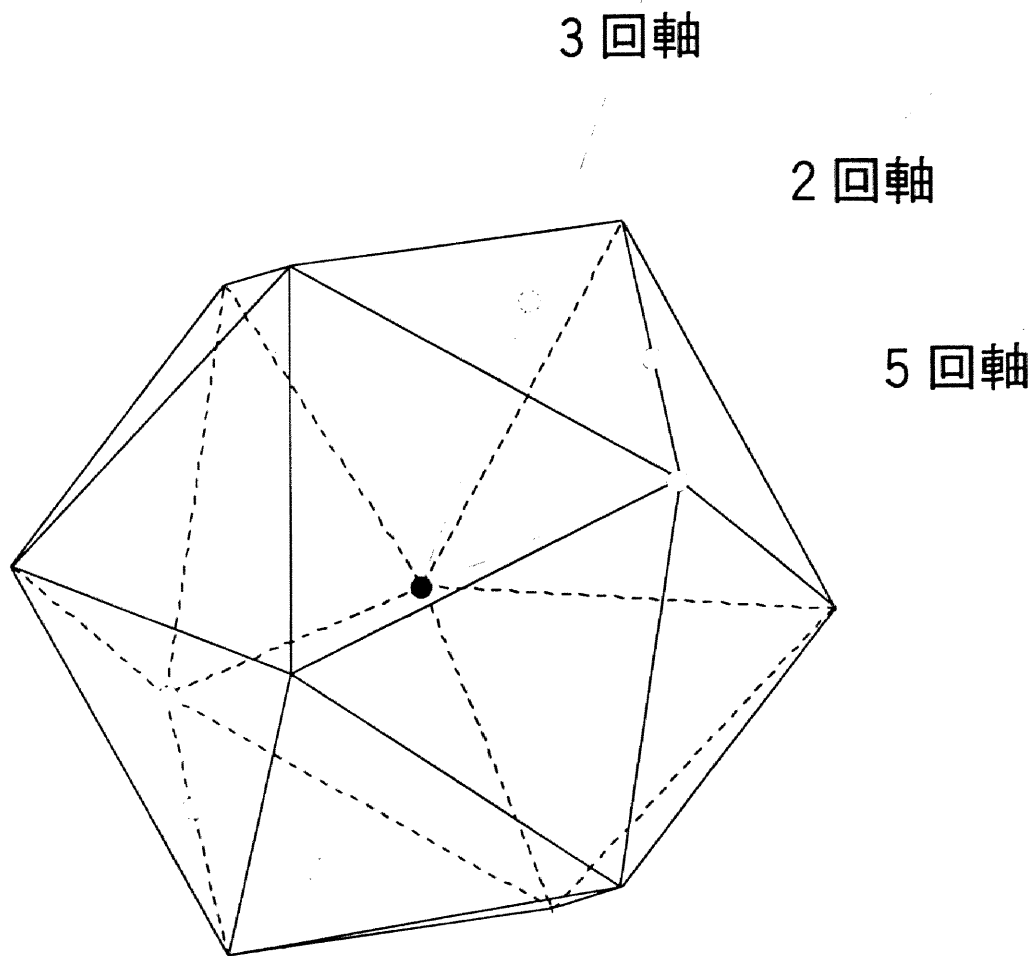


図 1.2 正 2 0 面体に存在する 2 回, 3 回および 5 回回転対称軸.

すことが示された。(図 1.1 参照)。並進秩序周期構造のみが持ち得ると考えられていたデルタ関数的な鋭い回折点を示しながら、並進秩序周期構造とは合い入れない配向秩序を有する物質が存在することは、これまで築き上げられてきた結晶学の基盤を根底から揺るがす事実であった。

この世紀の発見のわずかに 1 か月後、アメリカの Levine と Steinhardt は、この新物質を、「準結晶 (Quasicrystal)」と名付け、新しい概念でその構造が理解できることを発表した<sup>[2]</sup>。また、Shechtman ら<sup>[1]</sup>により発見された正 20 面体相に続き、正 8 角形相<sup>[3]</sup>、正 10 角形相<sup>[4]</sup>、さらに正 12 角形相<sup>[5]</sup>などの、結晶に存在しない回転対称性を有する新しい準結晶相が続々と発見された。現在までに、上記の 4 種類の配向秩序を有する準結晶相が確認されている。準結晶の発見から現在に至る約 10 年間、結晶および非晶質物質に次いで第 3 の構造を持つ物質として、準結晶の構造と物性に関する様々な研究が盛んに行われている。

## 1.2 準結晶の物性および構造

準結晶の熱力学的な安定性の問題は、最も興味を持たれている研究分野の一つである。Shechtman<sup>[1]</sup>らにより発見された Al-Mn 準結晶は、非晶質相のように、熱処理を加えることにより発熱反応を伴いながら、平衡状態図上に存在する結晶相に変態する。したがって、この準結晶相は準安定相 (非平衡相) であった。彼らを用いた試料作製法もまた、非晶質作製法として一般的に知られている液体急冷法であった。結晶の場合もそうであるように、準結晶の構造および物性を精度高く研究するためには、より完全な構造を有し得る安定な準結晶試料を使用することが要求される。非平衡相の準結晶では、試料の質を高めることができず、研究の大きな障害になっていた。しかし、この障害は熱力学的に安定な

準結晶相が発見されることにより取り払われた。準結晶の発見から2年後の1986年、Al-Li-Cu合金系において、それまで結晶構造が不明とされてきた熱力学的安定相の $T_2$ 相が、実は正20面体型準結晶相であることが明らかにされた<sup>[6]</sup>。翌年の1987年には、OhashiらによりGa-Mg-Zn合金系において安定な準結晶が発見された<sup>[7]</sup>。また同年、TsaiらによりAl-Cu-M (M=Fe, Ru, Os)合金系において相次いで発見された準結晶は、800°C以上の高温まで安定で、かつ単相度が極めて高い正20面体型準結晶相であった<sup>[8],[9]</sup>。このような安定相の発見により、停滞気味であった準結晶の研究は再び盛んになり、大きな進歩を遂げることになった。

準結晶が熱力学的に安定な相として発見され、非平衡な準結晶と合わせ、その相安定化機構が議論されるようになった。実験的に準結晶は特定の価電子濃度において安定化する傾向にあることが見いだされた。特定の価電子濃度において安定化する金属間化合物は、今世紀初頭にHume-Rotheryにより金属学的経験則として指摘され<sup>[10]</sup>、電子化合物あるいはHume-Rothery相と呼ばれている。フェルミ面とブリルアンゾーンの相互作用により、フェルミレベル直下に状態密度の膨らみが生じ、さらにフェルミレベルは擬ギャップと呼ばれる状態密度の窪みに位置する状況が生まれ、これが電子化合物の安定性に重要な役割を果たすと言われてきた。そのため、準結晶のフェルミレベル近傍における電子状態密度に関する研究は特に注目を集めてきた。実験的な研究では、Mizutani<sup>[11],[12]</sup>らにより様々な準結晶について、フェルミレベルの電子状態密度に比例する電子比熱係数の測定が行われた。そして、準結晶相の安定性が高まることは、特定の電子濃度においてであり、しかもその場合には電子比熱係数が極小値を取ることが報告された。また、Fujiwaraら<sup>[13],[14]</sup>は、Al-Mn-Si合金系や、安定な準結晶が存在するAl-Li-Cu合金系およびAl-Cu-Fe合金系において、12~14Åの範囲で準結晶と同一の構造を有する結晶相を用いることにより、価電子帯構造に関する理論計算を行った。その結果、フェルミレベルは擬ギャップ内に

配置していると報告した。以上に示した結果から、正20面体型準結晶相の電子状態密度においてフェルミレベル近傍には、擬ギャップが存在することが準結晶の研究者の間で一般的な認識となってきた。

準結晶の熱的な安定性の問題の他に、並進対称性を持たないけれども高い回転対称性を有する準結晶の物性は、学問的に非常に興味深い研究テーマである。準結晶は、並進秩序周期性を持たないが、並進方向に対し全く秩序がないわけではなく、次章で詳しく述べるように無理数により司られた準周期性を有する。準周期構造を有する物質として、結晶に無理数比で表される変調を加えた非整合結晶相が知られている。非整合結晶相の準周期性を特徴付ける無理数は連続的に可変である。一方、準結晶相の準周期性に関係した無理数は、結晶相と相いれない準結晶特有の対称性によって産み出される。そのため、準結晶構造の準周期性を特徴付ける無理数は決まった値を取る。結晶にない回転対称性から産み出され、準結晶構造全体に存在する準周期性が呈する物理現象は、非整合結晶における単なる1軸方向の準周期性が呈する物理現象とは本質的に相異なるであろうことは容易に推測される。この準結晶の構造に起因する準周期性が、準結晶の電子輸送現象や機械的性質に与える影響を明らかにすることは、準結晶の物性研究に携わった研究者の究極の目標である。簡単な例を電子輸送現象に関して言及すると、準結晶ではポテンシャルの周期性が破綻し、結晶の電子輸送現象を支配するブロッホ波が成り立たないことが考えられる。しかし、ポテンシャルは準結晶特有の準周期性を有しているため、結晶と異なるばかりでなく、完全な無秩序状態である非晶質相の輸送現象とも異なっていることが予想され、非常に興味深い。またその他の物性として、塑性変形の際にすべり面となる結晶面が存在しない構造に起因する高強度や、等方的な構造により磁気異方性を持たないと予想されることなどは、準結晶の物性に関するユニークな一面である。

準結晶が発見された翌年には、準結晶の構造が高次元空間における単純立方格子を低次元空間に射影することにより記述が可能であることが



様々な研究者により報告された。詳しくは後述するが、この方法を用いることにより、準結晶の構造を実空間上に作製できることに加え、回折現象を説明することが可能であり、準結晶特有の構造欠陥まで説明することができる。さらに、この方法を用いると、準結晶と局所的に良く似た構造を持つ、格子定数が10 Å以上もある結晶相の構造を記述することができる。ElserとHenly<sup>[15],[16]</sup>は、実際の合金相の中に、このような結晶相が存在することを見出した。これらの結晶相は近似結晶と呼ばれ、準結晶相が得られる合金系では、数多くの近似結晶が発見されている。Fujiwaraら<sup>[13],[14]</sup>により価電子帯構造計算のために用いられた結晶相は、この近似結晶である。

今までに発見されている準結晶相の多くは非平衡相である。これらの準結晶相を作製する方法は、非晶質相作製に用いられてきた液体急冷法であり、この方法は準結晶の探索にも用いられてきた。熱力学的平衡相として存在する準結晶相はすべて包晶系における化合物である。そのため、熱力学的に安定な準結晶相の単相を作製するためには、非平衡準結晶相に用いた液体急冷法か、あるいは包晶反応を含む合金系で発展した、組成制御をうまく利用した単結晶育成法が用いられなければならない。単結晶作製法を用いた例では、熱力学的安定相であるAl-Pd-Mn準結晶において、チョクラルスキー法を用いてcmオーダーの単準結晶塊が作製されたことが報告されている<sup>[17]</sup>。

さらに、急冷法および徐冷法とは異なる方法が1989年に報告された。ロシアのIvanovら<sup>[18]</sup>は、Al-Mg-Zn系およびAl-Mg-Cu系においてメカニカルアロイングと呼ばれる手法を用いて、わずかに30分足らずで準結晶が生成することを報告した。この方法は上記の2つの方法と比較すると、簡単な作業で短時間に準結晶を作製できるというメリットがある。しかし、この方法で作製される準結晶は粉末であり、比抵抗などの電子輸送現象を測定するには不向きである。現在では、それぞれの目的にあわせ、これらの3つの方法を用いて、準結晶が作製されている。特に、本研究では各作製法の特徴を考慮して、準結晶の探索にメカニカ

ニカルアロイング法を用い、電子構造および電子輸送現象を測定するための準結晶試料作製には液体急冷法を用いた。

### 1.3 準結晶研究に対する問題点

準結晶に関する研究は、この十年間で確実に進歩してきた。しかし、今だ未解決の問題点が多く含まれている。本研究の位置付けをするために、以下にこれまでの研究における問題点を挙げる。

#### 1. 準結晶の安定化機構

準結晶は電子化合物であると認識されている。電子化合物の安定化機構は、Hume-Rothery則により説明される。ところが、Hume-Rothery則は、平衡状態図に基付いて作られた経験則である。Jonesにより示された価電子帯を用いた安定化の理論は、定性的な解釈として一般的に認められているが、それぞれの電子化合物に対して定量的な解答を与えるに至っていない。準結晶はその近傍に存在する近似結晶と相安定性を競い合っている。準結晶の安定化機構を実験的に明らかにするためには、準結晶と近似結晶の安定化領域と電子構造の関係を系統的に調査する必要がある。

#### 2. 準結晶と近似結晶の電子構造

準結晶の価電子帯構造に関する知見を得ることは、前述した通り、準結晶の相安定性だけでなく電子輸送現象に関する理解を深めるために大いに役立つ。準結晶の場合、フェルミレベル近傍に擬ギャップの存在が特徴的である。実験的な解釈では、電子比熱係数の測定やXPS（X線

励起光電子分光法), UPS (紫外線励起光電子分光法) 及び SXS (軟X線分光法) を用いた電子構造観察の手法が有効である。一方, 理論的な研究では, 準結晶の電子構造の計算は不可能であるため, 近似結晶の電子構造が計算され, それを基に準結晶の電子構造が議論されている。準結晶を研究をしている研究者特に実験家の間で, 近似結晶に対する結果が, あたかも準結晶について行った計算結果であるかのように議論されることがしばしばある。さらに, 実験的研究を行っている研究者は, 準結晶の研究に熱心であるが, 理論と実験の間にある溝について深く考えず, 近似結晶に対する研究をほとんど行っていない。準結晶に関する理解をより深める為には, 準結晶と同時に近似結晶の電子構造に関する実験的研究を行い比較検討することが必要不可欠であると考えている。

### 3. 準結晶の電子輸送現象

電子輸送現象は, 準結晶の物性中で最も注目を集めているテーマの一つである。準結晶の残留抵抗は $10^2 \sim 10^7 \mu\Omega\text{cm}$ にまで分布し, 最大の比抵抗は不純物半導体の値に匹敵する。さらに, 比抵抗の温度係数(TCR)は負の値を示す。また, 準結晶の構造的な完全性が高いほど比抵抗が大きくなることや, わずかな組成変化により数桁のオーダーで比抵抗が変化すること, さらに, 同一合金系に存在する非晶質相の比抵抗よりも大きな比抵抗を有することが挙げられる。このような特徴を示す準結晶の電子輸送現象には, 準周期的ポテンシャルによる散乱, 擬ギャップの存在によるキャリアー数の減少, 原子間の化学的な結合やバンド端の効果による移動度の変化, さらに, 2種類のキャリアーの存在などが指摘されており, これらの効果が複雑に影響し合っていることが予想される。

比較的比抵抗の小さい( $10^2 \sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ ) 準結晶の電気伝導は, 準結

晶とならび非周期系の代表であるアモルファス合金が示す電気伝導とよく似ており，同様な散乱機構が働いていることが示唆される．しかし， $10^5 \mu\Omega\text{cm}$ を越える高比抵抗の準結晶が示す比抵抗やホール係数の温度依存性については，まだ満足な解釈は与えられていない．

#### 1.4 本研究の位置付け

これまで述べてきた研究背景及び問題点を考慮し，以下に示す研究を行った．

- (1) Al-Mg-X (X=Zn, Ag, Pd, Cu) 合金系において，メカニカルアロイング法を用いることにより準結晶相を作製し，その生成領域を明らかにする<sup>[19]~[29]</sup>．さらに，作製した準結晶を熱分析することにより，準結晶の熱力学的安定性を平均価電子濃度で整理し議論する．また，準安定な準結晶を熱処理することにより得られる近似結晶の生成領域についても考察を行う．(第5章)
- (2) (1) によりAl-Mg-Zn合金系には，準結晶相と2つの近似結晶相が熱力学的安定相として存在することを明らかにした．そこで，Al-Mg-Zn合金系に着目し，準結晶相と近似結晶相の電子構造を測定し，平均価電子濃度により整理することにより，準結晶相の電子構造と相安定性に関する知見を得る<sup>[29]</sup>．同時に，電子輸送現象について測定を行い，電子構造が電子輸送現象に及ぼす影響を考察する．(第6章)
- (3) Al-Mg-Pd準結晶，Al-Mg-Cu-Ag準結晶およびAl-Li-Cu準結晶を作製し，価電子構造及び比抵抗を測定する．Al-Mg-Zn準結晶の結果と比較することにより，準結晶の各合金系における特徴を考察する．(第7章)

(4) Al-Mg-Zn合金系でC14-Laves相を作成し，その電子構造を準結晶と近似結晶と比較することにより，多元合金系における電子化合物の安定化機構を議論する。(第8章)

(5) 現在までに発見されている準結晶相の中で，最も高い比抵抗を有するAl-Pd-Re準結晶の電子構造および電子輸送現象を測定し，高比抵抗の原因を考察する。[30] (第9章)

(1) ~ (3) の研究で用いる準結晶は，次章で詳しく述べるが，準結晶構造中に局所的に存在する菱型30面体クラスター (Rhombic Triacanthedron Cluster) にちなんで，RT型準結晶と呼ばれる。RT型準結晶は，単純金属元素あるいは貴金属元素で構成され，遷移元素が構成元素に含まれていない。そのため，これらの準結晶を取り扱う場合，Nearly Free Electron (N.F.E.) 近似が比較的よく成り立つと考えられる。従ってこのタイプの準結晶では，原子間の結合性の問題，d電子に関連する問題を切り離すことができるため，準周期構造の有する本質や，電子化合物の安定化の機構をより詳しく取り扱うことができると考えられる。また，(5) で用いるAl-Pd-Re準結晶は，その構造中にマッカイ20面体クラスター (Mackay Icosahedron Cluster) を有することからMI型と呼ばれる準結晶である。将来，デバイスとして応用されることが予想される準結晶は，その比抵抗の大きさからこのMI型準結晶がより現実的である。故に，MI型準結晶の電子構造と電子輸送現象の相関を研究することは重要である。

以上に示したように，準結晶と近似結晶の形成機構および電子輸送現象に関する知見を得ることが，今後の準結晶研究の基礎データとして重要な役割を果たすことを願っている。

## 参考文献

- [1] D.Shechtman, I.Blench, F.Gratisa and J.W.Cahn : Phys.Rev.Lett., **53** (1984) 1951.
- [2] D.Levine and P.J.Steinherdt : Phys.Rev. Lett., **53** (1984) 2477.
- [3] H.Wang, H.Chen and H.Kuo : Phys. Rev. Lett., **59** (1987) 1010.
- [4] L.Bendersky : Phys.Rev.Lett., **55** (1985) 1461.
- [5] T.Ishimasa, H.U.Nissen and Y.Fukano : Phys.Rev.Lett., **55** (1985) 511.
- [6] P.Sainfort and B.Dobust : J.Phys., **47** (1986) C3-321.
- [7] W.Ohashi, F.Spaepen : Nature **330** (1987) 555.
- [8] A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn.J.Appl.Phys., **26** (1987) L1505.
- [9] A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn.J.Appl.Phys., **27** (1988) L1587.
- [10] W.Hume-Rothery : J. Inst. Metals **35** (1926) 295.
- [11] U.Mizutani, A.Kamiya, T.Matsuda and S.Takeuchi : Mat/ Sci.Eng. **A133** (1991) 111.
- [12] U.Mizutani, Y.Yamada, T.Takeuchi, K.Hashimoto, E.Belin, A.Sadoc, T.Yamauchi and T.Matsuda : J.Phys., Condens. Matter, **6** (1994) 7335.
- [13] T.Fujiwara : Phys. Rev. B, **40** (1989) 942.
- [14] T.Fujiwara and T.Yokokawa : Phys. Rev. Lett., **66**(1991) 333.
- [15] V.Elser and C.L.Henley : Phys. Rev.Lett., **55** (1985) 2883.
- [16] C.L.Henley and V.Elser : Phil.Mag.Lett. B, **53** (1986) L59.
- [17] Y.Yokoyama, A.P.Tsai, A. Inoue, T.Masumoto and H.S.Chen : Mater. Trans. JIM, **32** (1991) 421.
- [18] E.Ivanov, B.Bokohonov and I.Konstanchuk : J. Mat. Sci. **25** (1991) 399.
- [19] T.Takeuchi, S.Murasaki, A.Matsumuro and U.Mizutani : J. Non-Cryst. Slids., **156-158** (1993) 914.
- [20] U.Mizutani, T.Takeuchi and T.Fukunaga : Mat. Trans. JIM, **34** (1993) 102.
- [21] U.Mizutani, T.Takeuchi, T.Fukunaga, S.Murasaki and K.Kaneko : J. Mat. Sci. Lett., **12** (1993) 629.
- [22] U.Mizutani, T.Takeuchi, T.Fukunaga, T.Koyano and K.Kaneko : Proc. of PMP1, (1993), Hawaii, USA.
- [23] T.Takeuchi, K.Kaneko, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : J. Jpn. Soc. Powder Metall, **40** (1993) 307.
- [24] T.Takeuchi, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : J. Jpn. Soc. Powder Metall, **40** (1993) 951.

- [25] K.Chatani, T.Takeuchi, T.Fukunaga and U.Mizutani : J. Jpn. Soc. Powder Metall, **42** (1995) 215.
- [26] T.Takeuchi, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A181/A182** (1994) 828.
- [27] T.Takeuchi, T.Koyano, M.Utsumi, T.Fukunaga, K.Kaneko and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A181/A182** (1994) 224.
- [28] U.Mizutani, K.Chatani, T.Takeuchi, Y.Yamada and N.Tanaka : Proc. of ICQ5, (1995) , Avignon, France.
- [29] T.Takeuchi and U.Mizutani : Phys. Rev. B, **52** (1995) 9300.
- [30] T.Takeuchi, Y.Yamada, U.Mizutani, Y.Honda, K.Edagawa and S.Takeuchi : Proc. of ICQ5, (1995) , Avignon, France.

## 第 2 章

### 準結晶の概念



## 2.1 準結晶の定義

準結晶の定義は、SteinhardtとOstlund<sup>[1]</sup>により提唱された。彼らにより示された分類を図2.1に示す。本節では、この分類に基づき、回折現象を考え、彼らによりなされた定義を説明する。回折現象が基になるので、必要に応じて2.3節および2.4節で説明を行う準結晶の回折現象を参考にしながら読み進めて頂きたい。Steinhardtらの説明の一部は省略し、また補足を加えた。

固体の回折現象における回折強度  $I(\vec{q})$  と、固体の長周期構造は (2.1) 式および (2.2) 式で表される関係で結ばれているため、固体を分類するため回折現象を用いることは好都合である。

$$S(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1)$$

$$I(\vec{q}) \propto |S(\vec{q})|^2 \quad (2.2)$$

ここで、ベクトル  $\vec{r}$  および  $\vec{q}$  は、 $d$ 次元実空間における位置ベクトルと逆格子空間における波数ベクトルを表す。構造因子  $S(\vec{q})$  は、固体における密度関数 (mass density function)  $\rho(\vec{r})$  をフーリエ変換することにより得られる。さらに、回折強度  $I(\vec{q})$  は、構造因子  $S(\vec{q})$  を共役自乗をすることにより得られることから、回折現象により構造因子  $S(\vec{q})$  を直接観測することができる。

**【定義1】** とびとびの波数ベクトルで表される位置に存在するデルタ関数 (ブラッグピーク) の集合により、回折強度が表される構造を、並進秩序構造 (A translationally ordered structure) と定義する。

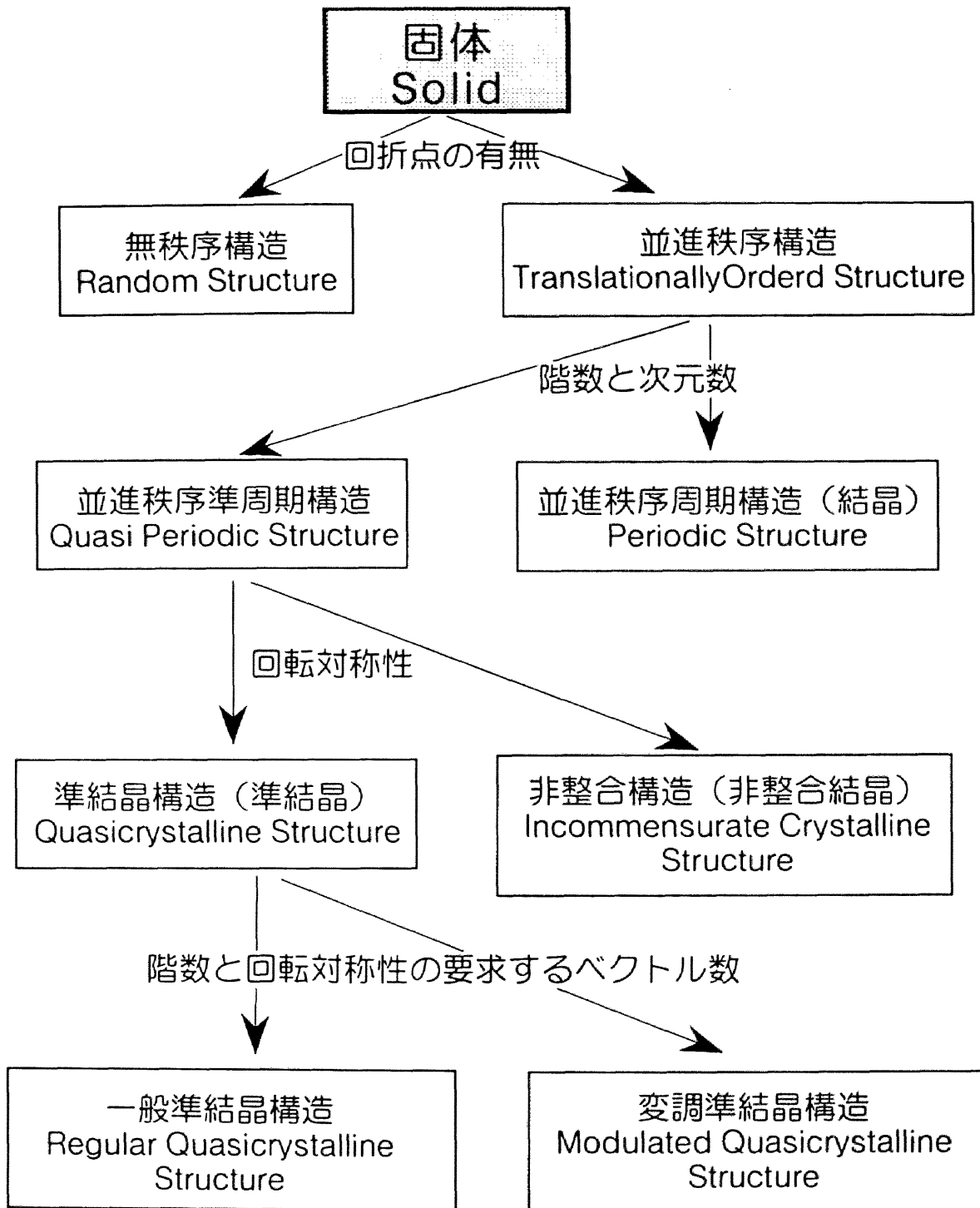


図 2.1 SteinhardtとOstlund<sup>[1]</sup>による準結晶の分類.

この定義に従うと、並進秩序構造とは、並進対称性および回転対称性を含む長距離秩序を有する全ての構造を含むことになる。一方、回折強度  $I(\vec{q})$  が連続的な波数ベクトルに対して有限な値を有する固体が存在する。この分類に属する固体が非晶質相である。電子線やX線による回折像が輝点の集合として観察される結晶は言うに及ばず、非整合結晶さらに準結晶も、この並進秩序構造の中に含まれる。

【定義2】 並進秩序構造において、波数ベクトルの有限個の組  $\{\vec{q}_n\}$  が存在し、その整数係数線形結合により、回折強度として現れるブラッグピークの組  $\{\vec{g}_n\}$  が全て記述されるとき、 $\{\vec{g}_n\}$  を逆格子と呼び、 $\{\vec{q}_n\}$  が逆格子  $\{\vec{g}_n\}$  をはると言う。またこのとき、並進秩序構造は基本構造 (basis) を持つと言う。

【定義3】 逆格子をはるために必要な最小限のベクトルの組を、逆格子基本並進ベクトルの組 (basis set of reciprocal vector) と呼ぶ。また、逆格子基本ベクトルの数を、階数 (rank) と定義する。

【定義4】 並進秩序構造の回転対称性は、回折強度  $I(\vec{q})$  の点群対称操作により記述される。

【定義5】  $d$ 次元空間における結晶とは、階数が  $d$  である並進秩序構造である。

また本論文では、第1章で定義したように、結晶は並進秩序周期構造と呼ぶことにする。定義5に従えば  $d$ 次元結晶とは、 $d$ 次元の実空間上で  $d$ 本の格子基本並進ベクトルによって記述される構造である。並進秩

序構造を有するが並進秩序周期構造でない構造は，すべて定義 6 で示す準周期構造に分類される．

【定義 6】  $d$  次元空間における準周期構造（並進秩序準周期構造）

とは，階数が  $d$  より大きい並進秩序構造である．

$d$  次元空間において並進秩序準周期構造であるためには， $d$  より多い逆格子基本ベクトルが必要である．このことは，任意の方向に現れるベクトルの長さの比が無理数で表せることを示唆している．また，逆格子基本ベクトルの定義に従うと，逆格子基本ベクトルの整数係数線形結合によって表される位置に，必ず逆格子点が存在しなければならない．ところが，次元数より多い逆格子基本ベクトルで表されるような準周期構造では，逆格子基本ベクトルの整数係数線形結合により空間上の，どの位置も表すことが可能になり，逆格子点が空間を密に埋めてしまう．別の言い方を用いれば，これらの無理数比の長さを有した基本ベクトルの整数係数線形結合により，任意の逆格子点からの距離が，任意の有限距離  $r$  より短い位置に必ず他の逆格子点が記述できることになる．

2.4 節「準結晶による回折現象」で説明するが，準周期構造から計算される回折強度  $I(\vec{q})$  は，逆格子ベクトルの整数係数線形結合で表される全ての逆格子点において確かに有限な値を有する．しかし，空間的に離散的に存在する大きな強度を持つブラッグピーク以外では，回折強度は限りなく 0 に近く，結果的に，準周期構造において観測される回折スペクトルは離散的なブラッグピークの集合になる．しかも，それらのピークが現れる位置は，周期的でなくかつ全くランダムでもない秩序性を有している．その秩序性を準周期性と呼ぶ．

1 つの物質系で，基準周期系の周期  $a_0$  とは異なる周期  $a$  を持つ部分系が共存し，それらの比  $\frac{a_0}{a}$  が無理数であるとき，この部分系の構造は非整合構造（Incommensurate Structure）と呼ばれる．結晶表面上

の吸着原子や，誘電体における部分基の配列構造が，非整合構造の典型として知られている．周期  $a_0$  と  $a$  が共存することは，次元数より多い基本ベクトルを有することに相当し，非整合構造は並進秩序準周期構造に含まれることになる．Steinhardtら<sup>[1]</sup>は，この理由から準周期構造の代わりに非整合構造という言葉を使用することを避けた．非整合構造における非整合長は，なんらかの物理的要因により連続的に不規則に変化してしまい，秩序を表す規則が単範囲でしか成り立たない．一方，これから記述する準結晶における比整合長は，構造全体を記述する秩序であり不変である．このことから準周期構造は，定義 7 及び定義 8 により，さらに 2 種類のサブグループに分類される．

【定義 7】 結晶学的に許された回転対称性を有する準周期構造を非整合結晶と定義する．

【定義 8】 準結晶は結晶学的に許されない回転対称性を有する準周期構造である．

ここで，準結晶と非整合結晶の相違に対して，物理的に重要な 2 点を明記しておく．

1. 非整合結晶は結晶構造の変調構造として記述されるが，準結晶ではこの記述は不可能である．非整合結晶の回折パターンは，結晶の回折パターンに加えて，ある回折点の近傍にいくつかの非整合ピークが現れるだけである．一方，準結晶の場合には，結晶的に配列した回折点は存在しない．
2. 非整合結晶における非整合比（無理数比）は，圧力や温度などの物理条件の変化により連続的に変化し得る．準結晶における非整合比は，構造が有する回転対称性により決定され，物理的な条件で変化

しない。

ここで、2. で述べた回転対称性と非整合無理数との関係について簡単に記述する。現在、準結晶として最もよく知られている構造は、正20面体型準結晶相あるいは正10角形準結晶相である。どちらの場合においても、透過電子顕微鏡による回折像には、5回あるいは10回回転対称性を有する回折像が現れる。このような回折像を記述するためには、正5角形において重心から各頂点に向かった5本の基本ベクトルが必要である。正5角形には、潜在的に黄金比と呼ばれる無理数 $\tau$ が関係している。黄金無理数 $\tau$ とは、2次方程式 $x^2 - x - 1 = 0$ の根のうち的一方、 $\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ である。図2.2に正5角形と $\tau$ の関係を示す。図中に示

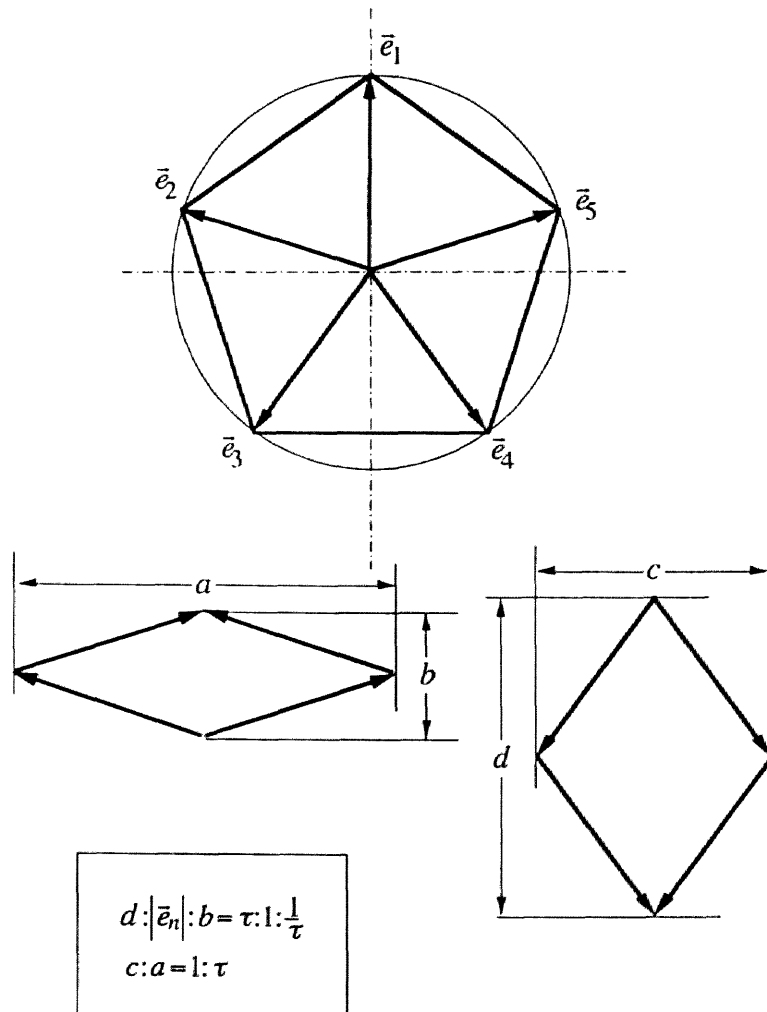


図 2.2 5角形と黄金無理数 $\tau$ 。5つのベクトルの線形結合により、同一方向に作成される長さの比が黄金無理数 $\tau$ になっている。

す 5 つのベクトル  $\vec{e}_i$  ( $i=1\sim 5$ ) で形作られる菱形の長さには、黄金無理数  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$  が非常に密接に関係していることがわかる。

準結晶であれば必ず黄金無理数  $\tau$  と密接に関係していると考えられがちであるが、回転対称性が異なる準結晶と黄金無理数  $\tau$  とは全く無関係である。例えば、8 回対称性を有する正 8 角形相には、白銀比  $\sqrt{2}$  が関与する。このように、準結晶の非整合性を表す無理数は、その構造を記述する長距離配向秩序（回転対称性）によりにより一義的に決定される。

以上述べてきた 1 ~ 8 の定義により、固体における準結晶の位置付けが、回折現象を基に行われる。すなわち、準結晶とは、長距離秩序として結晶には存在しない回転対称性および準周期性を有し、回折図形が空間的に不連続なブラッグピークにより記述される構造である。

Steinhardtら<sup>[11]</sup>はさらに、結晶に変調を加えた非整合結晶が存在するように、準結晶にも変調を加えた構造が存在することを予想し、以下の定義を加えた。

【定義 9】 回転対称性により関係付けられる階数  $d$  は、その回転対称性を有した逆格子をはるために必要な逆格子基本ベクトルの数である。

【定義 10】 一般準結晶 (regular quasicrystal) の階数  $d$  は、回転対称性による階数である。一方、変調を受けた準結晶 (modulated quasicrystal) の階数は回転対称性による階数よりも大きい。

しかしながら、このような変調準結晶 (modulated quasicrystal) の存在は、今だ報告されていない。

## 2.2 準格子

### 2.2.1 準格子の定義

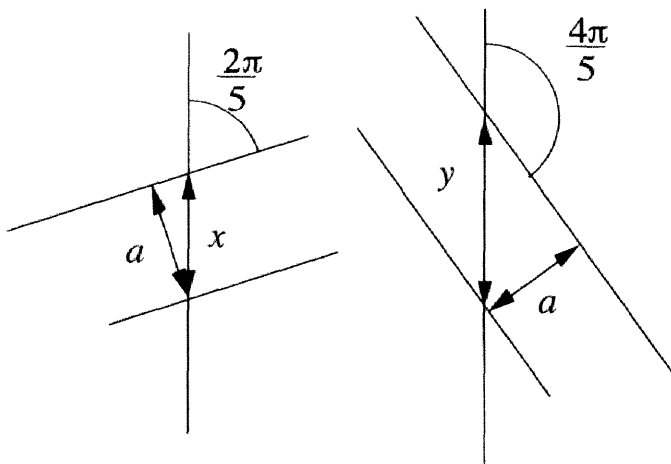
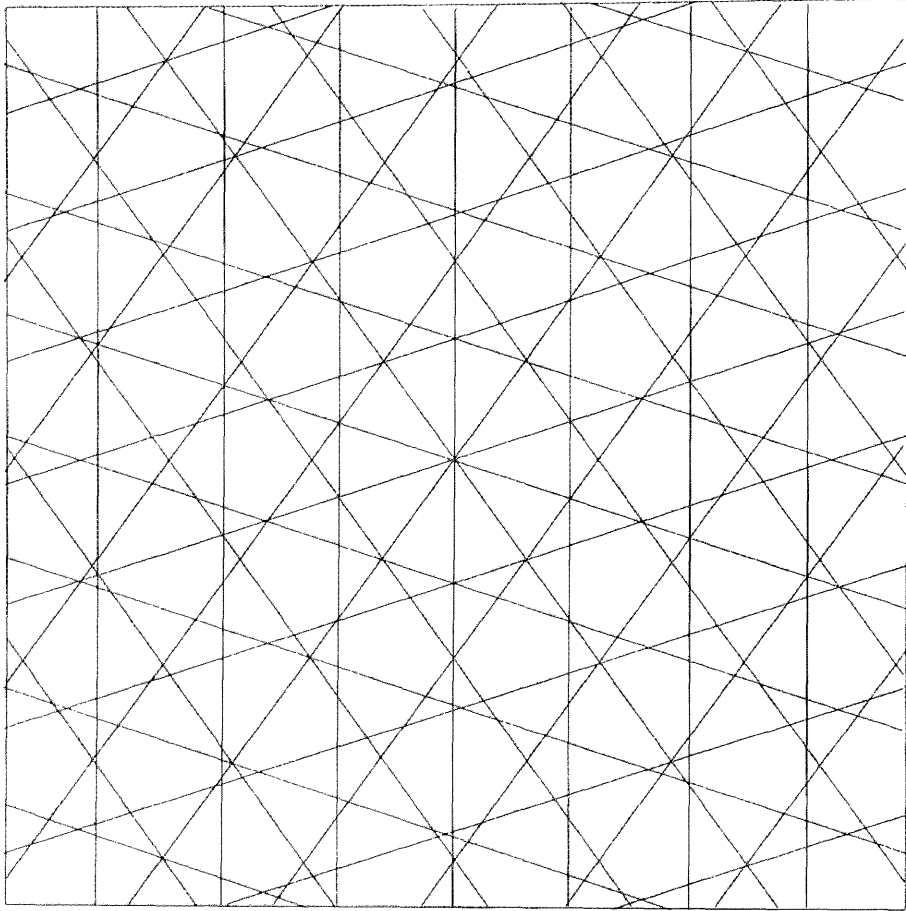
全ての結晶の構造が14種類のブラベー格子と単位構造を用いることにより記述されるように、準結晶の構造を同様に記述すべきであろう。そのためには、準結晶の”格子”を考えなければならない。本節では、準結晶の格子「準格子」に定義を与えることにする。

結晶には存在しない回転対称性と、準周期性を合わせ持った”格子”を作成することは非常に簡単である。例えば、図2.3に示すように、5回回転対称性を持つ格子を作成するために、5回回転対称の方向に伸びた等間隔の平行線群を考える。明らかに、この図形は5回回転対称性を有している。さらに、5回回転対称性を記述したことにより、各平行線群における線間隔は周期的であるにも関わらず、各直線上に準周期性が現れていることがわかる。特に、各線の交点間の距離には、黄金無理数 $\tau$ により記述される非整合性が現れる。このことは、図に示したように、一つの方向を向いた直線群に対して、他の4種類の直線群のうち2種類が $\frac{2\pi}{5}$ 、他の2種類が $\frac{4\pi}{5}$ だけ傾いていることに関係している。

図2.3に描いた”格子”は、結晶には存在しない回転対称性と、準周期性を合わせ持っている点で、一見、準結晶の構造を記述しているように考えられる。しかし、このようにして作成された”格子”により囲まれた部分には、その大きさが無限に小さくなってしまふ場所が存在する。現実に存在する準結晶構造を表すためには、直線で囲まれた各部分を原子により修飾することが要求される。この等間隔平行線群による”格子”では、無限小の面積の要素が存在することにより、原子による修飾が不可能になり、現実の準結晶相に対する構造モデルにはなり得ない。

そこで新たに、準結晶の原子構造をうまく記述する方法を見つけなければならない。Steinhardtら<sup>[1]</sup>は準結晶の定義と共に、準結晶の構造





$$x:y = \frac{a}{\sin \frac{2\pi}{5}} : \frac{a}{\sin \frac{\pi}{5}}$$

$$= 1:2\cos \frac{\pi}{5} = 1:\tau$$

図 2.3 平行線群による 10 回回転対称を有した準格子の一例.

モデルとして、準格子 (quasi lattice) を以下のように定義した。

**【定義】** 有限種類の単位胞により空間を隙間なく埋めることにより準結晶の構造を記述できるとき、このときできる単位胞による枠組みを準格子と定義する。

結晶の場合、基本並進ベクトルから構成される格子点を唯1つだけ含む基本単位胞 (primitive cell) は、階数が次元数と同じであるため、任意性を伴わず唯1つ決定される。一方、準結晶の場合、階数は次元数より多いことに対応し、次元数と同じ数の基本並進ベクトルから構成される基本単位胞は複数個存在する。例えば、2次元空間における正10角形相を考えた場合、基本並進ベクトルは正5角形の重心から任意の4つの頂点に向けて4本存在する (5本目は線形従属の関係になっている)。これらの基本ベクトルから、次元数と同じ2本のベクトルを取りだし、その2本のベクトルにより作られる菱形の基本単位胞を図2.4に示した。隣り合う2本のベクトルにより作られる鋭角菱形 (Acute Rhombus) と、1本飛ばしたベクトルにより形成される鈍角菱形 (Obtuse Rhombus) の2種類のみが単位胞として考えられる。このように準結晶の構造を記述するために単位胞の概念を持ち込む場合、使用される単位胞は複数個存在し、それらを用いて、ある決まった規則に従い準結晶の回転対称性を満たすように、空間を密に埋めていった構造が準格子である。2.2.2 ~ 2.2.4節ではそれぞれ2次元、3次元および1次元における準格子についてその特徴を説明する。

## 2.2.2 2次元準格子 (ペンローズ格子)

5回あるいは10回回転対称性を有する単一の単位胞で、2次元空間を密に埋めつくすことは不可能であるが、複数の単位胞を用いることに

より準結晶に存在する回転対称性を満たす構造を記述することは可能である。5回回転対称性を有したタイル構造の作成法はPenrose<sup>[2]</sup>により示されたため、ペンローズタイリングあるいはペンローズパターンと呼ばれている。

ペンローズタイリングを作成するためには、まず最初に、図2.2にした5本のベクトルと同じ配列をした基本並進ベクトル $\bar{p}_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4$ )とそれらによって形成される2種類の単位胞を考える。各基本ベクトルは次式を満たしている。

$$|\bar{p}_m - \bar{p}_n| = \tau^{-1}, \tau, 2 \quad (n, m = 0, 1, 2, 3, 4) \quad (2.3)$$

これらの2種類の単位胞で空間を埋める方法は、例えば、片方のタイルを周期的に並べる方法に代表されるように、いくらでも存在する。しかし、重要なことは準結晶の回転対称性を記述することである。

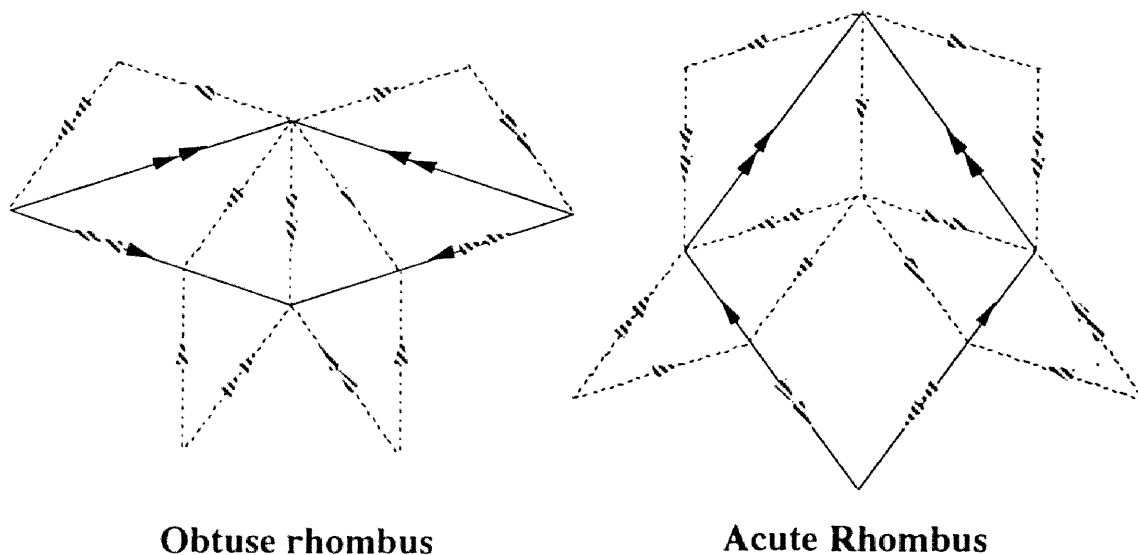


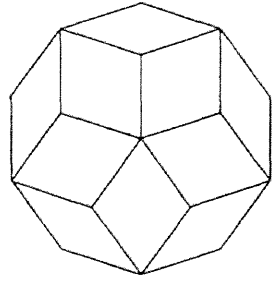
図2.4 2次元ペンローズ格子の単位胞となる2種類の菱形。薄く描かれた線は、収縮変換法（ペンローズ変換）を表す。

図 2.4 に示す様に，2次元準格子の単位胞と考えられる2種類のタイルに模様をつける．鋭角菱形（Acute Rhombus：AR）の内部には，相似比  $1/\tau$  で縮小された鋭角菱形と，その半分に相当する二等辺三角形が2つと，同様に縮小された鈍角菱形（Obtuse Rhombus：OR）の半分に相当する二等辺三角形が2つ存在することがわかる．また，ORにも，ARに存在していた2種類の二等辺三角形が各2つずつある．各菱形の辺には2種類の矢印が付けてあるが，同じ矢印同士がくっつくように，2種類の菱形を組み合わせることにより，2つの二等辺三角形から，元の菱形の辺を挟み込むように相似比  $1/\tau$  の菱形が出来上がる．

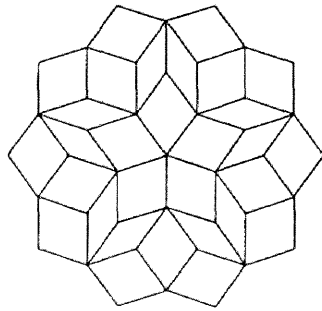
最初に，5回回転対称性を満たすような図形を図2.4に示した菱形を用いて作成する．菱形内部の模様により形成されるパターンは，元の図形と相似な2種類の菱形で構成され，かつ5回回転対称を維持している．変換により作成した図形の大きさを $\tau$ 倍すれば，元の単位胞と同じ単位胞を使用したより広い領域のタイル張りが得られる．この操作を無限回繰り返すことにより，無限平面における5回回転対称性を満たしたタイリングが得られる．基本要素である個々のタイルの絵柄付けによる分割と，分割後の拡大によって定義されるこのような変換をペンローズ変換と呼ぶ．また，ペンローズ変換により準格子を作成する方法を収縮変換法と言う．

収縮変換法により作成されたペンローズタイリングは，自己相似性を有する．図2.5に収縮変換法によりペンローズタイリングを作成する方法を示す．第一世代の中心は，5回回転対称性を持たせるために，5つの鋭角菱形で構成した．第1と第4世代では $180^\circ$ 回転しているが，これと全く同じ星形が再び生じていることがわかる．

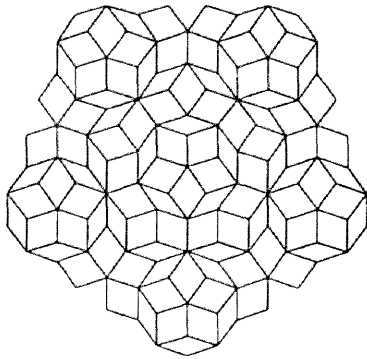
ペンローズタイリングのもう一つの特徴として，無理数 $\tau$ との密接な関係が挙げられる．ペンローズタイリングの構成要素となる2つの菱形に現れる長さの比としての $\tau$ との関係は前述した．さらに，構成要素の数の比も無理数になっていることが以下の議論から解釈される．ペンローズ変換では，1つのARは，相似比  $1/\tau$  の大きさを持つ2つのARと



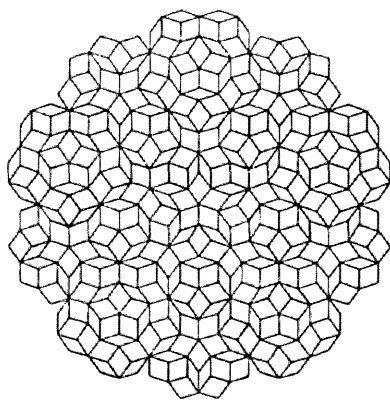
第一世代



第二世代



第三世代



第四世代

図 2.5 収縮変換法によるペンローズタイリングの作製.

1つのORに変換される。同様に、1つのORは、相似比 $1/\tau$ の大きさの1つのARと1つのORになる。以上のことを考慮にいれ、 $n$ 世代目にできる各菱形の数を、それぞれ $A_n$ 、 $O_n$ とおくと、次に示す漸化式を解き、 $n$ を無限大にした際の $A_n$ と $O_n$ の比を求めれば、無限平面にはられたペンローズタイリングにおける2つの菱形の数の比がわかる。実際に以下に示す漸化式を解くことになる。

$$\begin{cases} A_n = 2A_{n-1} + O_{n-1} \\ O_n = A_{n-1} + O_{n-1} \end{cases} \quad (2.4)$$

但し、初期値の取り方には任意性がある。例えば、鋭角菱形と鈍角菱形の比が $1:0$ であった場合を考えれば、鋭角菱形一つから派生してくる2種類の菱形の数の比がわかるであろう。式(2.4)から考えて $A_0=1$ 、 $O_0=0$ とおくと、

$$\begin{cases} A_n - (1+\tau)A_{n-1} = (1+\tau^*)(A_{n-1} - (1+\tau)A_{n-2}) \\ A_n - (1+\tau^*)A_{n-1} = (1+\tau)(A_{n-1} - (1+\tau^*)A_{n-2}) \end{cases} \quad (2.5)$$

を得る。但しここで、 $\tau^* = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$  は $x^2 - x - 1 = 0$ における $\tau$ ではないもう一つの解である。したがって、

$$A_n = \frac{\tau^{2n-1} - \tau^{*2n-1}}{\sqrt{5}} \quad (2.6)$$

になり、求めるべき構成要素の数の比は次式で得られる。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_n}{O_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_n}{A_{n+1} - A_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\tau^{2n+1} + \tau^{*2n+1}}{\tau^{2n+1} - 2\tau^{2n+1} + \tau^{*2n+1} - 2\tau^{*2n+1}}$$

$$= \frac{1}{\tau^2 - 1} = \tau \quad (2.7)$$

一方，初期値として鈍角菱形のみの場合を考えると，その1世代後には，鈍角菱形と鋭角菱形の比は1 : 1になるので，それを初期値として計算すれば，(2.7)までの式の展開がそのまま使える．鈍角菱形から派生する2種類の菱形の数の比も黄金無理数 $\tau$ になる．

つまり，ペンローズ変換をしているかぎり，初めに与えられる構造がどのような構造であっても，構成要素である2つの菱形の数の比は，黄金無理数 $\tau$ に漸近していく．この議論は，2.2.3節で述べる3次元準格子である3次元ペンローズ格子における変換や，2.2.4節で述べる1次元準格子のフィボナッチ格子についても成り立つことを留意されたい．

ペンローズタイリングを注意深く観察すると，図2.6(a)に示すような直線が引けることがわかる．しかも，この直線間の距離は2種類存在し，その間隔の比が黄金比 $\tau$ になっていることは，図より容易に確認できる．その並び方には周期性は現れず，後で説明するフィボナッチ配列と呼ばれる配列になっている．同様の配列が，図2.6(b)において示された平行縞（ワームと呼ばれている）によっても確認できる．直線ではなくじぐざくであるため，縞同士の間隔を定義することはできないが，縞の中に存在する2種類の菱形の配列はフィボナッチ配列になっていることを留意しておくが良い．

### 2.2.3 3次元準格子（3次元ペンローズ格子）

2次元空間で5回回転対称性を持つペンローズパターンを3次元に拡張する．3次元空間において正20面体対称性を有する3次元ペンローズ格子（3DPT）の存在は，1982年にMackay<sup>[3]</sup>により指摘された．その後，2次元準格子のペンローズ変換に対応する収縮変換則が，

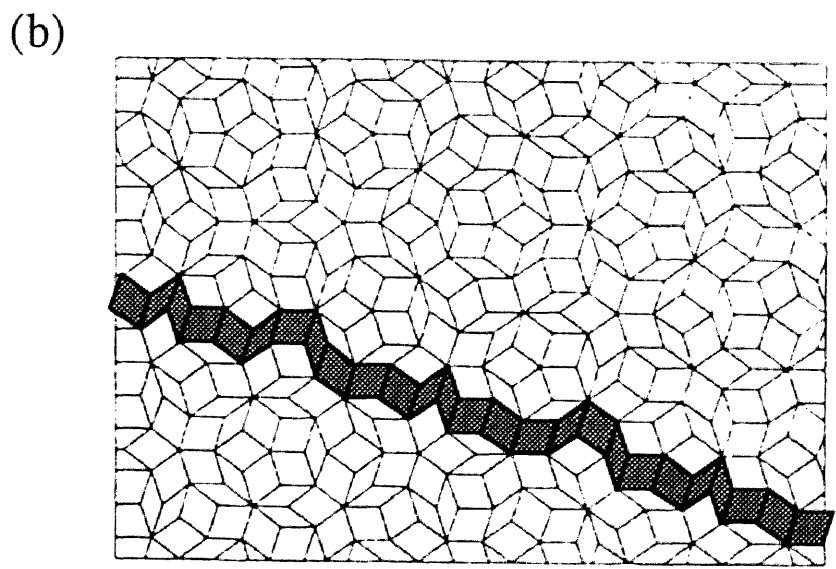
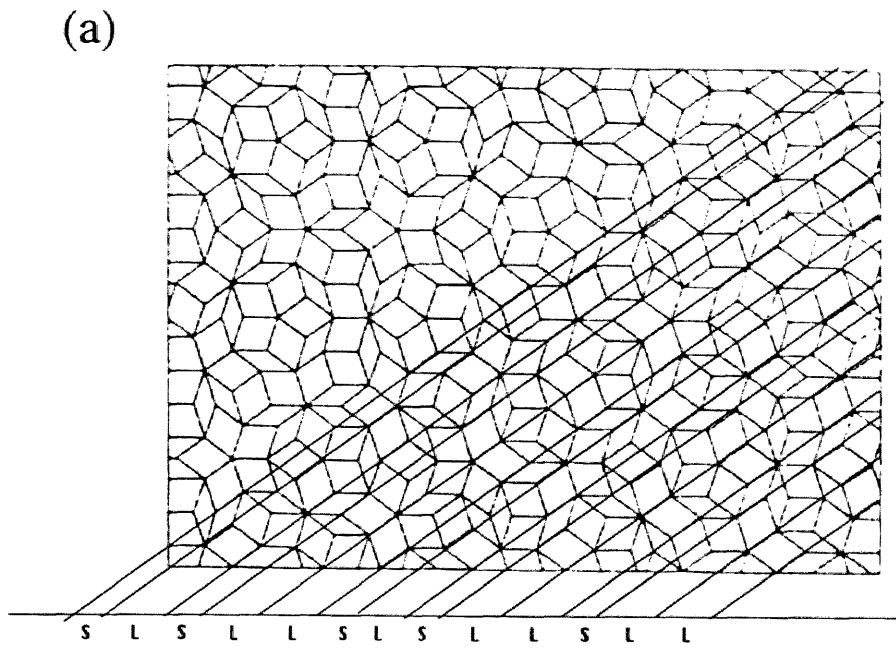
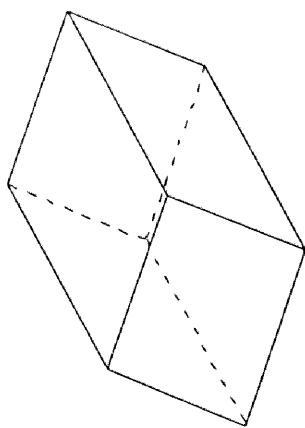
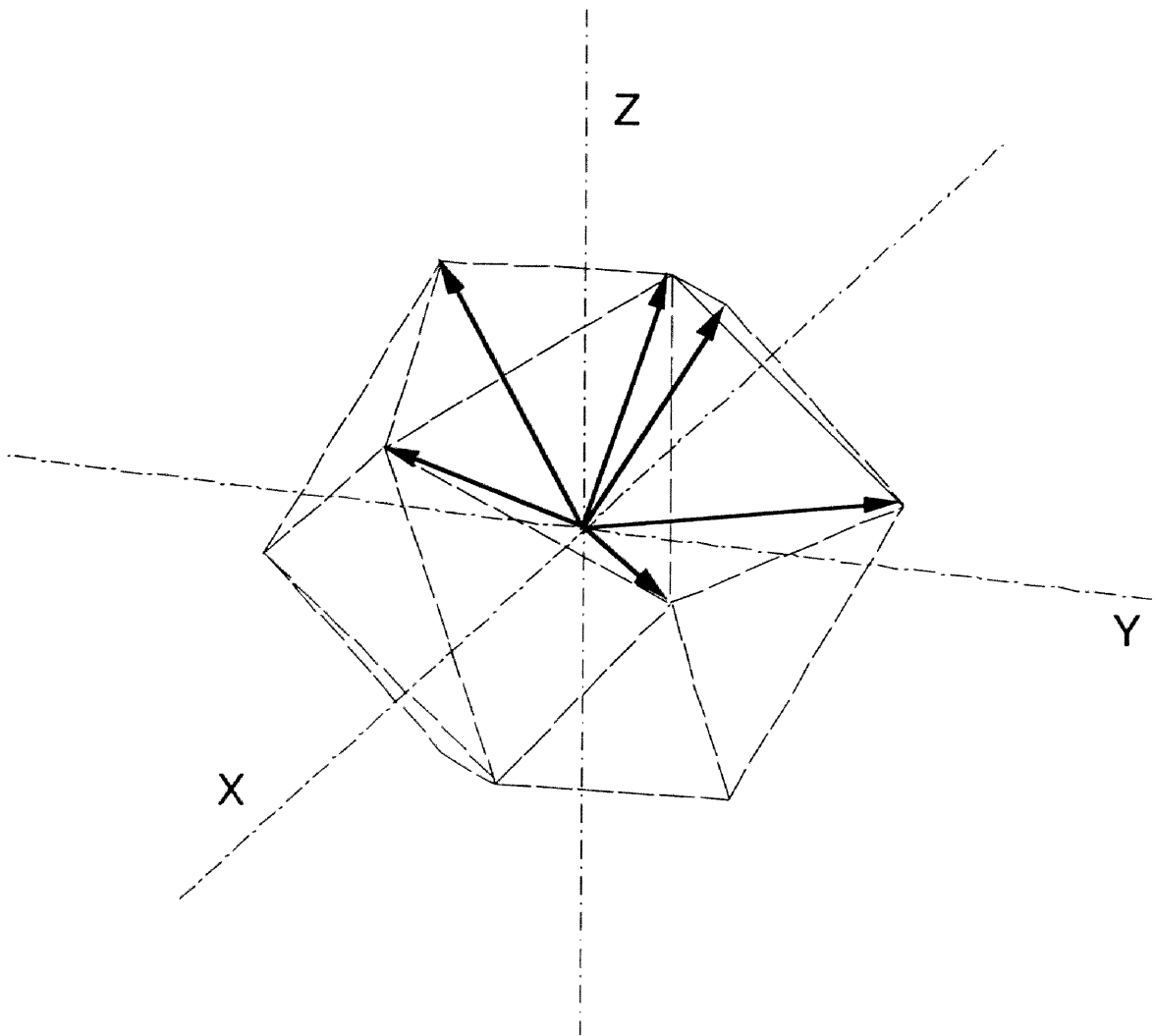
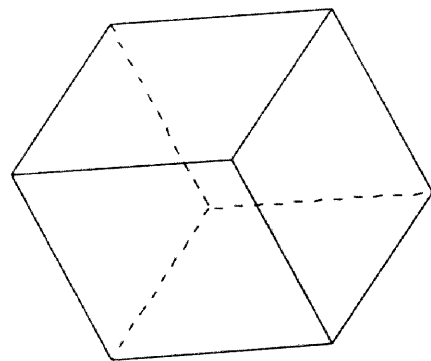


図 2.6 ペンローズ格子中に存在する(a)平行線群と(b)ワーム群





**Prolate Rhombohedron**



**Oblate Rhombohedron**

図 2.7 3次元ペンローズ格子を構成する6本の基本ベクトルと、2つの菱面体

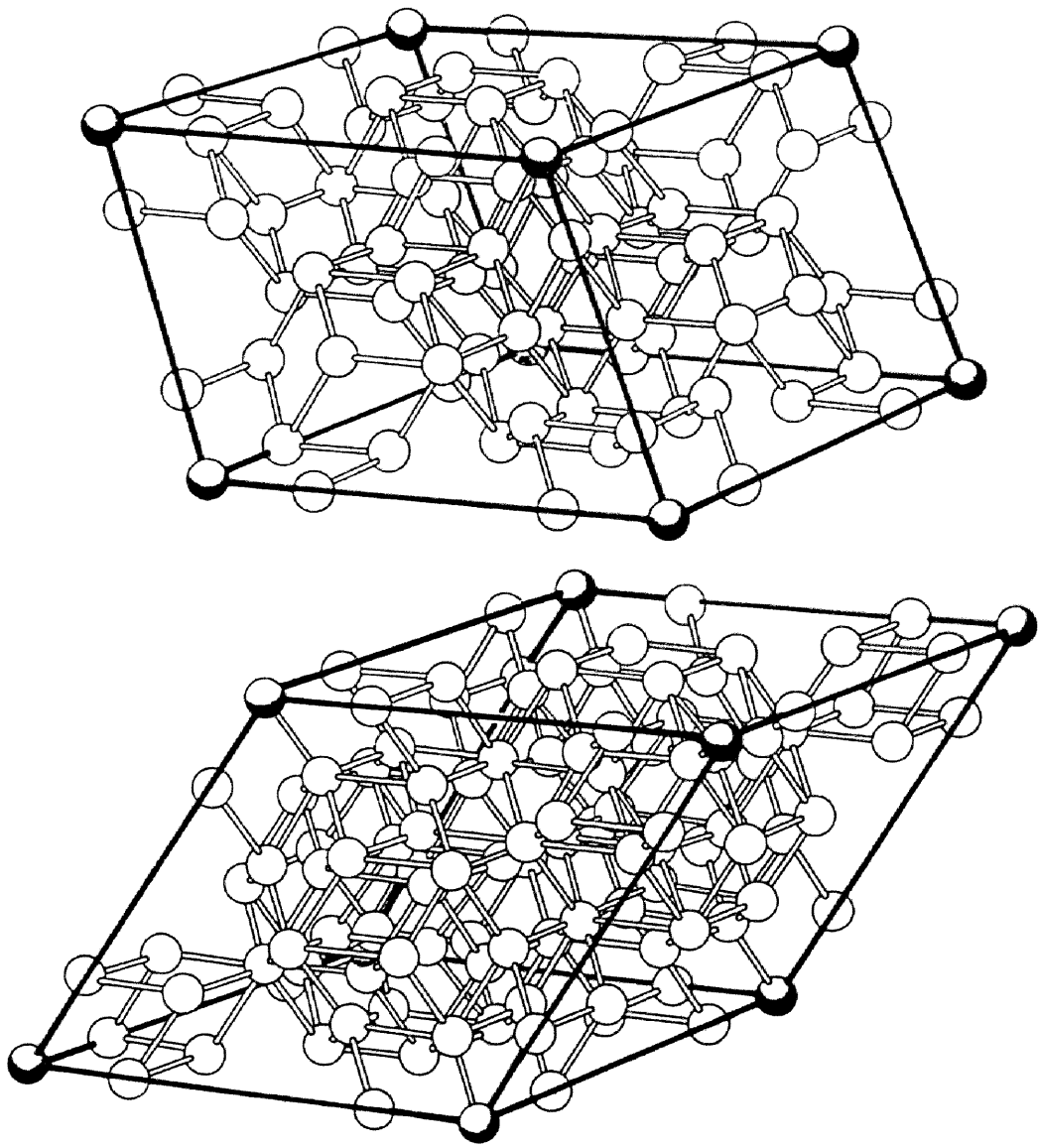


図 2.8 3次元ペンローズ格子を収縮変換法により作成する際に用いるOgawa変換[4].

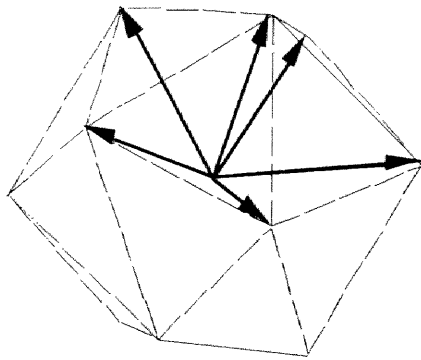
Ogawa<sup>[4]</sup>らによりボールとスポークからなる模型を用いて説明された。3 D P Tの構成要素は、図 2.7 に示したような、正 20 面体の中心から各頂点に向かう 6 本の基本並進ベクトルの中の 3 本からなる 2 つの平行 6 面体である。しかも、平行 6 面体に使用される各々のベクトルが、等価な位置にある条件を基に、得られる平行 6 面体は一義的に 2 つに決定する。それぞれの平行 6 面体は、偏長菱面体 (Prolate Rhombohedron : P R) と偏平菱面体 (Oblate Rhombohedron : O R) と呼ばれている。図 2.7 には基本並進ベクトルと一緒にその構成要素となる 2 つの菱面体を、図 2.8 には Ogawa らにより示された変換則に基づくモデルを示し、本論文では、この変換則を Ogawa 変換と呼ぶことにする。

以下に、Ogawa 変換により作成される 3 D P T の特徴を 2 つ示す。

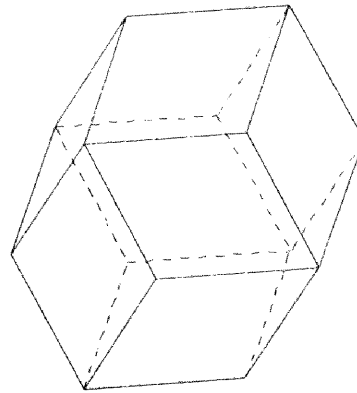
- ① 2 つの菱面体の各面は、対角線比が黄金比  $\tau$  となる黄金菱形により構成されている。
- ② P R と O R の数の比がペンローズタイリングと同様に黄金比になっている

表面が、黄金菱形からなる多面体はこれらの P R および O R に加え、現在までに菱型 12 面体、花形 20 面体、菱型 30 面体の 5 種類が知られている。これらの立体図形を図 2.9 に示す。P R および O R は言うに及ばず、これらの多面体は 3 D ペンローズ格子中に存在することが明らかにされている。

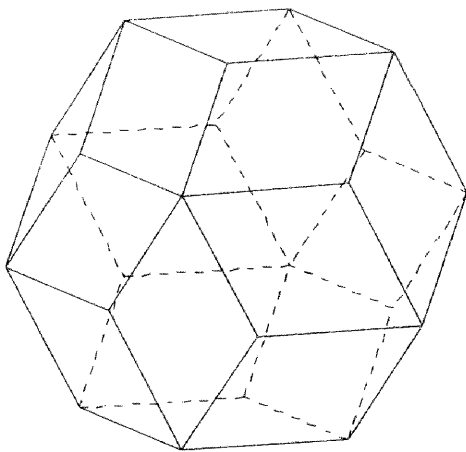
Ogawa 変換によると、P R は変換により 55 個の P R と 34 個の O R になる。同様に、O R は 34 個の P R と 21 個の O R に変換される。新たにできた 2 集類の菱面体 P R と O R は、元の菱面体を  $1/\tau^3$  の相似比で縮小した立体である。さて、問題の P R と O R の数の比であるが、2 次元ペンローズタイリングで行った方法を踏襲する。第 n 世代の P R およ



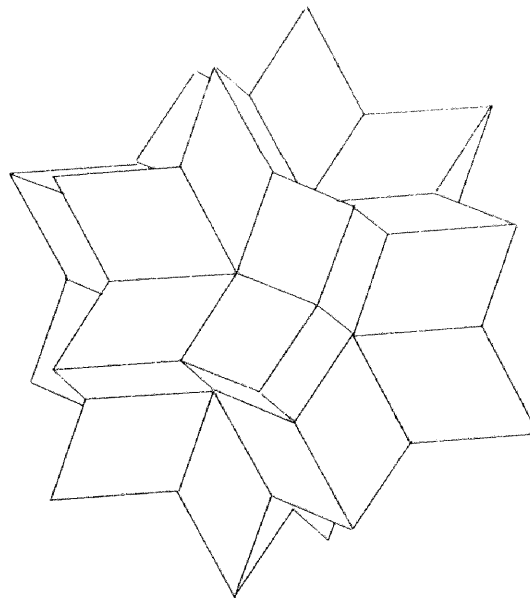
正20面体



菱形12面体



菱形30面体



菱形花形20面体

図2.9 黄金菱形を面に持つ4つの多面体.

びORの数をそれぞれ  $P_n$  ,  $O_n$  と定義する. すると,  $P_n$  ,  $O_n$  は次式の漸化式により記述される.

$$\begin{cases} P_n = 55P_{n-1} + 34O_{n-1} \\ O_n = 34P_{n-1} + 21O_{n-1} \end{cases} \quad (2.8)$$

準格子になるためには, パターンが正20面体的回転対称性を有することが条件である. このことを考慮に入れ, 初期図形として図2.9に示した花形20面体 ( $P_1=20$  ,  $O_1=0$ ) か, 菱形30面体 ( $P_1=5$  ,  $O_1=5$ ) を用いる. この漸化式を解くことにより,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{P_n}{O_n} = \tau \quad (2.9)$$

を得る. ここでは, (2.7) 式の類推として計算式の記載はしない.  $\tau$  に漸近する理由は, 2.2.4節のフィボナッチ数列の構成要素を考える際に説明する. ここでは, 3Dペンローズパターンにおける単位胞の数の比は, 2次元のペンローズタイリングにおける単位胞の数の比と同じように, 黄金無理数  $\tau$  になっていることを強調しておく.

## 2.2.4 1次元準格子 (フィボナッチ格子)

準結晶を定義した際に, 結晶には存在し得ない回転対称性を有することを特徴として指摘した. 1次元空間に現れる構造の場合, 回転対称性を定義することはできないため, 厳密な意味で1次元準結晶は存在しないことになる. しかし, 2次元準結晶あるいは3次元準結晶に現れる準周期性に着目することにより, 1次元空間における準結晶および準格子を考えることができる. 2次元空間と3次元空間におけるペンローズ格

子の準周期性を特徴付けていた黄金無理数  $\tau$  を用いて作成されるフィボナッチ格子が、まさに 1 次元の準格子の代表である。

イタリアの数学者であるフィボナッチが 13 世紀に考えたフィボナッチ配列は以下の方法で作成する。まず、L あるいは S をどちらでもよいから 1 つ考え、 $L \rightarrow L + S$ 、 $S \rightarrow L$  という収縮変換を考える。この変換は、2 次元および 3 次元の準格子を作成する際に用いた収縮変換に対応する。初期値として S を 1 つ考えたときには次世代で L のみになり、L を一つ考えたことに一致する。このことは、無限に変換を行ったときに大きな意味を持つので注意する。この変換を何度も繰り返すと、L および S の要素の合計は、1, 2, 3, 5, 8, 13, ……、 $F_n$  (定義：フィボナッチ数) になる。また、 $n$  回変換したときの各要素 L, S の総数を  $L_n$  および  $S_n$  と定義すると、2 次元および 3 次元ペンローズ格子における収縮変換法で作成した漸化式が、同様に導きだせる。

$$\begin{cases} L_n = L_{n-1} + S_{n-1} \\ S_n = L_{n-1} \\ F_n = L_n + S_n = L_{n+1} \end{cases} \quad (2.10)$$

この式を用いて、 $n$  を無限大にした際の各要素の比を考える。式 (2.10) から  $S_n$  を取り除き、 $L_n$  にのみの式に変換すると次式を得る。

$$\begin{cases} L_n - \tau L_{n-1} = \tau(L_{n-1} - \tau L_{n-2}) \\ L_n - \tau^2 L_{n-1} = \tau(L_{n-1} - \tau^2 L_{n-2}) \end{cases} \quad (2.11)$$

ここで、初期値として  $L_1 = 1$ ,  $S_1 = 0$  を考える。なぜならば、前述したように、初期値として  $L_1 = 0$ ,  $S_1 = 1$  を与えることは、次世代において、 $L_2 = 1$ ,  $S_2 = 0$  を意味するからである。(2.11) 式から  $L_n$  を求めると、

$$L_{n+1} = \frac{\frac{\tau^n}{\tau^*} - \frac{\tau^{*n}}{\tau}}{\sqrt{5}} \quad (2.12)$$

になる。従って、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{L_n}{S_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\frac{\tau^n}{\tau^*} - \frac{\tau^{*n}}{\tau}}{\frac{\tau^{n-1}}{\tau^*} - \frac{\tau^{*(n-1)}}{\tau}} = \tau \quad (2.13)$$

を得るので、式 (2.13) は、初期値として与えられた値に関わらず、この変換をしているかぎり、構成要素の数の比は黄金無理数  $\tau$  に必ず漸近していくことを表している。

ペンローズ格子と 3 次元ペンローズ格子に対して (2.4) および (2.8) で与えられた漸化式は、 $L_n$  と  $S_n$  を用いることにより次式で表すことができる。まず (2.4) に対応して、

$$\begin{cases} L_{n+2} = 2L_n + S_n \\ S_{n+2} = L_n + S_n \end{cases} \quad (2.14)$$

が得られる。また、(2.8) 式は

$$\begin{cases} L_{n+9} = 55L_n + 34S_n \\ S_{n+9} = 34L_n + 21S_n \end{cases} \quad (2.15)$$

が得られる。すなわち、2 次元ペンローズ格子、3 次元ペンローズ格子に現れる 2 つの構成要素の数の比は、フィボナッチ格子における L と S の比の数世代おきの値に一致する。このことから、それぞれの構成要素の数の比が、黄金無理数  $\tau$  に漸近することは自明である。

L と S の数の比が無理数であることは、L と S の並び方に周期性は存在しないことを表す。しかしながら、以上述べてきた変換則により規則

性を与えられているので，全くのランダムに並んでいるわけではない．更に付け加えると，この配列の特徴として，図 2.10 からも容易に見て取れるが，数の多い L は 3 回以上連続して配列することなく，少ない S は，必ず L に挟まれている．このような配列に現れる規則性は，2.1.

### フィボナッチ配列

第1世代	L	$\longrightarrow$	L/S
第2世代	LS	$\longrightarrow$	1/1
第3世代	LSL	$\longrightarrow$	2/1
第4世代	LSLLS	$\longrightarrow$	3/2
第5世代	LSLLSLSL	$\longrightarrow$	5/3
第6世代	LSLLSLSLLSLLS	$\longrightarrow$	8/5
第7世代	LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL		13/8
			⋮
			⋮
			τ

### フィボナッチ格子

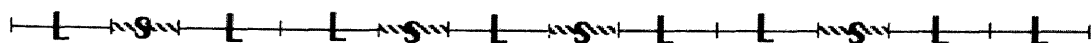


図 2.10 フィボナッチ配列と 1 次元準格子であるフィボナッチ格子



1 節で定義した準周期性に他ならない.

準周期性を有したこの配列は, 1次元準格子であると考えられがちであるが, 1次元準格子になるためにはもう一つ条件が必要である. 2次元, 3次元準格子であるペンローズ格子および3Dペンローズ格子の中には, 任意の軸上に, 異なった要素がフィボナッチ配列をしていることは前節において示した. また, それに加えてそれぞれの配列に現れた要素の長さの比もまた, 黄金無理数  $\tau$  になっていた. 1次元準格子であるフィボナッチ格子とは, 2次元, 3次元準格子中に見られたこのような特徴 (2つの要素の数の比と長さの比が共に  $\tau$  という特徴) を持った格子点の配列である. すなわち, 長さの長い格子間隔  $L$  と, 長さの短い格子間隔  $S$  の比が  $\tau : 1$  であり, かつ長い格子間隔の数  $L_n$  の短い格子間隔の数  $S_n$  に対する比も  $\tau$  になることを確認して初めて1次元準格子のフィボナッチ格子であると言える.

## 2.3 高次元法

外部から物質内に入射したX線，電子線あるいは中性子線は，固体内に存在する電子，原子核および核スピンにより散乱される．結晶に電子線が入射した場合，入射電子線は周期的に配列した結晶面（周期ポテンシャル）により散乱を受け，ブラッグ条件を満たした位置に $\delta$ 関数的な回折スポットを呈し，その集合として回折像が観測される．準結晶の場合には，周期的に配列する結晶面が存在しないにも関わらず，回折像は結晶の場合と同様に $\delta$ 関数的なスポットとして観測される．従来の結晶学では，準結晶の回折現象を説明することはできなかった．この理由により，準結晶は今世紀において最も注目を集めた物質の一つとなった．

ところが，準結晶が有する準周期構造を「高次元空間における周期構造の低次元超平面による断面図」とであると解釈することにより，準結晶の回折現象は従来の結晶学の拡張として見事に定式化された．高次元を用いた解析法は，もともと非整合結晶に用いられてきた方法である．準結晶と非整合結晶は，次元数より階数が大きい構造であるため，空間次元より多くの基本並進ベクトルが必要になる．高次元空間の基本ベクトルを射影するか，あるいは高次元構造の切断面を用いれば，より多い基本ベクトルを作りだせることが可能であり，これが高次元を用いる最大の理由である．

準結晶の構造を表す準格子に関して言及すると，1次元フィボナッチ格子には2本，2次元ペンローズ格子には4本，そして3次元ペンローズ格子には6本の基本並進ベクトルが必要となり，それぞれの構造を記述するために，2次元，4次元および6次元空間における解析を要する．また，この解析方法では，準結晶や非整合結晶のみならず，一般的な結晶の構造の記述，解析が可能であるため，準結晶は広義の結晶であると解釈することができる．

高次元を用いた解析方法としては，当初，高次元帯射影法が提案され[5]~[7]，準結晶の回折現象と回折点の指数付けに用いられた．しかし，

この方法は準格子を作成することは可能であるが，準格子内部の原子修飾 (Atomic Decoration) をすることができなかった．現在では，原子修飾までも記述が可能である高次元切断法<sup>[8]</sup>が一般的に用いられている．射影法および切断法は共に，並進秩序構造の回折現象 (回折位置) の計算に利用できることが特徴である．さらに切断法は射影法と異なり，正確な回折強度や原子修飾を含め，全ての並進秩序構造の記述が可能である．以下本論文中では，双方まとめて用いる場合には高次元法と呼ぶことにする．格子点や逆格子点を記述する場合の幾何学的な配置は，高次元射影法と高次元切断法では本質的に同じであるため，本論文中では場合に応じて，より理解しやすい方を使用して説明を行っていく．

3次元準結晶の構造を説明するために，6次元からの射影又は6次元構造の切断をしなければならない．最初から，6次元のような高次元を考えるのは難しいので，2.3.1節において2次元正方格子を射影することにより1次元フィボナッチ格子を作成する方法について説明を行う．また，2.3.2節では高次元切断法について説明を行い，2.3.1節で説明する高次元射影法の違いを明確にする．さらに，2.3.3節では高次元法により作成される準結晶の基本ベクトルについて記述を行い，2.4節で取り扱う高次元法による回折現象の定式化につなげる．

### 2.3.1 高次元射影法による1次元準格子の作成

準結晶の構造を作成するために，実空間上で議論を行う．2次元空間に格子定数が $a$ である正方格子を作成する．空間上にある一定の傾き $\tan\theta$ および，それと直交する $\tan(\frac{\pi}{2}+\theta)$ の傾きを持った直線を描く．高次元射影法を用いた理由 (次元数より多い基本ベクトルを造り出せること) を考慮すると，高次元は仮想的な空間であり，我々は射影前の高次元を直接観測することはできない．実際に観測できるのは，2次元正

方格子がはられた空間内で，正方格子に対して傾き  $\tan\theta$  に配置した 1 次元空間である．これを 1 次元物理空間  $E_{||}$  と定義する．また，この 1 次元物理空間  $E_{||}$  に対して垂直な方向を，1 次元補空間  $E_{\perp}$  と定義する．

この物理空間  $E_{||}$  に 2 次元正方格子の格子点を射影する．ここで，2 次元正方格子の基本並進ベクトル方向の単位ベクトルをそれぞれ  $\bar{e}_1$  および  $\bar{e}_2$  と定義する． $\bar{e}_1$  および  $\bar{e}_2$  で表される各基本並進ベクトルは，物理空間  $E_{||}$  に射影されることにより，それぞれ新たなベクトル  $\bar{p}_1$  および  $\bar{p}_2$  になる． $\bar{p}_1$  および  $\bar{p}_2$  の大きさは，それぞれ  $\cos\theta$  と  $\sin\theta$  になる

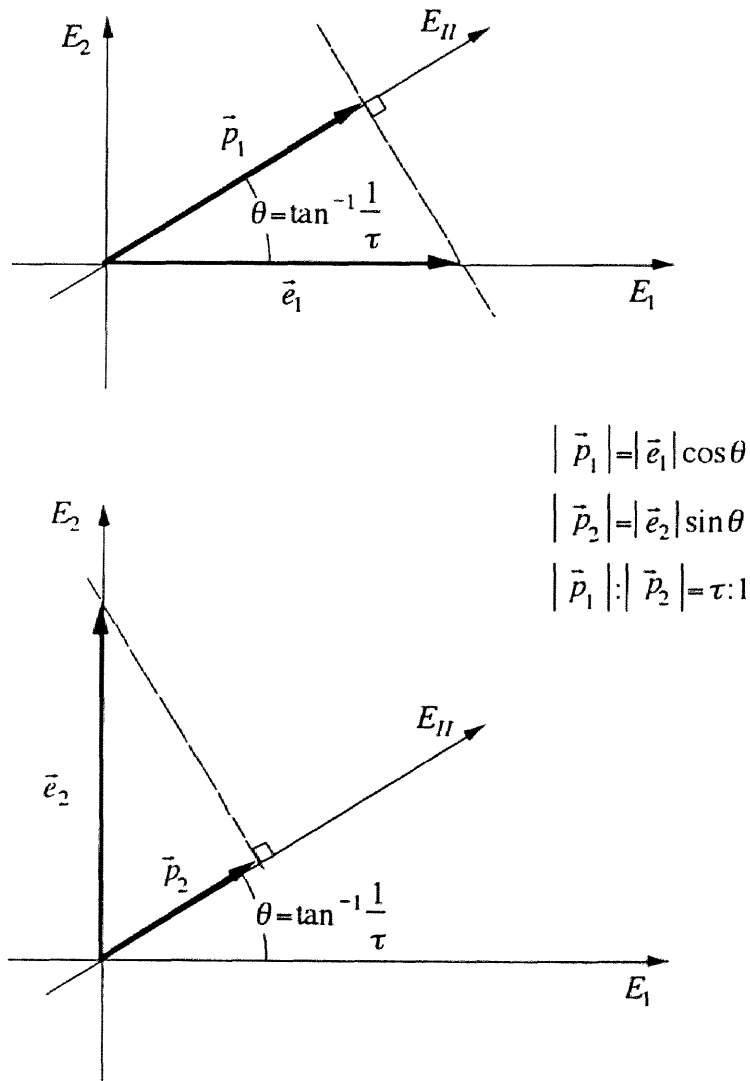


図 2.1.1 高次元法により産み出される 1 次元準格子をはる基本ベクトル.

(図 2.1 1).

1次元物理空間  $E_{\parallel}$  の2次元正方格子に対する傾き  $\tan\theta$  を、黄金無理数  $\tau$  を用いて  $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{1}{\tau}\right)$  に選ぶ。  $\tau$  が無理数であるために、無限に存在する2次元正方格子の格子点はそれぞれ、1次元物理空間  $E_{\parallel}$  上の異なる点に射影される。したがって、1次元物理空間  $E_{\parallel}$  は射影点により密に埋められる。そこで、2次元正方格子点の数を制限するために、 $E_{\parallel}$  空間と平行に2本の直線を引き、それらによって囲まれた領域（ウインドウ）を考える。これは、2次元空間を1次元補空間  $E_{\perp}$  方向に制限したことになる。この制限が2.4節で回折現象を説明するとき重要な役割を果たす。簡便のために、ウインドウの幅は、2次元正方格子の単位胞が内接する幅にする。射影とウインドウの様子を図 2.1 2 に示す。1次元物理空間  $E_{\parallel}$  上に現れる各格子点は、2次元正方格子の基本並進ベクトルを射影したベクトル  $a\bar{p}_1$  および  $a\bar{p}_2$  の線形結合（係数は整数）により記述できることは明らかである。それらのベクトルの長さの比は、 $\frac{a \cos\theta}{a \sin\theta} = \frac{1}{\tan\theta} = \tau$  になっている。また、傾きを無理数にとったことに

起因して、1次元物理空間  $E_{\parallel}$  上に生成した格子点には、周期性がない。

1次元物理空間  $E_{\parallel}$  上にできた  $\bar{p}_1$  と  $\bar{p}_2$  の数の比は、平行2直線に囲まれた帯の傾きと一致するため、黄金無理数  $\tau$  になる。また、帯の幅を単位胞が内接するように  $a(\sin\theta + \cos\theta)$  にしたことに起因して、 $a\bar{p}_1$  は3つ以上、 $a\bar{p}_2$  は2つ以上連続することはない。従って、1次元物理空間  $E_{\parallel}$  上に生成した格子は、前節で説明した1次元フィボナッチ格子の定義および性質を、完全に満たしている。

比較のため、射影角として黄金比以外の無理数  $\alpha$  を用いた場合を考える。  $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{1}{\alpha}\right)$  として、帯の中に存在する2次元正方格子の格子点を1次元物理空間  $E_{\parallel}$  に射影する。物理空間上には、2つの基本並進ベク

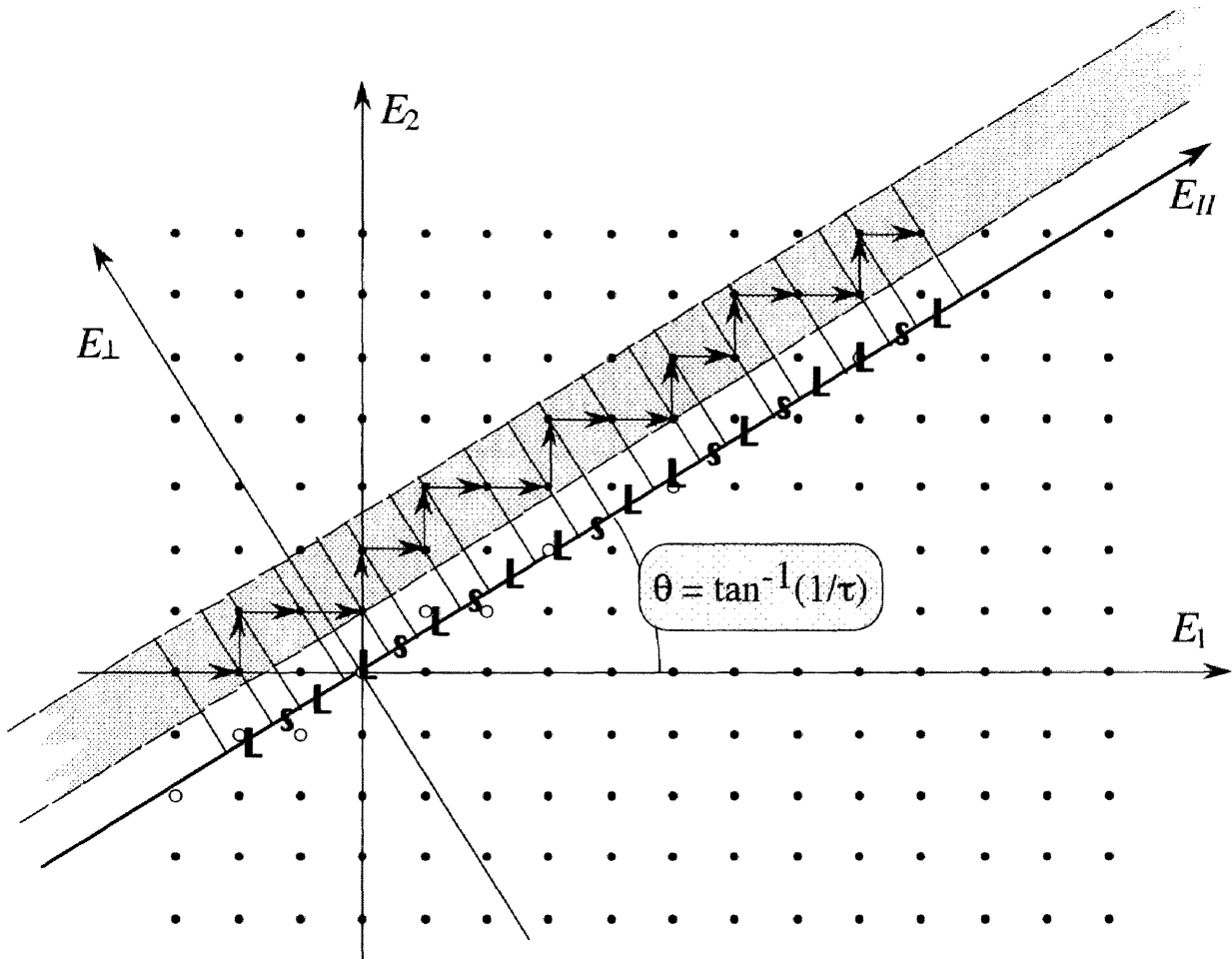


図 2.12 高次元射影法による 1次元準格子の作製法.

トル  $a\bar{p}_1$  (長さ  $a \cos \theta$ ) と  $a\bar{p}_2$  (長さ  $a \sin \theta$ ) ができる. それらが, 無理数  $a$  に関係した配列として準周期的に並ぶ. フィボナッチ格子を作成したときの類推により,  $a\bar{p}_1$  および  $a\bar{p}_2$  の長さの比と数の比は, 無理数  $a$  になることは容易に確かめられる. 特に, その無理数  $a$  が, 準結晶の中に存在する無理数と一致する場合には, その準周期構造は準結晶の 1次元準格子であると解釈される. 図 2.13 に正 8 角形相に関係深い白銀比  $\sqrt{2}$  を用いて, 高次元射影法で作製した 1次元準格子を示す.

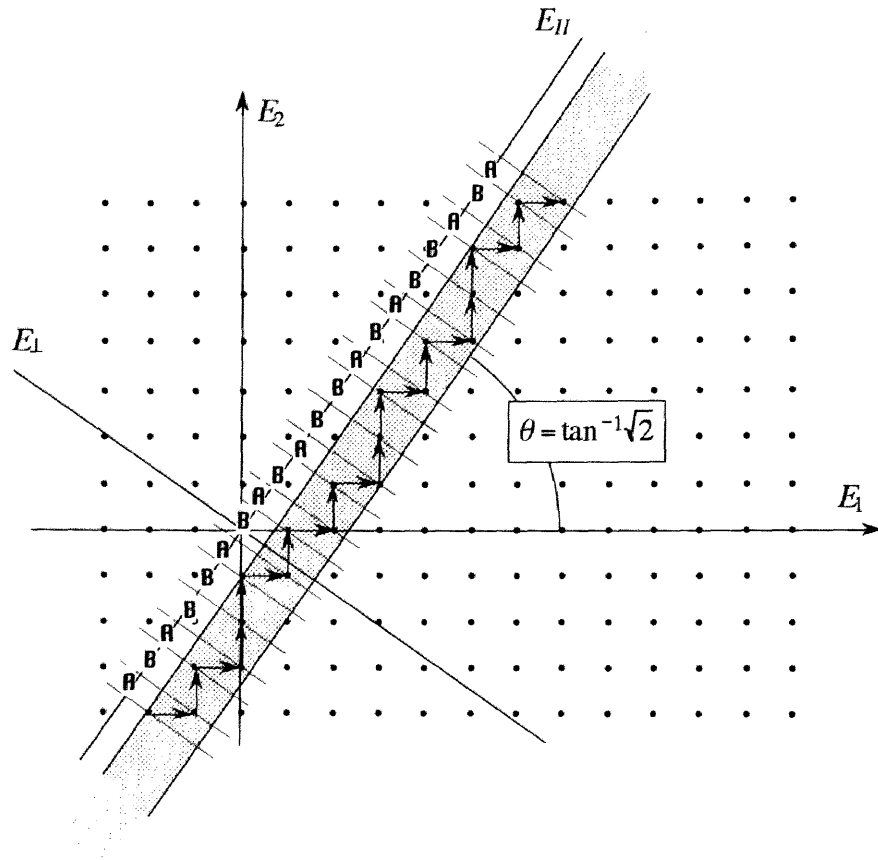


図 2.13 白銀比 1 次元準格子の作製.

ウインドウの傾きを無理数ではなく有理数にした場合には，1次元物理空間  $E_{II}$  上にできる格子点は周期性を持つ．図 2.14 に，ウインドウの傾きが  $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{1}{2}\right)$  の条件を満たす場合を示す．この場合，1次元物理空間  $E_{II}$  上にできる格子は  $a(2\cos\theta + \sin\theta)$  の周期を持つ．この長さの単位胞には，3個の射影格子点が含まれることがわかる．このように，高次元射影法を用いることにより，どのような結晶格子も準格子も記述することが可能になる．

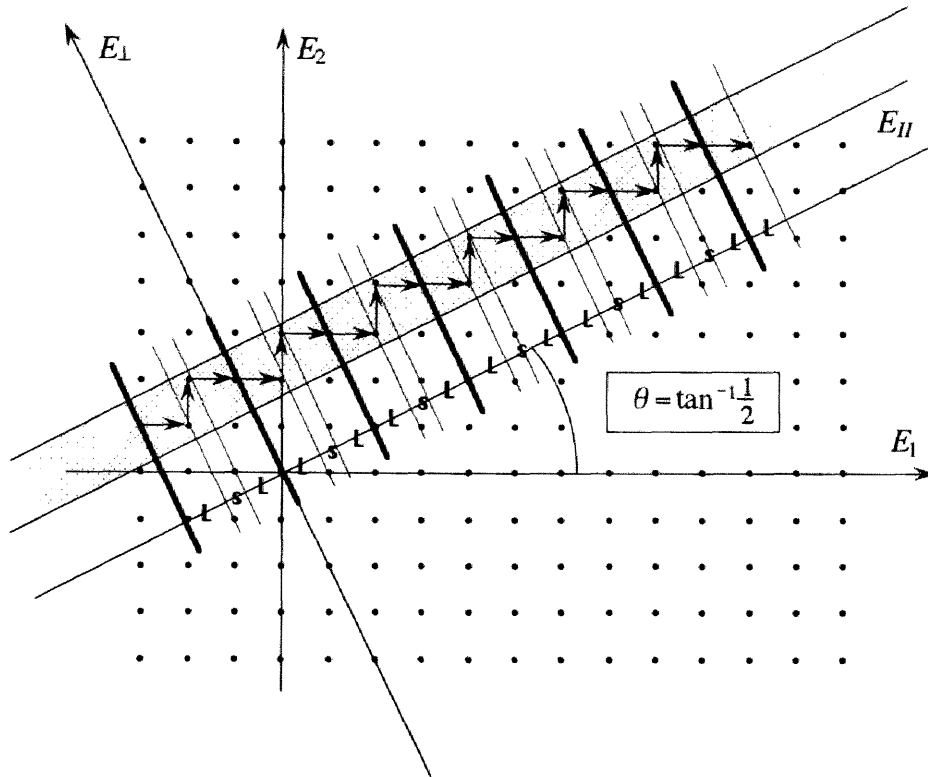


図 2.14 高次元射影法を用いた周期構造の作製法. 物理空間の傾きを1/2にしているため,  $L$ が2つと $S$ が1つからなる単位胞を有する周期構造が得られる.

### 2.3.2 高次元切断法

高次元射影法を用いることにより準格子の記述が可能になった. しかし, この方法では, 準格子内の原子の配列, すなわち原子修飾を記述することはできない. 一方, 射影という概念を用いずに, 高次元空間を切断することを考えた高次元切断法を用いれば, この問題は見事に解決される. 本節では高次元切断法の幾何学的な構図を高次元射影法と比較し説明する.

図 2.15 に高次元切断法の概念図を示す. 高次元射影法と高次元切断法は, 高次元空間に対する物理空間の配置は全く同じである. 射影法では, 射影される格子点の数を制限するために, ウィンドウと呼ばれる帯を用いた. 一方, 高次元切断法では単位胞内に, 切断面が原子になる



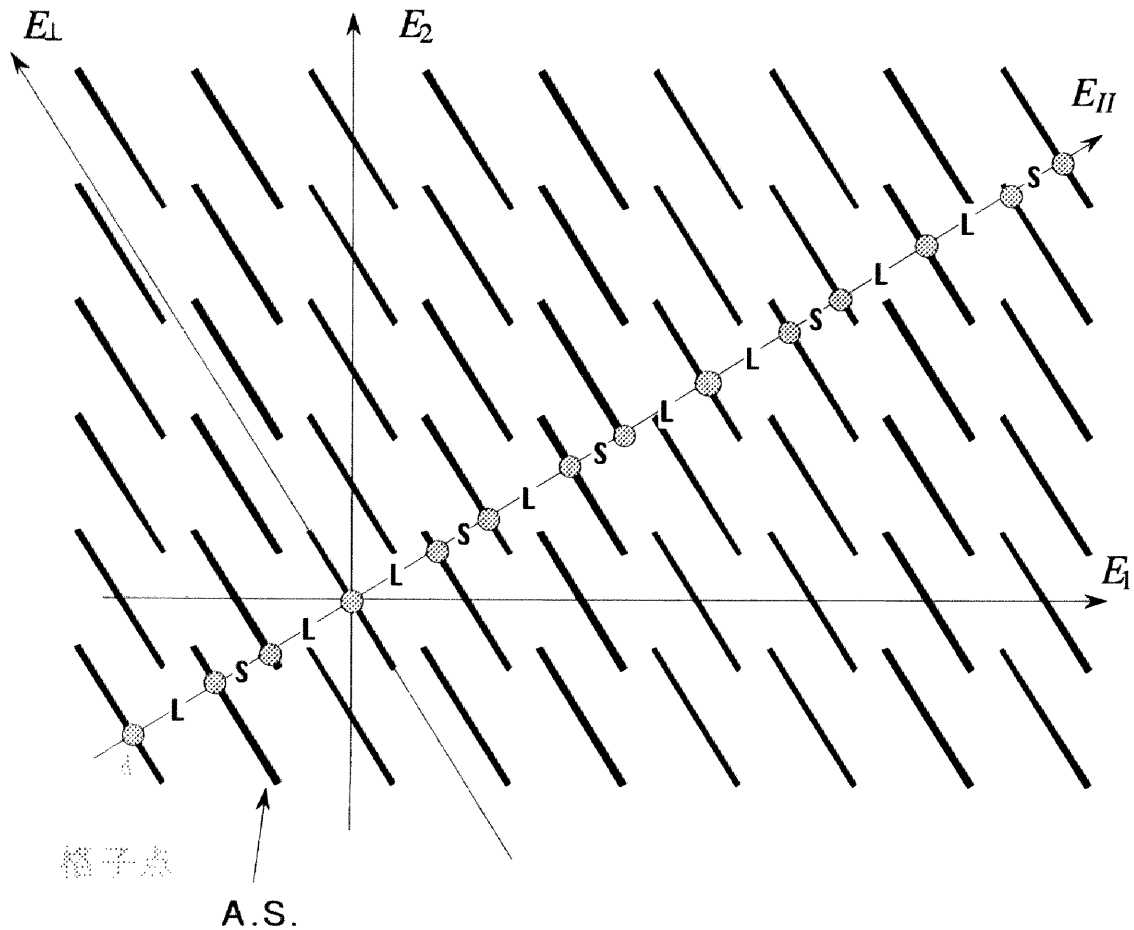


図 2.15 高次元切断法の模式図. A.S.と物理空間 $E_{II}$ が交わる点が格子点になる. 物理空間から $L/2$ 以内の距離にある格子点を拾うため, 高次元射影法において幅 $L$ のウィンドウを用いた場合と同じ構造が得られる.

Atomic Surface (A. S.) あるいは Acceptance Domain (A. D.) と呼ばれる単位構造を配置する. (原子位置を指定するために A. S. は格子点上以外にも配置する.) A. S. により造り出される 2 次元構造の, 1 次元物理空間  $E_{II}$  による切断面が観測される構造である. A. S. により補空間方向への各格子点の伸びを制限していることが, 射影法におけるウィンドウの幅に対応する. 例えば, 全ての A. S. の長さを  $l$  にすれば, 物理空間を中心にした幅  $l$  のウィンドウを用いたことと等価になる. 切断法の最大の特徴は, 各格子点にそれぞれ異なった補空間方向依存性を導入できることにある. 図 2.16 に, 切断される高次

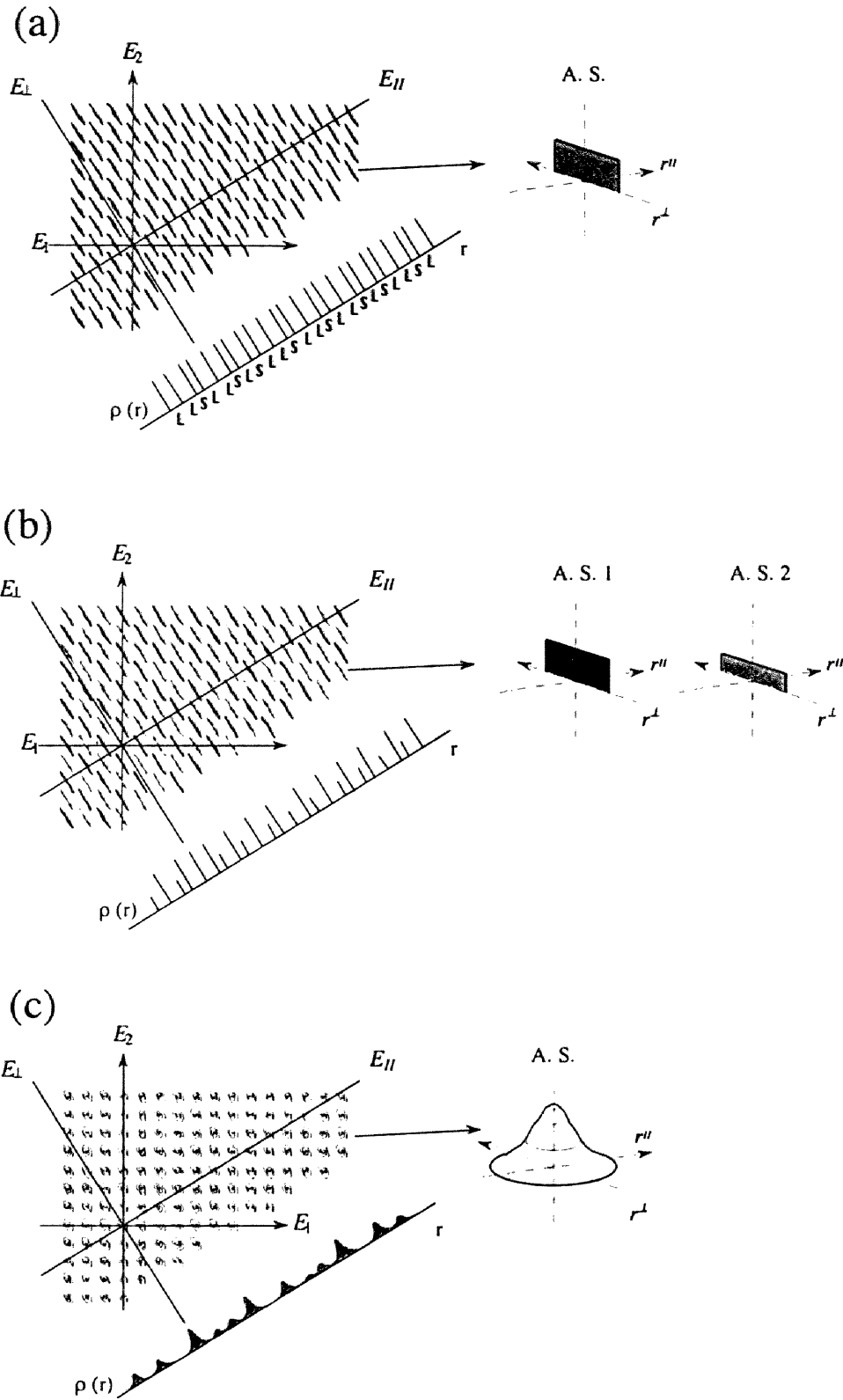


図 2.16 高次元切断法において A. S. を変化させた場合に行える準周期構造

元空間の単位胞内に配置する A. S. を変化させることにより作成した準周期構造を示す. 射影法ではウインドウの幅は一定であり, 切断法で 1 種類の A. S. を用いたことと等価になる. しかし, A. S. は必ずしも 1 種類である必要はなく, 図 2.16 に示したように, 多様性を持ち得る. 高次元の単位胞内にそれぞれの原子種に対応した A. S. を配置すれば, 準格子を原子修飾したモデルが得られる.

### 2.3.3 準結晶の基本ベクトル

本節では, 準格子の基本ベクトルを高次元法で作り出す作業に対して定式化を行う. 2.4 節で行う回折現象の定式化において, 本節で記述する基本ベクトルの概念が必要になる.

まず, 2.3.1 節で述べた 2 次元から 1 次元への高次元法を応用して, フィボナッチ格子を作成する場合を考える. 2 次元空間における正方格子の格子点を表す位置ベクトルは, 1 次元準格子の基本並進ベクトルと平行な単位ベクトル  $\vec{e}_1, \vec{e}_2$  と格子定数  $a$  を用いることにより,

$$\begin{aligned} \vec{r}_n &= n_1 a \vec{e}_1 + n_2 a \vec{e}_2 \\ \vec{r}_n &= \begin{pmatrix} n_1 a \\ n_2 a \end{pmatrix} \quad (\text{成分表示}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

と表される. ここで  $n_1, n_2$  は整数である. このベクトル  $\vec{r}_n$  を, 以後格子ベクトルと呼ぶ. 格子ベクトル  $\vec{r}_n$  と, 1 次元物理空間  $E_{||}$  に新しく作成される格子位置  $p_n''$  (1 次元であるので格子位置はベクトルではなくスカラーで表す) には以下の関係式が成り立つ.

$$p_n'' = M \vec{r}_n \quad (2.17)$$

$$M = (\cos\theta \quad \sin\theta) \quad (2.18)$$

ここで用いた角度は，フィボナッチ格子を作る場合には， $\theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$  である。

2次元空間からの射影あるいは切断法を考えているので，1次元補空間  $E_1$  と呼ばれる直交する空間を定義することができる。この空間は，1次元補空間 A. S. の大きさや，帯の幅を定義するため用いられる。物理空間と同様に，1次元補空間成分も定義でき，以下の式で記述される。

$$p_n^\perp = N \bar{r}_n \quad (2.19)$$

$$N = (-\sin\theta \quad \cos\theta) \quad (2.20)$$

ここで，物理空間および補空間方向の基本ベクトルをそれぞれ， $\bar{e}''$ ， $\bar{e}^\perp$  と定義する。これらを用いると，1次元物理空間と1次元補空間  $E_1$  を座標軸とする2次元空間における格子ベクトルは以下の式で定義できる。

$$\begin{aligned} \bar{p}_n &= p_n'' \bar{e}'' + p_n^\perp \bar{e}^\perp \\ \bar{p}_n &= \begin{pmatrix} p_n'' \\ p_n^\perp \end{pmatrix} \quad (\text{成分表示}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

また， $\bar{p}_n$  は明らかに次式を満たす。

$$\bar{p}_n = R \bar{r}_n \quad (2.22)$$

但し，ここで用いた  $R$  は次式で書くことができる。

$$R = \begin{pmatrix} M \\ N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

ここで、マトリックス  $R$  を注意深く観察すると、このマトリックスは、2次元空間を角度  $-\theta$  だけ回転座標変換することにすぎないことに気付く。このマトリックスは高次元空間の基本ベクトルを、低次元空間の基本並進ベクトルに変換しているので、2次元変換マトリックスと呼ぶことにする。

これまで求めた式を拡張し、2次元および3次元準格子を高次元超立方格子から作成する場合の基本ベクトル変換マトリックスを考える。最初に、2次元準格子であるペンローズ格子を作成する場合について述べる。

2次元の5回対称準格子であるペンローズ格子を記述するためには、正五角形の重心から各頂点に向けて5本の基本並進ベクトルが必要であるかのように考えられる。しかし、このベクトルをそれぞれ  $p_1, p_2, \dots, p_5$  と定義すると、 $\sum_i p_i = \vec{0}$  になり、各ベクトルが独立ではなくなる。従って、ペンローズ格子の基本並進ベクトルは、このうちの任意の4本で十分である。この場合、フィボナッチ格子を作成する際に用いた基本ベクトル変換マトリックス (2.23) に対応するマトリックスは次式で表される。マトリックス前部の  $\sqrt{\frac{2}{5}}$  は、長さの規格化のためにつけられている。

$$R = \sqrt{\frac{2}{5}} \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{5} - 1 & \cos\frac{4\pi}{5} - 1 & \cos\frac{4\pi}{5} - 1 & \cos\frac{2\pi}{5} - 1 \\ \sin\frac{2\pi}{5} & \sin\frac{4\pi}{5} & -\sin\frac{4\pi}{5} & -\sin\frac{2\pi}{5} \\ \cos\frac{4\pi}{5} - 1 & \cos\frac{2\pi}{5} - 1 & \cos\frac{2\pi}{5} - 1 & \cos\frac{4\pi}{5} - 1 \\ \sin\frac{4\pi}{5} & -\sin\frac{2\pi}{5} & \sin\frac{2\pi}{5} & -\sin\frac{4\pi}{5} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

ここで、各行列要素の値と  $\tau$  との関係を導き出すと、

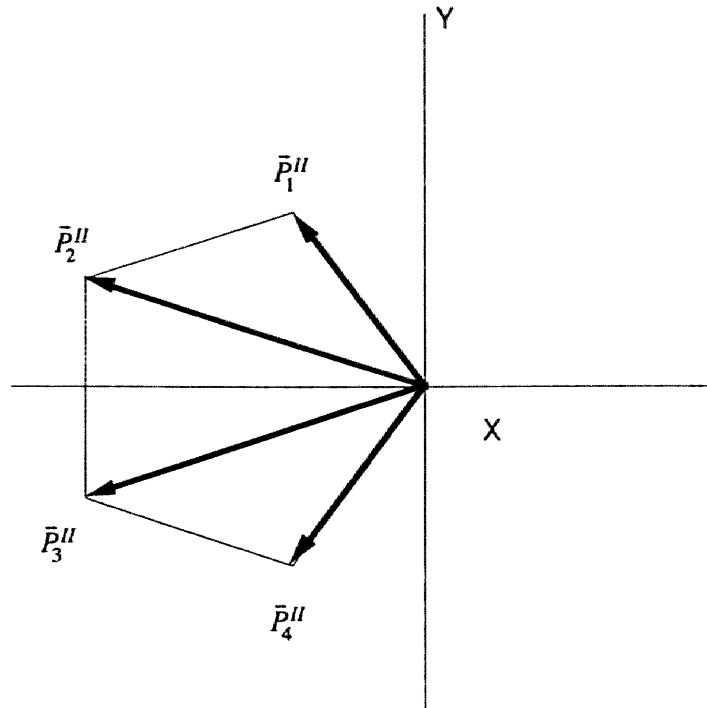


図 2.17 ペンローズ格子の基本並進ベクトル

$$\begin{aligned}
 \cos \frac{2\pi}{5} &= \frac{\tau-1}{2}, & \cos \frac{4\pi}{5} &= -\frac{\tau}{2} \\
 \sin \frac{2\pi}{5} &= \frac{\sqrt{2-\tau}}{2}, & \sin \frac{4\pi}{5} &= \frac{\sqrt{3-\tau}}{2} \\
 \cos \frac{2\pi}{5} : -\cos \frac{4\pi}{5} &= 1 : 2-\tau, & \sin \frac{2\pi}{5} : \sin \frac{4\pi}{5} &= 1 : \tau
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

の関係式を得る．行列要素が黄金無理数  $\tau$  と密接に関係していることがわかる．

この 4 次元変換マトリックス (2.24) に 4 次元超立方格子の格子ベクトルを作用させると，座標変換されて 4 列のベクトルが得られる．4 個の数値のうち上半分が 2 次元物理空間  $E_{II}$  における格子ベクトルとなり，下半分の座標が物理空間に垂直な 2 次元補空間  $E_{\perp}$  における格子ベクトルを表す．より理解を深めるために，マトリックス (2.24) を用いて，4 次元正方格子における 4 本の基本並進ベクトル  $(a_{4D}, 0, 0, 0)$ ， $(0, a_{4D}, 0, 0)$ ， $(0, 0, a_{4D}, 0)$ ， $(0, 0, 0, a_{4D})$  を変換

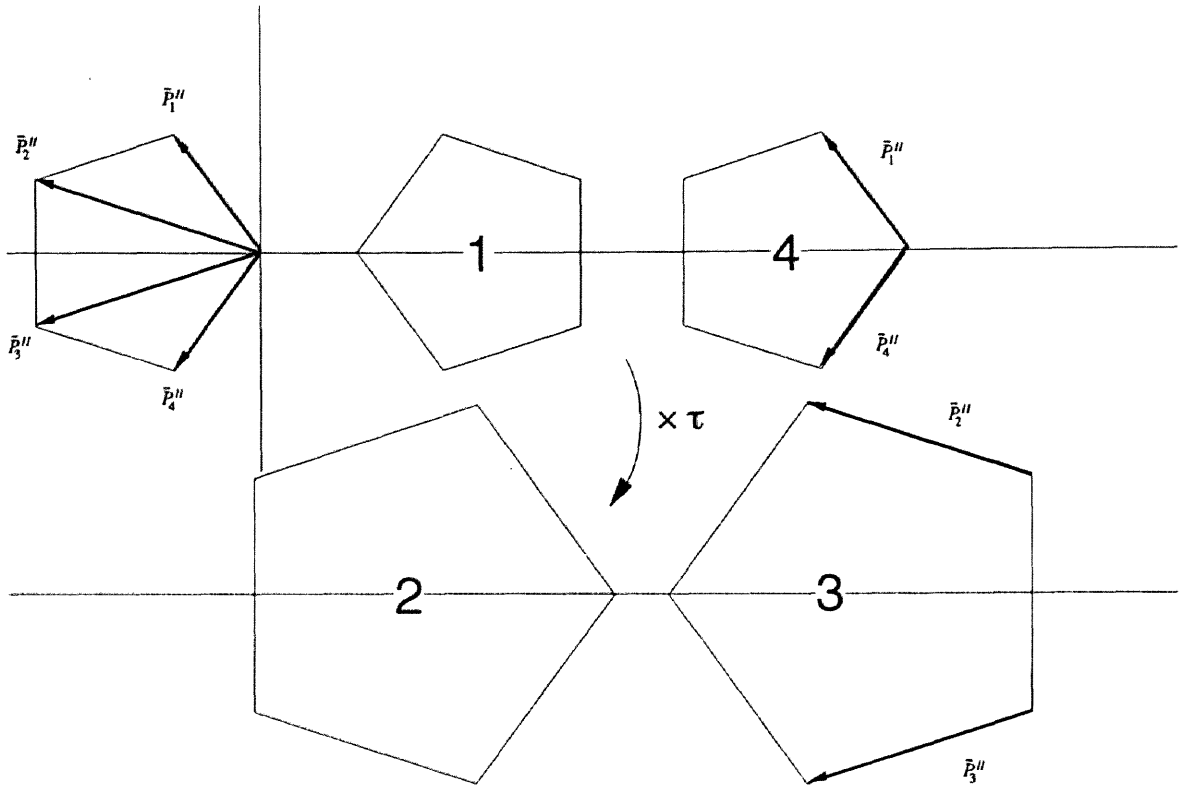


図 2.18 2次元ペンローズ格子を作製する際に高次元法に用いるA.S. 4次元正方格子中の単位胞中の  $(n/5, n/5, n/5, n/5)$  の位置にそれぞれ配置する. 5角形の中に書かれた数字は  $n$  を表す.

し, 2次元準格子即ちペンローズ格子の基本並進ベクトルを作成する. 次式に4本の基本並進ベクトルを示す. また, 図2.17にその位置関係を示す.

$$\begin{aligned}
 \vec{p}_1'' &= a_{4D} \sqrt{\frac{2}{5}} \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{5} - 1 \\ \sin \frac{2\pi}{5} \end{pmatrix}, & \vec{p}_2'' &= a_{4D} \sqrt{\frac{2}{5}} \begin{pmatrix} \cos \frac{4\pi}{5} - 1 \\ \sin \frac{4\pi}{5} \end{pmatrix} \\
 \vec{p}_3'' &= a_{4D} \sqrt{\frac{2}{5}} \begin{pmatrix} \cos \frac{4\pi}{5} - 1 \\ -\sin \frac{4\pi}{5} \end{pmatrix}, & \vec{p}_4'' &= a_{4D} \sqrt{\frac{2}{5}} \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{5} - 1 \\ -\sin \frac{2\pi}{5} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

2次元ペンローズ格子を作成する場合，4次元実空間内において，2次元物理空間  $E_{II}$  平面には幅を持たず，2次元補空間  $E_I$  平面内に，4種類の5角形のA. S. を配置する<sup>[9]</sup>。5角形の各A. S. は4次元超立方格子の単位胞において  $\left(\frac{n}{5}, \frac{n}{5}, \frac{n}{5}, \frac{n}{5}\right)$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) の位置に配置する。各A. S. の形状を基本並進ベクトルと共に図2.18に示す。4次元超立方格子の単位胞の体対角線を5等分する位置に新たな格子点となるA. S. を配置したため，2次元物理空間上では，A. S. が物理空間と交わることに生まれる格子点のうちで最小の格子ベクトルは，(2.26)に示したベクトルを用いると以下のように表すことができる。

$$\vec{p}_{1\text{ NEW}}'' = \frac{1}{5}(\vec{p}_1'' + \vec{p}_2'' + \vec{p}_3'' + \vec{p}_4'') \quad (2.27)$$

高次元法により作成される2次元ペンローズ格子は，2種類の菱形が辺を共有しながら2次元空間を埋めている。従って，これらの菱形の辺の長さは等しく，2次元準格子における準格子定数  $a_R$  と呼ばれる。 $a_R$  は，(2.27)に示したベクトルの長さに等しい。したがって，準格子定数  $a_R$  と4次元超立方格子の格子定数  $a_R$  は，(2.28)式により関係付けられる。

$$|\vec{p}_{1\text{ NEW}}''| = a_R = \sqrt{\frac{2}{5}} a_{4D} \quad (2.28)$$

本節の最後に，3Dペンローズ格子の作成を考える。まず，正二十面体が有する対称性を記述するために，6本の基本並進ベクトルが必要である。従って6次元超立方格子からの射影を用いる。

2次元の回転座標変換により，2次元準格子を作成できたように，6次元座標系を元の座標系に対してある角度だけ回転することにより，新しい6次元座標系を設定する。6次元超格子の各格子点は，新しい座標



系における格子点として表現される。新しい座標系では、格子点を指定する座標軸の中で、3つの直交する座標軸から形成される3次元空間が観測される3次元物理空間  $E_{II}$  となり、残りの3つの座標軸からなる3次元空間が補空間  $E_I$  となる。マトリックス前部の  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  は、この変換によりベクトルの長さが変化しないようにつけられている。

$$R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \cos\theta_1 & \sin\theta_1 & -\sin\theta_1 & -\cos\theta_1 & 0 \\ \sin\theta_2 & 0 & \cos\theta_2 & \cos\theta_2 & 0 & -\sin\theta_2 \\ \cos\theta_3 & \sin\theta_3 & 0 & 0 & \sin\theta_3 & \cos\theta_3 \\ \sin\theta_3 & -\cos\theta_3 & 0 & 0 & -\cos\theta_3 & \sin\theta_3 \\ -\cos\theta_2 & 0 & \sin\theta_2 & \sin\theta_2 & 0 & \cos\theta_2 \\ 0 & \sin\theta_1 & -\cos\theta_1 & \cos\theta_1 & -\sin\theta_1 & 0 \end{pmatrix}$$

(2.29)

ここで、 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$  である。

この6次元変換マトリックスに6次元超立方空間の格子ベクトルを作用させると、座標変換されて6列のベクトルが得られる。6個の数値のうち上半分が3次元物理空間  $E_{II}$  において3次元準格子をはり、下半分の座標が物理空間に垂直な3次元補空間  $E_I$  における準格子をはる。

マトリックス (2.18) を用いて6次元超立方格子の6本の基本並進ベクトル  $(a_{6D}, 0, 0, 0, 0, 0)$ ,  $(0, a_{6D}, 0, 0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, a_{6D}, 0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 0, a_{6D}, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 0, 0, a_{6D}, 0)$ ,  $(0, 0, 0, 0, 0, a_{6D})$  を射影すると3Dペンローズ格子の基本並進ベクトルを得る。次式にこのベクトルを、またその位置関係を図2.19に示す。

$$\begin{aligned}
p_1'' &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \sin\theta_2 \\ \cos\theta_3 \end{pmatrix}, & p_2'' &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos\theta_1 \\ 0 \\ \sin\theta_3 \end{pmatrix}, & p_3'' &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin\theta_1 \\ \cos\theta_2 \\ 0 \end{pmatrix} \\
p_4'' &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sin\theta_1 \\ \cos\theta_2 \\ 0 \end{pmatrix}, & p_5'' &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\cos\theta_1 \\ 0 \\ \sin\theta_3 \end{pmatrix}, & p_6'' &= \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin\theta_2 \\ \cos\theta_3 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

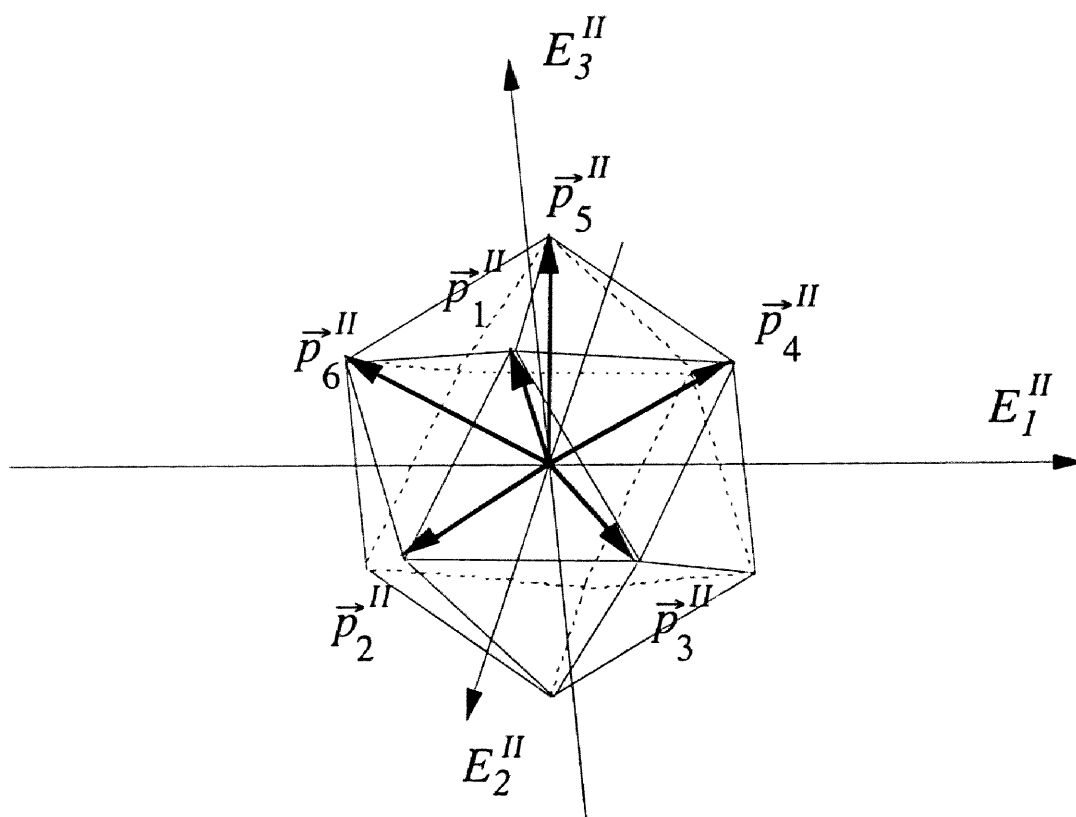


図 2.19 3次元ペンローズ格子の基本並進ベクトル.

## 2.4 準結晶による回折現象

### 2.4.1 フィボナッチ格子による回折現象

本節では，Edagawa<sup>[10]</sup>によってなされた準結晶の回折現象の定式化に基づき，準結晶の回折現象について詳細な説明を行うことにする．より簡単に理解するために，2次元から1次元への射影で説明する．

ペンローズ格子による回折現象は，高次元法を用いて以下のように説明されている．2次元の実空間で一辺の長さが  $a$  の正方格子は，逆格子空間において一辺の長さが  $\frac{2\pi}{a}$  の正方格子となる．また，実空間と逆格子空間の方位は対応するので，フィボナッチ格子ができる物理空間  $E_{\parallel}$  軸に対応する1次元逆格子空間  $G_{\parallel}$  を，2次元逆格子空間上に引くことができる． $E_{\parallel}$  と  $G_{\parallel}$  は，それぞれ観測される実空間と逆空間になる．また， $E_{\parallel}$  および  $G_{\parallel}$  と直交する1次元空間をそれぞれ  $E_{\perp}$  および  $G_{\perp}$  と表現し，直交補空間と呼ぶ．

2次元空間における単位ベクトルを  $\bar{e}_1$ ， $\bar{e}_2$  とする．任意の格子ベクトルと任意の逆格子ベクトルはそれぞれ，

$$\bar{p}_n = a(n_1\bar{e}_1 + n_2\bar{e}_2), \quad \bar{g}_m = \frac{2\pi}{a}(m_1\bar{e}_1 + m_2\bar{e}_2) \quad (2.31)$$

と書ける．同様に，2次元実空間の位置ベクトルと，2次元逆格子空間の波数ベクトルも以下のように定義する．

$$\bar{r} = r_1\bar{e}_1 + r_2\bar{e}_2, \quad \bar{q} = q_1\bar{e}_1 + q_2\bar{e}_2 \quad (2.32)$$

物理空間，および補空間方向の単位ベクトルを用いると，

$$\vec{r} = r'' \vec{e}'' + r^\perp \vec{e}^\perp, \quad \vec{q} = q'' \vec{e}'' + q^\perp \vec{e}^\perp \quad (2.33)$$

のように記述できる。物理空間  $E_{//}$  および補空間  $E_\perp$  方向の基本ベクトル  $\vec{e}''$  と  $\vec{e}^\perp$  と正方格子をはる基本並進ベクトル方向の基本ベクトルには、以下の関係式が成り立つ。

$$\begin{cases} \vec{e}_1 = \cos\theta \vec{e}'' - \sin\theta \vec{e}^\perp \\ \vec{e}_2 = \sin\theta \vec{e}'' + \cos\theta \vec{e}^\perp \end{cases} \quad \left( \theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau} \right) \quad (2.34)$$

(2.34) は (2.23) で示したマトリックスを用いると

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \end{pmatrix} = R^{-1} \begin{pmatrix} \vec{e}'' \\ \vec{e}^\perp \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

である。以上のことを考慮にいれ、 $G_{//}$  空間における逆格子点として回折現象を説明するために、まず第一に2次元正方格子がはられる実空間により、逆格子空間に産み出される構造因子  $S(\vec{q})$  を考える必要がある。一般的に、密度相関関数  $\rho(\vec{r})$  により構造因子  $S(\vec{q})$  は

$$S(\vec{q}) \equiv \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.36)$$

と定義される。2次元正方格子の各点に、図2.15に示す様に、A. S. に対応する構造を重ね合わせた密度関数  $\rho(\vec{r})$  を考えることにより、射影法あるいは切断法の幾何学的な構図が完成する。

(2.36) 式に含まれる密度関数  $\rho(\vec{r})$  は、2つの軸方向に格子定数  $a$  の周期を持っている  $\vec{r}$  の関数である。(2.31) で用いた格子ベクトルを用いると

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{p}_n) \quad (2.37)$$

を満たす。また一般的に、密度相関関数  $\rho(\vec{r})$  は構造因子  $S(\vec{q})$  の逆フーリエ変換により与えられる。

$$\rho(\vec{r}) = \int S(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{q} \quad (2.38)$$

2次元正方格子により産み出される構造因子  $S(\vec{q})$  はデルタ関数の集合として与えられ、(2.31) で与えられる逆格子ベクトルを用いると次式で定義される。

$$S(\vec{q}) = \sum_{m_1, m_2} A_{m_1, m_2} \exp(2\pi i \phi_{m_1, m_2}) \delta(\vec{q} - \vec{g}_m) \quad (2.39)$$

ここで、 $A_{m_1, m_2}$ 、 $\phi_{m_1, m_2}$  は  $\vec{q} = \vec{g}_m$  における  $\rho(\vec{r})$  のフーリエ成分の強度と位相である。これを、(2.38) 式に代入することにより、

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m_1, m_2} A_{m_1, m_2} \exp(2\pi i \phi_{m_1, m_2}) \exp\left(-\frac{2\pi i}{a} (m_1 \vec{e}_1 + m_2 \vec{e}_2) \cdot \vec{r}\right) \quad (2.40)$$

を得ることができる。この形式が2次元周期密度関数の一般形として定義できる。これを(2.34)を用いて基底変換すると、(2.39)式は次式で表される。

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m_1, m_2} A_{m_1, m_2} \exp(2\pi i \phi_{m_1, m_2}) \exp\left(-\frac{2\pi i}{a} (t_1 \vec{e}'' + t_2 \vec{e}^\perp) \cdot \vec{r}\right) \quad (2.41)$$

但し、

$$t_1 = (m_1 \cos \theta + m_2 \sin \theta), \quad t_2 = (-m_1 \sin \theta + m_2 \cos \theta)$$

(2.41) 式で表せる密度関数  $\rho(\bar{r})$  を，1次元物理空間上の関数にするために，(2.33) を用いて次式で再定義する．

$$\begin{aligned}\rho(\bar{r}) &= \rho'(r'', r^\perp) \\ &= \sum_{m_1, m_2} A_{m_1, m_2} \exp(2\pi i \phi_{m_1, m_2}) \exp\left(-\frac{2\pi i}{a}(t_1 r'' + t_2 r^\perp)\right)\end{aligned}\quad (2.42)$$

$\rho'(r'', r^\perp)$  は， $\bar{e}''$ ， $\bar{e}^\perp$  を基底とする座標系における座標  $(r'', r^\perp)$  の関数である．1次元物理空間  $G''$  上の任意の位置における密度関数は， $r^\perp = 0$  に対応するので，

$$\rho'(r'', 0) = \sum_{m_1, m_2} A_{m_1, m_2} \exp(2\pi i \phi_{m_1, m_2}) \exp\left(-\frac{2\pi i}{a} t_1 r''\right)\quad (2.43)$$

とおくことができる．すなわち， $\bar{r}$  を物理空間  $E''$  内で走査させると， $t_1$  成分だけが現れる． $m_1$  および  $m_2$  は整数であるので，長さの比が  $\tau:1$  である  $\cos\theta$  と  $\sin\theta$  の大きさの格子間距離が並んでいることが読み取れる．また，その出現の規則は，2次元周期構造における位相  $\phi_{m_1, m_2}$  に支配されている．ここまでは，実空間上における密度関数の一般的な取り扱いである．

次に，回折現象について考察する．2次元逆空間に含まれる1次元物理空間  $G''$  上に現れる構造因子は，1個のスカラー変数  $q''$  の関数  $S''(q'')$  として表され，(2.36) 式より

$$\begin{aligned}S''(q'') &= S(q'' \bar{e}'') = \int \rho'(r'', 0) \exp(i q'' r'') dr'' \\ &= \int \left\{ \int \rho'(r'', r^\perp) \delta(r^\perp) dr^\perp \right\} \exp(i q'' r'') dr''\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \iint \rho'(r'', r^\perp) \left\{ \int \exp(i q^\perp r^\perp) dq^\perp \right\} \exp(i q'' r'') dr'' dr^\perp \\
&= \int \left\{ \iint \rho'(r'', r^\perp) \exp[i(q'' r'' + q^\perp r^\perp)] dr'' dr^\perp \right\} dq^\perp \\
&= \int S'(q'', q^\perp) dq^\perp \tag{2.45}
\end{aligned}$$

が得られる。(2.41) から (2.45) への変換を眺めることにより、関数  $S'(q'', q^\perp)$  は、密度相関関数  $\rho(\vec{r}) = \rho'(r'', r^\perp)$  のフーリエ変換により与えられることがわかる。従って、逆空間において1次元物理空間  $G_{||}$  上に観察される構造因子の1次元断面関数は、実空間における密度相関関数  $\rho(\vec{r})$  のフーリエ変換関数  $S'(q'', q^\perp)$  を、補空間  $G_\perp$  方向に積分した形で与えられる。

$\rho(\vec{r})$  は  $\vec{e}_1$  方向および  $\vec{e}_2$  方向に、基本周期  $a$  の周期関数であるので、そのフーリエ変換として与えられる  $S'(q'', q^\perp)$  は、逆格子基本ベクトル  $\frac{2\pi}{a}\vec{e}_1$  ,  $\frac{2\pi}{a}\vec{e}_2$  で表される逆格子点にのみ  $\delta$  関数的な値を持つ。 $S'(q'', q^\perp)$  をはる逆格子ベクトルの方向と、物理空間  $G_{||}$  および補空間  $G_\perp$  方向は、傾きが  $\frac{1}{\tau}$  であることに起因して、(2.45) の積分経路となる直線上 (一つの逆格子点を通り補空間  $G_\perp$  方向に平行な直線上) には、もはやその逆格子点以外に、値を持つ点は存在しない。従って、(2.45) で与えられる積分は、一つの  $\delta$  関数的なスポットの積分になる。

ここで、逆格子ベクトルも基底変換を行うと、

$$\begin{aligned}
\vec{g}_m &= \frac{2m_1\pi}{a}\vec{e}_1 + \frac{2m_2\pi}{a}\vec{e}_2 \\
&= \frac{2m_1\pi}{a}(\cos\theta\vec{e}'' - \sin\theta\vec{e}^\perp) + \frac{2m_2\pi}{a}(\sin\theta\vec{e}'' + \cos\theta\vec{e}^\perp) \\
&= \frac{2\pi}{a}\{(m_1\cos\theta + m_2\sin\theta)\vec{e}'' + (-m_1\sin\theta + m_2\cos\theta)\vec{e}^\perp\} \\
&= \{g_m''\vec{e}'' + g_m^\perp\vec{e}^\perp\}
\end{aligned}$$

$$= \{ \bar{g}_m'' + \bar{g}_m^\perp \} \quad (2.46)$$

と表すことができる。関数  $S'(q'', q^\perp)$  は、(2.44) および (2.45) より、

$$S'(q'', q^\perp) = \iint \rho'(r'', r^\perp) \exp[i(q'' r'' + q^\perp r^\perp)] dr'' dr^\perp \quad (2.47)$$

と書き換えることができる。従って、前述したとおり、物理空間  $G_{//}$  上に任意の位置  $q''$  を与えたとき、2次元逆空間でその点を通り補空間に平行な直線上には、一つの逆格子点  $\bar{g}_m = \{ g_m'' \bar{e}'' + g_m^\perp \bar{e}^\perp \}$  が存在するだけであるため、物理空間  $G_{//}$  上に現れる構造因子は、(2.45) より

$$S''(q'') = S''(g_m'') = \int S'(g_m'', q^\perp) dq^\perp = S'(g_m'', g_m^\perp) \quad (2.48)$$

(2.48) に (2.47) を代入すると

$$S''(q'') = S'(g_m'', g_m^\perp) = \iint \rho'(r'', r^\perp) \exp[i(g_m'' r'' + g_m^\perp r^\perp)] dr'' dr^\perp \quad (2.49)$$

になる。これが、1次元準周期構造において回折強度を与える一般的な構造因子である。

実空間で、それぞれの格子点上にある A. S. の形状関数を  $W(\bar{r})$  とおく。フィボナッチ格子を得るためには、 $W(\bar{r})$  は A. S. 上で値を持ち、それ以外では 0 になる関数とすればよい (図 2.20)。このとき、1次元逆格子物理空間上の各逆格子点における構造因子は、A. S. の長さを  $L$  とすると、(2.49) より

$$S''(q'') = S'(g_m'', g_m^\perp) = \iint_{\text{Unit Cell}} W(r_1) \exp[i(g_m'' r'' + g_m^\perp r^\perp)] dr'' dr^\perp$$



$$\begin{aligned}
&= \iint W(r^\perp) \exp\left(i \left(\frac{2\pi}{a} (m_1 r'' + m_2 r^\perp)\right)\right) dr'' dr^\perp \\
&= \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp\left(2\pi i \frac{m_2}{a} r^\perp\right) dr^\perp \\
&= \frac{L \sin\left(\pi \frac{m_2}{a} L\right)}{\pi \frac{m_2}{a} L}
\end{aligned} \tag{2.50}$$

になる。

これを視覚的に理解するために、この構造因子と  $G_\perp$  成分の関係を図 2.21 に示す。2次元の実空間にはられた正方格子の格子点は、A. S. により、補空間方向に伸びた形をとる。その結果、2次元逆空間にはら

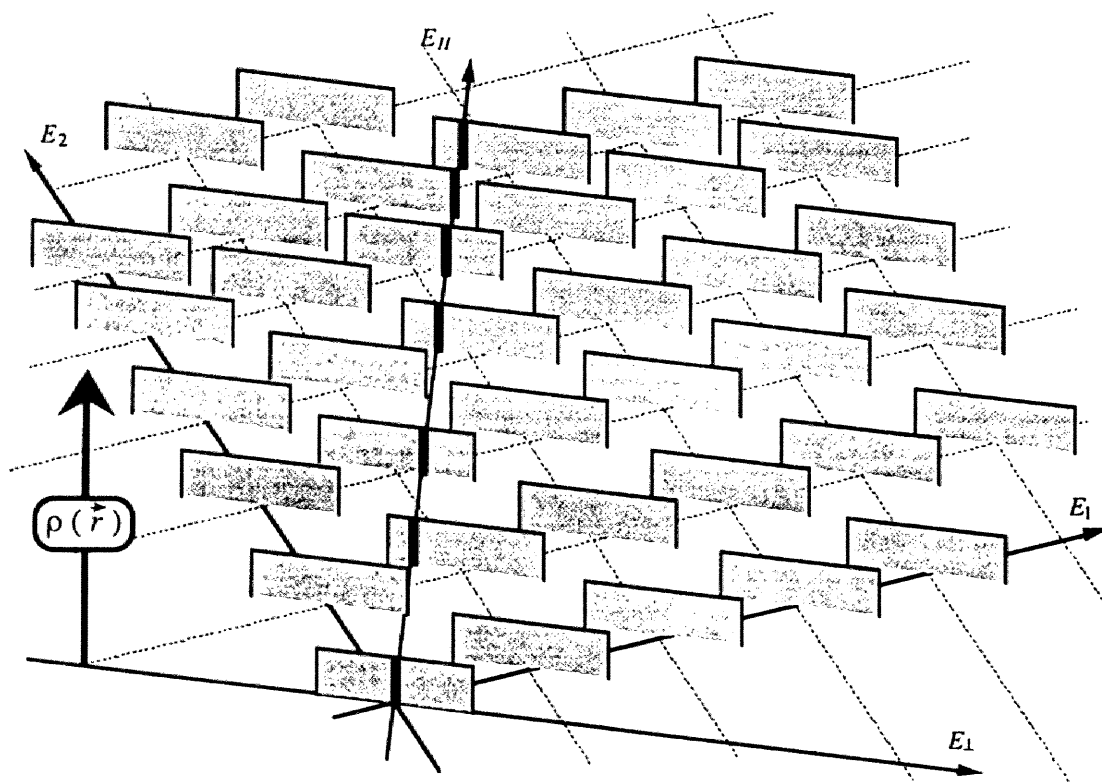


図 2.20 2次元空間における A. S. と物理空間の位置関係

れた正方格子における全ての逆格子点は，補空間方向に広がりを持つことになる．2次元逆格子点は，実空間で制限されていない物理空間方向に対してはなんら影響を受けないが，制限された補空間方向には (2.50) 式 (図 2.2 1) で与えられるような幅を持つ．その結果，2次元逆空間における1次元物理空間  $G_{||}$  上で観測される回折点は，広がり全く示さず，補空間成分が大きい回折点の強度は弱く，逆に補空間成分が小さい回折点の強度は強くなる．結果的に，それぞれ強度の異なった  $\delta$  関数的なピークが生まれる．

理論的には，すべての2次元逆格子点がこの  $G_{||}$  軸上の回折点として寄与することにより，物理空間  $G_{||}$  上のすべての位置において有限な回折強度を有するはずである．しかし，寄与する2次元正方逆格子点物理空間から離れるに従い，構造因子は急激に値を失い，その寄与は極めて弱くなる．その結果， $\delta$  関数的な強度の強い回折線は離散的な波数を有することになる．図 2.2 2 を見れば一目瞭然であるが， $G_{||}$  軸上の隣

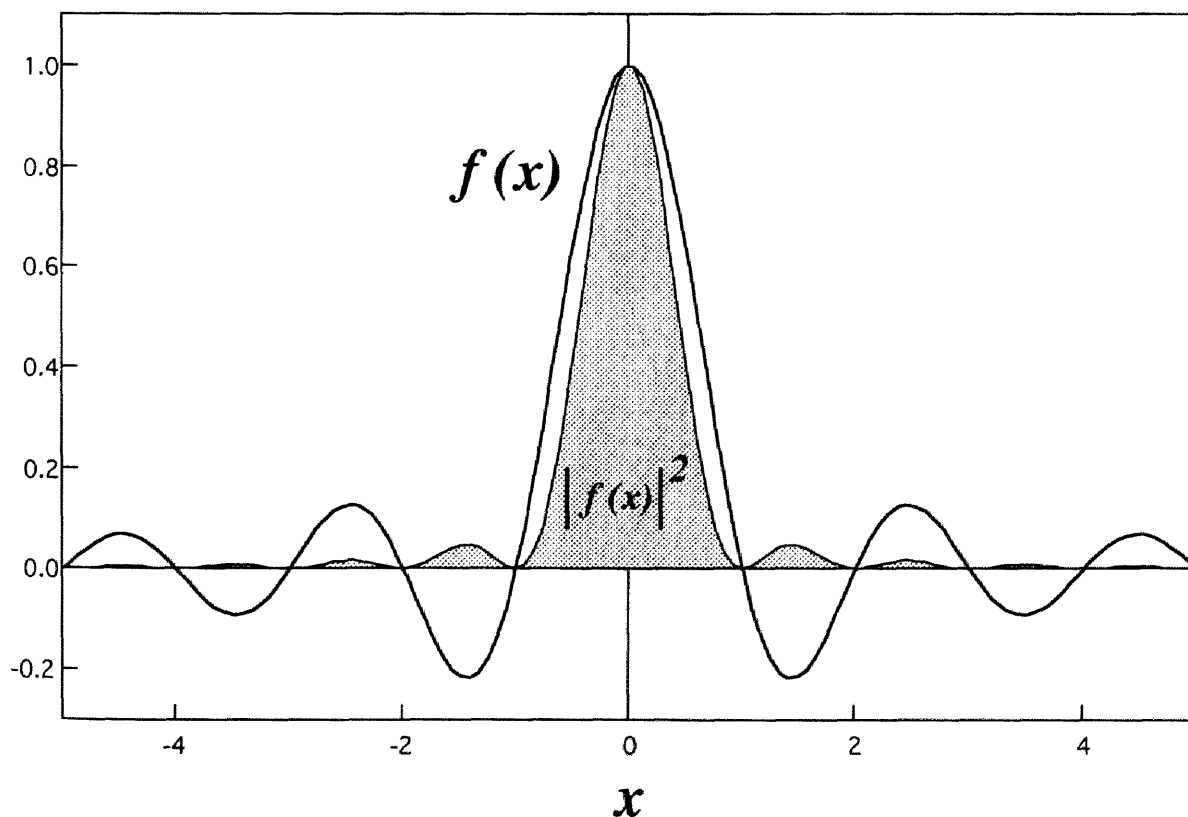


図 2.2 1 (2.50) に現れる関数  $f(x) = \sin(\pi x)/(\pi x)$ .

り合う逆格子点は必ず異なる  $G_{\perp}$  成分を持つ。

別の見方をすれば、高次元法で作られる準格子と、その逆格子は同じ構造（フィボナッチ数列）になることを指摘する必要がある。 $G_{\parallel}$  空間における逆格子点は、2次元正方逆格子の  $G_{\parallel}$  空間上への射影点あるいは2次元構造の切断面であると見るすことができるからである。この場合、回折装置の分解能が、射影ウインドウの幅もしくは  $A \cdot S$  の長さを担当し、どの程度小さい強度の回折線を拾えるかに依存することになる。

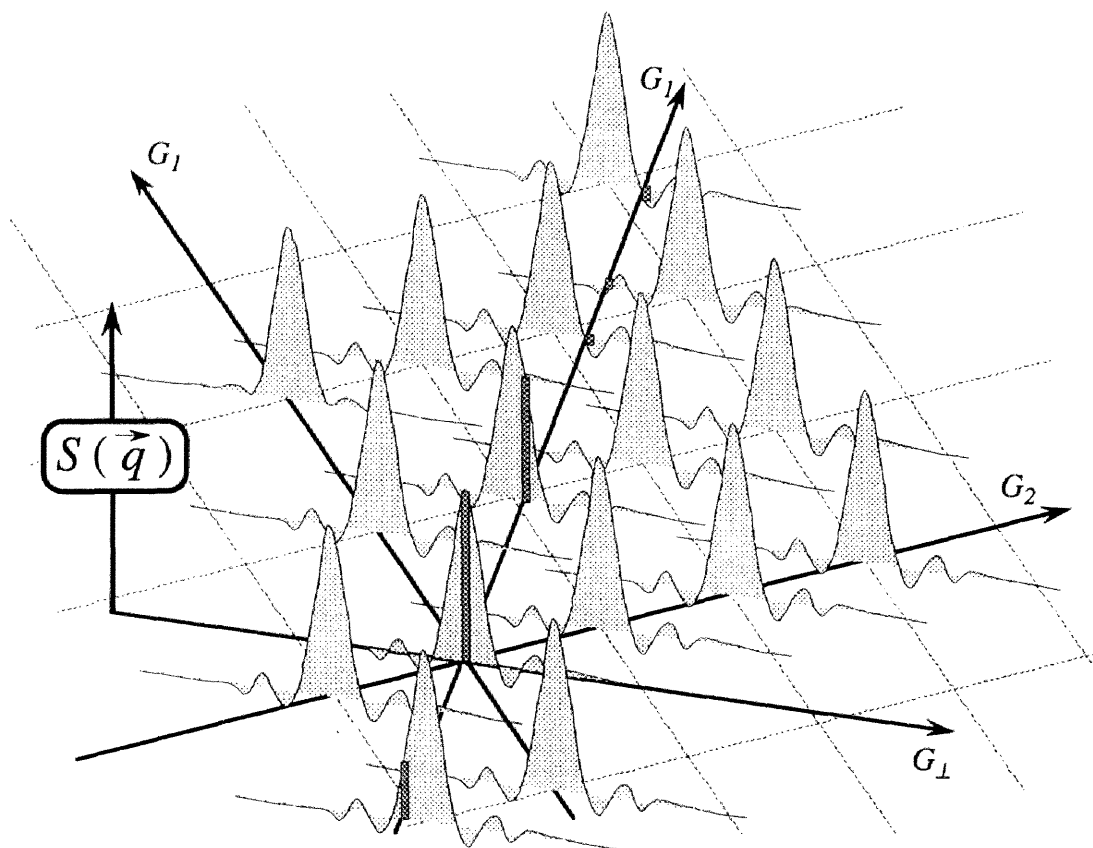


図 2.2 2 準周期構造が産み出す構造因子.

## 2.4.2 2次元および3次元準格子による回折現象

本節では，2次元および3次元準格子による回折現象について述べる．高次元法により作成される基本並進ベクトルは，2.1.3節においてすでに説明した．本節の目的は，A. S. により修飾された高次元格子のフーリエ変換により，逆格子空間における2次元および3次元物理空間  $G_{II}$  に作成される回折点を明らかにすることである．

2次元あるいは3次元準格子を作成する場合，高次元逆空間において超平面となる物理空間に現れる構造因子は (2.36) より以下の式で定義される．

$$S(\bar{q}''') = \int \rho(\bar{r}) \exp(i\bar{q}''' \cdot \bar{r}) d\bar{r} \quad (2.51)$$

また，(2.35) 式に対応する，密度関数は，

$$\rho(\bar{r}) = \rho'(\bar{r}'', \bar{r}^\perp) \quad (2.52)$$

と表される．構造を実際に観測するのは， $\bar{r}^\perp = \bar{0}$  で表される物理空間  $E_{II}$  上であるので，密度関数 (2.51) 式は (2.45) 式の手順にしたがい，以下の式に書き換えることが可能になる．

$$\begin{aligned} S(\bar{q}''') &= \int \rho'(\bar{r}'', \bar{0}) \exp(i\bar{q}''' \cdot \bar{r}'') d\bar{r}'' \\ &= \int \left\{ \iint \rho'(\bar{r}'', \bar{r}^\perp) \exp\left[i(\bar{q}''' \cdot \bar{r}'' + \bar{q}^\perp \cdot \bar{r}^\perp)\right] d\bar{r}'' d\bar{r}^\perp \right\} d\bar{q}^\perp \\ &= \int S'(\bar{r}'', \bar{r}^\perp) d\bar{q}^\perp \end{aligned} \quad (2.53)$$

(2.53) より，関数  $S'(\bar{q}'', \bar{q}^\perp)$  は，密度相関関数  $\rho(\bar{r}) = \rho'(\bar{r}'', \bar{r}^\perp)$  のフーリエ変換である．

(2.53) 式の意味を 3 次元準結晶で説明する. 物理空間  $G_{\parallel}$  上で任意の波数ベクトル  $\bar{q}^{\parallel}$  を位置ベクトルとして有している点 A を考えると, 点 A に現れる構造因子は, 6 次元空間において A を通り, 物理空間  $G_{\parallel}$  に垂直で, かつ補空間  $G_{\perp}$  方向には無限に広がる超平面内で,  $S'(\bar{q}^{\parallel}, \bar{q}^{\perp})$  を積分することにより得られる. しかも,  $S'(\bar{q}^{\parallel}, \bar{q}^{\perp})$  は  $\delta$  関数的なピークの集合であり, かつ, その周期方向は物理空間および補空間に対して無理数の傾きを有しているので,  $\bar{q}^{\parallel}$  を一定にした積分経路となる 3 次元平面上には唯一つの逆格子点のみが含まれるに過ぎない. 結果的に, (2.53) はその 3 次元平面上に存在する唯一の逆格子点を表す 6 次元逆格子ベクトルの物理空間方向ベクトル成分  $\bar{g}_m^{\parallel}$  を用いて, 次式で置き換えることができる.

$$S(\bar{g}_m^{\parallel}) = \delta(\bar{q} - \bar{g}_m) S'(\bar{q}^{\parallel}, \bar{q}^{\perp}) = S'(\bar{g}_m^{\parallel}, \bar{g}_m^{\perp}) \quad (2.54)$$

次に, 実際に A. S. を考えた場合について説明する. 2 次元準格子であるペンローズ格子を作成する A. S. についてはすでに基本ベクトル作成の時に説明を行った. 3 D ペンローズ格子を作成する場合の A. S. は, 6 次元実空間にはられた超立方格子の各格子点に, 図 2.9 に示した黄金菱形から構成される菱形 30 面体を, 補空間方向の断面として有する超立体である. ちなみに, 準格子および準結晶の構造を作成する場合には, 2 次元あるいは 3 次元のどちらであっても, A. S. の物理空間による断面は, 準格子の場合には単なる格子点になり, 準結晶を記述する場合は原子になる.

これらの A. S. により修飾された超立方格子により記述される密度関数を (2.53) に従いフーリエ変換と積分を行えばよい. A. S. を  $W(\bar{r}^{\perp})$  とおくことにより, (2.50) 式と同様な展開を行うと (2.55) により記述される.

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}^{\parallel}) &= S'(\vec{g}_m^{\parallel}, \vec{g}_m^{\perp}) = \iint W(\vec{r}^{\perp}) \exp\left(i\left[\vec{g}_m^{\parallel} \vec{r}^{\parallel} + \vec{g}_m^{\perp} \vec{r}^{\perp}\right]\right) d\vec{r}^{\parallel} d\vec{r}^{\perp} \\
&= \int W(\vec{r}^{\perp}) \exp\left(i\vec{g}_m^{\perp} \vec{r}^{\perp}\right) d\vec{r}^{\perp}
\end{aligned} \tag{2.55}$$

4次元空間のA. S. の2次元断面関数である  $W(\vec{r}^{\perp})$  が直径  $L$  の円内では値を持ち、それ以外では値を持たない関数とすると、(2.55) は(2.56) で書き換えられる。

$$S(\vec{q}^{\parallel})_{2D} = S(\vec{g}_m^{\parallel})_{2D} = \int_{r=0}^{\frac{L}{2}} \pi r \exp\left(i|\vec{g}_m^{\perp}|r\right) dr = \frac{\pi L^2}{4} \frac{\sin\left(\frac{|\vec{g}_m^{\perp}|L}{2}\right)}{\left(\frac{|\vec{g}_m^{\perp}|L}{2}\right)} \tag{2.56}$$

図2.23にこの関数を、物理空間に垂直な2次元平面における位置ベクトルの関数として示す。また、同様に、6次元空間のA. S. の3次元断面関数である  $W(\vec{r}^{\perp})$  が直径  $L$  の球内では値を持ち、それ以外では値を持たない関数とすると次式が得られる。

$$S(\vec{q}^{\parallel})_{3D} = S(\vec{g}_m^{\parallel})_{3D} = \int_{r=0}^{\frac{L}{2}} 4\pi r^2 \exp\left(i|\vec{g}_m^{\perp}|r\right) dr = \frac{\pi L^3}{6} \frac{\sin\left(\frac{|\vec{g}_m^{\perp}|L}{2}\right)}{\left(\frac{|\vec{g}_m^{\perp}|L}{2}\right)} \tag{2.57}$$

いずれにせよ、重要なことは、観測される構造因子に現れる  $\delta$  関数的なピークの位置および強度は、高次元逆空間における逆格子点の物理空間成分と補空間成分にそれぞれ依存していることである。ピーク強度は、 $|\vec{g}_m^{\perp}|$  が大きくなると共に急激に減衰することが(2.50)、(2.56) および(2.57) からわかる。そのため、強度が著しく高いピークは、物理空間に近い高次元逆格子点により形成される。物理空間から離れた点

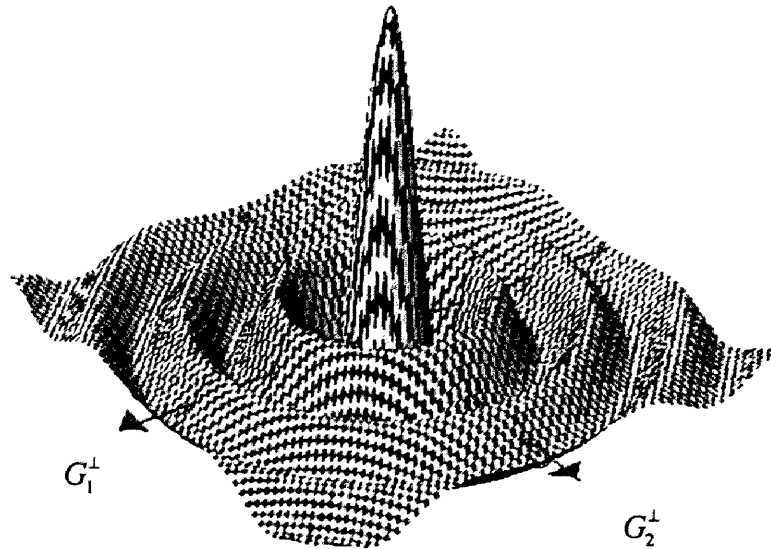


図 2. 23 4次元逆空間上の各逆格子点に位置する干渉関数 (2.56). 2次元補空間方向には図に示す幅を有しているが, 2次元物理空間方向には幅を持っていない.

は回折強度に影響を与えないため, 回折ピークはとびとびに現れることになる. また, その位置は, 高次元逆格子点の物理空間ベクトル成分により決定されている.

以上の議論から, 高次元物理空間に生成する逆格子点の位置ベクトルが重要であることがわかったが, 実際にはどのように計算されるかを考えてみる. 本論文中で取り扱う準結晶相は, すべて3次元準結晶であるので, 3Dペンローズによる回折現象と指数付けを説明することにする.

6次元空間における直交基底となる単位ベクトルを,  $\bar{e}_i (i=1,2,\dots,6)$  と定義する. 6次元空間にはられた超立方格子の格子定数を  $a_{6D}$  とおくことにする. 6次元逆格子空間には, 実空間にはられた超立方格子により, 超立方逆格子が作成される. 任意の格子点および逆格子点を指定するベクトル  $\bar{p}_n$ ,  $\bar{g}_n$  は,

$$\bar{p}_n = a_{6D} \sum_{i=1}^6 n_i \bar{e}_i, \quad \bar{g}_m = \frac{2\pi}{a_{6D}} \sum_{i=1}^6 m_i \bar{e}_i \quad (2.58)$$

と置くことができる。同様に、6次元実空間と波数空間における任意の位置ベクトルは次式を用いて表すことにする。

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^6 r_i \bar{e}_i, \quad \bar{q} = \sum_{i=1}^6 q_i \bar{e}_i \quad (2.59)$$

ここで、物理空間および補空間方向に基底変換を行うが、その変換マトリックスは、(2.29) でマトリックス  $R$  として表される。マトリックス  $R$  を用いて、以下の変換を行う。

$$\begin{pmatrix} \bar{e}_1 \\ \bar{e}_2 \\ \bar{e}_3 \\ \bar{e}_4 \\ \bar{e}_5 \\ \bar{e}_6 \end{pmatrix} = {}'R \begin{pmatrix} \bar{e}_1'' \\ \bar{e}_2'' \\ \bar{e}_3'' \\ \bar{e}_1^\perp \\ \bar{e}_2^\perp \\ \bar{e}_3^\perp \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

但し、

$${}'R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sin\theta_2 \cos\theta_3 & \sin\theta_3 & -\cos\theta_2 & 0 & 0 \\ \cos\theta_1 & 0 & \sin\theta_3 & -\cos\theta_3 & 0 & \sin\theta_1 \\ \sin\theta_1 & \cos\theta_2 & 0 & 0 & \sin\theta_2 & -\cos\theta_1 \\ -\sin\theta_1 & \cos\theta_2 & 0 & 0 & \sin\theta_2 & \cos\theta_1 \\ -\cos\theta_1 & 0 & \sin\theta_3 & -\cos\theta_3 & 0 & -\sin\theta_1 \\ 0 & -\sin\theta_2 \cos\theta_3 & \sin\theta_3 & \cos\theta_2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

である。

また、 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$  であるので、



$$= \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & \tau & 1 & -\tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & -\tau & 0 & 1 \\ 1 & \tau & 0 & 0 & 1 & -\tau \\ 1 & \tau & 0 & 0 & 1 & \tau \\ -\tau & 0 & 1 & -\tau & 0 & -1 \\ 0 & -1 & \tau & 1 & \tau & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{1}{2\tau+4}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & \tau & 1 & -\tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & -\tau & 0 & 1 \\ 1 & \tau & 0 & 0 & 1 & -\tau \\ 1 & \tau & 0 & 0 & 1 & \tau \\ -\tau & 0 & 1 & -\tau & 0 & -1 \\ 0 & -1 & \tau & 1 & \tau & 0 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

その結果，(2.52) で与えられた逆格子ベクトルは，

$$\begin{aligned} \vec{g}_m &= \frac{2\pi}{a_{6D}} (m_1 \ m_2 \ m_3 \ m_4 \ m_5 \ m_6) \begin{pmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vec{e}_3 \\ \vec{e}_4 \\ \vec{e}_5 \\ \vec{e}_6 \end{pmatrix} \\ &= \frac{2\pi}{a_{6D}} (m_1 \ m_2 \ m_3 \ m_4 \ m_5 \ m_6) \left\{ {}^R \begin{pmatrix} \vec{e}_1'' \\ \vec{e}_2'' \\ \vec{e}_3'' \\ \vec{e}_1^\perp \\ \vec{e}_2^\perp \\ \vec{e}_3^\perp \end{pmatrix} \right\} \end{aligned} \quad (2.62)$$

と表すことができる．ここから，6次元超立方格子をはる逆格子基本ベクトルを変換したベクトルを考えると， $(m_1 \ m_2 \ m_3 \ m_4 \ m_5 \ m_6)$ の部分にそれぞれ  $(1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$ ， $(0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$ ，……， $(0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)$  を代入すればよいので，

$$\begin{aligned}
\bar{g}_{100000} &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\sin\theta_2 \bar{e}_2'' + \cos\theta_3 \bar{e}_3'' + \sin\theta_3 \bar{e}_1^\perp + \cos\theta_2 \bar{e}_2^\perp) \\
\bar{g}_{010000} &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\cos\theta_1 \bar{e}_1'' + \sin\theta_3 \bar{e}_3'' - \cos\theta_3 \bar{e}_1^\perp + \sin\theta_1 \bar{e}_3^\perp) \\
\bar{g}_{001000} &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\sin\theta_1 \bar{e}_1'' + \cos\theta_2 \bar{e}_2'' + \sin\theta_2 \bar{e}_2^\perp - \cos\theta_1 \bar{e}_3^\perp) \\
\bar{g}_{000100} &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\sin\theta_1 \bar{e}_1'' + \cos\theta_2 \bar{e}_2'' + \sin\theta_2 \bar{e}_2^\perp + \cos\theta_1 \bar{e}_3^\perp) \\
\bar{g}_{000010} &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\cos\theta_1 \bar{e}_1'' + \sin\theta_3 \bar{e}_3'' - \cos\theta_3 \bar{e}_1^\perp - \sin\theta_1 \bar{e}_3^\perp) \\
\bar{g}_{000001} &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\sin\theta_2 \bar{e}_2'' + \cos\theta_3 \bar{e}_3'' + \sin\theta_3 \bar{e}_1^\perp + \cos\theta_2 \bar{e}_2^\perp)
\end{aligned} \tag{2.63}$$

これを、物理空間および補空間方向に分解し、成分表示をすると、

$$\begin{aligned}
\bar{g}_{100000}'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (0 \quad \sin\theta_2 \quad \cos\theta_3), \quad \bar{g}_{100000}^\perp = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\sin\theta_3 \quad \cos\theta_2 \quad 0) \\
\bar{g}_{010000}'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\cos\theta_1 \quad 0 \quad \sin\theta_3), \quad \bar{g}_{010000}^\perp = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\cos\theta_3 \quad 0 \quad \sin\theta_1) \\
\bar{g}_{001000}'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\sin\theta_1 \quad \cos\theta_2 \quad 0), \quad \bar{g}_{001000}^\perp = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (0 \quad \sin\theta_2 \quad -\cos\theta_1) \\
\bar{g}_{000100}'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\sin\theta_1 \quad \cos\theta_2 \quad 0), \quad \bar{g}_{000100}^\perp = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (0 \quad \sin\theta_2 \quad \cos\theta_1) \\
\bar{g}_{000010}'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\cos\theta_1 \quad 0 \quad \sin\theta_3), \quad \bar{g}_{000010}^\perp = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (-\cos\theta_3 \quad 0 \quad -\sin\theta_1) \\
\bar{g}_{000001}'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (0 \quad -\sin\theta_2 \quad \cos\theta_3), \quad \bar{g}_{000001}^\perp = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} (\sin\theta_3 \quad \cos\theta_2 \quad 0)
\end{aligned} \tag{2.64}$$

図 2.19 には物理空間方向のベクトルを図示したので、図 2.24 に補空間方向のベクトルの位置関係を示す。実際に観測される  $\delta$  関数的な回折スポットの有する波数は、(2.64) に示した 12 本のベクトルのうちの、物理空間上の 6 つのベクトルの整数係数線形結合により与えられる。また、その整数係数が準結晶の回折線の指数となる。この指数付けの方法は、Elser<sup>[6]</sup>により、高次元射影法を用いて説明された。

ここで6次元逆格子ベクトルの物理空間成分および補空間成分を以下の式で表す.  $(m_1 \ m_2 \ m_3 \ m_4 \ m_5 \ m_6)$  は6次元逆格子点の指数を表す.

$$\begin{aligned} \vec{g}_n^{\parallel} &= m_1 \vec{g}_{100000}^{\parallel} + m_2 \vec{g}_{010000}^{\parallel} + m_3 \vec{g}_{001000}^{\parallel} + m_4 \vec{g}_{000100}^{\parallel} + m_5 \vec{g}_{000010}^{\parallel} + m_6 \vec{g}_{000001}^{\parallel} \\ \vec{g}_n^{\perp} &= m_1 \vec{g}_{100000}^{\perp} + m_2 \vec{g}_{010000}^{\perp} + m_3 \vec{g}_{001000}^{\perp} + m_4 \vec{g}_{000100}^{\perp} + m_5 \vec{g}_{000010}^{\perp} + m_6 \vec{g}_{000001}^{\perp} \end{aligned} \quad (2.65)$$

多くの研究者は, Elser<sup>[6]</sup>により提案されたこの指数付けの方法を採用しており, 現在この指数付けが最も普及している. 本論文中においても準結晶の指数付けにはElserの方法<sup>[6]</sup>を用いることにする.

最後に, 新しく準結晶と考えられる相をX線や電子線回折実験の結果を基に指数付けすることを考える. 電子線回折を用いる場合には, その回転対称性から準結晶であるか否かが判断できる. しかし, ゴニオメー

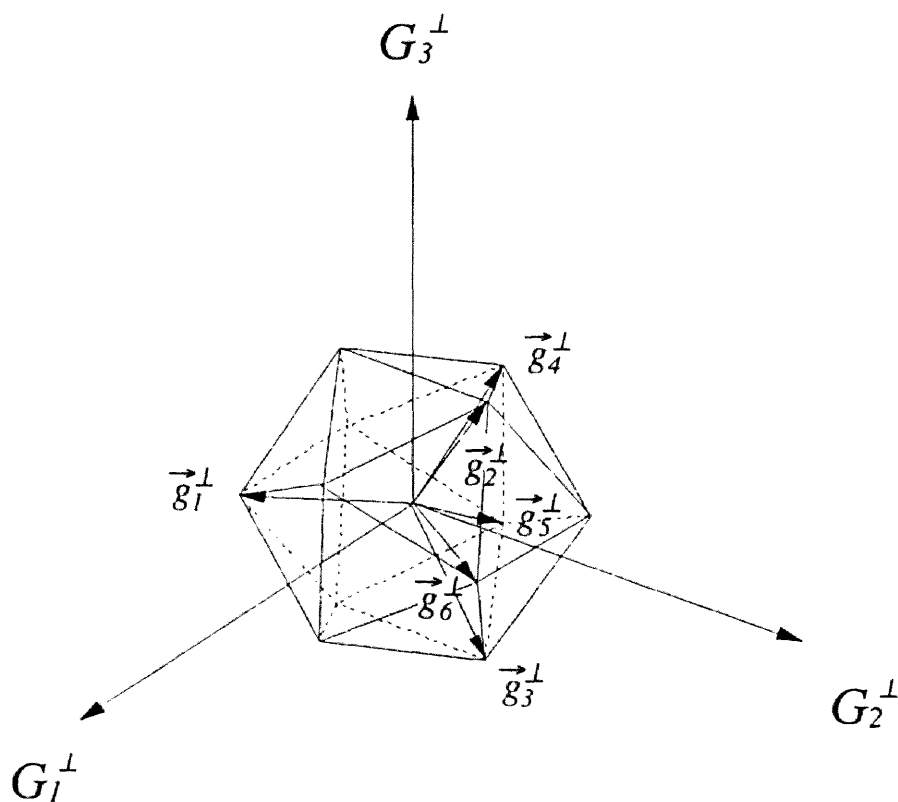


図 2.2 4 3次元ペンローズ格子に対する, 補空間逆格子基本ベクトル.

表 2. 1 ElserのIndex

6D Index						multi.	$a_R  \bar{g}^u $	$a_R  \bar{g}^\perp $	d	Intensity
$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$	$M$			$(a_R = 5.16)$	$M \frac{\sin(a_R  \bar{g}^u )}{a_R  \bar{g}^u }$
1	0	0	0	0	0	12	3.14	3.14	10	0.0000
1	1	0	0	0	0	30	5.34	3.3	6.1	2.1372
1	1	1	0	0	0	20	7.49	1.77	4.3	123.0506
1	1	1	1	0	0	30	8.65	2.04	3.7	171.5203
1	1	1	1	1	0	60	9.2	3.75	3.5	82.9771
2	1	1	1	0	0	60	11.4	2.7	2.8	89.8896
2	1	1	1	1	0	60	12.2	2.89	2.7	27.3598
2	1	1	1	1	1	12	13.3	0.74	2.4	119.4612
2	2	1	0	0	1	30	14	1.26	2.3	513.0326
2	2	1	1	0	1	60	14.3	3.39	2.3	18.3174
2	2	2	1	0	0	60	15.9	2.17	2	518.8767
3	1	1	1	1	1	12	16.4	2.4	2	11.4075
3	2	1	1	1	1	60	18.1	2.98	1.8	10.3732
3	2	2	1	0	0	60	18.6	3.15	1.7	0.0309
3	2	2	1	0	1	60	19.3	1.46	1.7	1661.4245
3	2	2	1	1	1	60	19.8	1.78	1.6	1079.8788
3	3	2	0	0	1	60	21.2	2.51	1.5	197.8407
3	3	2	1	0	1	60	21.6	2.71	1.5	85.1605
3	3	2	0	0	2	30	22.6	0.78	1.4	731.7409
4	2	2	1	1	1	60	22.9	3.24	1.4	3.1132
3	3	3	1	0	0	60	23.3	3.39	1.4	19.4997
3	3	3	1	0	1	60	23.8	1.93	1.4	843.4897
4	2	2	1	1	1	60	22.9	3.24	1.4	3.1132
3	3	3	1	0	0	60	23.3	3.39	1.4	19.4997
3	3	3	1	0	1	60	23.8	1.93	1.4	843.4897
4	2	2	2	1	1	60	24.2	2.19	1.3	503.1498

タを用いた $\theta-2\theta$ 法によるX線回折実験の場合、試料の回転対称性を直接観察することができないので、残念ながら新しい原子修飾方法を有した準結晶構造を同定することはできない。しかし既存の準結晶であれば、準結晶の回折線の現れる位置を予測し、実験データを完全に指数付けすることは可能である。準結晶の回折現象では、 $|\bar{g}''|$ が回折点の逆空間における波数を示し、 $|\bar{g}^+|$ は回折強度に関係している。各ピークの回折強度を考えた場合、 $|\bar{g}^+|$ 値が小さくかつ多重度が大きいほどピークの強度が強くなる。表2.1に $|\bar{g}''|$ および $|\bar{g}^+|$ に対して準格子定数 $a_R$ を1にしたときの値( $a_R|\bar{g}''|$ と $a_R|\bar{g}^+|$ )を示す。また、同表にピークの高多重度と、(2.51)で与えられる構造因子を示す。この表より、実験で得られる最強線は(2 1 1 1 1 1)かあるいは(2 2 1 0 0 1)であると予想される。得られた回折線のスペクトルの最強ピークがこのいずれかであると仮定すると、そのピークの波数の実験値で $a_R|\bar{g}''|$ を割ることにより $|\bar{g}''|$ がなくなり、準格子定数 $a_R$ を決定することができる。さらにこの準格子定数を用いて、他のピークの強度および波数が定性的に一致したときに初めて準結晶であると判断される。

例えば、本研究で扱ったAl-Mg-Zn準結晶では(2 2 1 0 0 1)ピークの波数から計算される疑似的な面間隔は、回折実験の結果2.33 Å程度であった。これを用いて計算される準格子定数は約5.16 Åになり他のピークはすべてこの準格子定数で指数付けすることができた。表2.1には、準格子定数を5.16 Åにしたときの各回折線の「面間距離」も示す。また、図2.25にはAl-Mg-Zn準結晶の回折スペクトルと、実験的に得られた準格子定数と構造因子を用いて理論的に求めた回折スペクトルを示す。残念ながら、理論スペクトルは原子修飾されていない3Dペンローズ格子のスペクトルであり、原子散乱因子が入っていないために強度にはよい一致は見られていない。しかし、実験で観測される回折位置は、理論値とよく一致している。

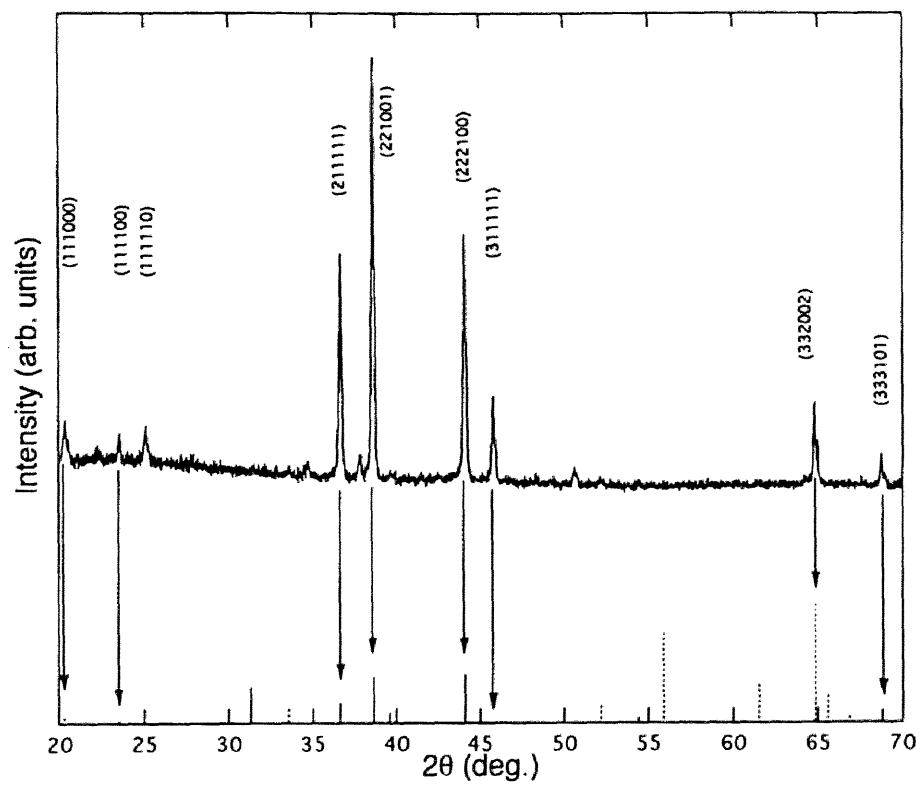


図 2.25 RT型準結晶の回折スペクトルと、3次元ペンローズ格子による回折強度.

## 2.5 準結晶構造の乱れ

結晶に様々な欠陥が存在すると同様に，準結晶にも幾つかの種類の欠陥が存在する．準結晶の欠陥を表 2.2 にまとめる．

これらの欠陥の中で，フェイゾン（phason）歪みは結晶には存在しない非整合結晶および準結晶特有の欠陥である．また，フォノン（phonon）歪みとは，通常の静的歪みを表す．歪みに対して量子化されている意味を持つ言葉を用いることは非常に不可解に感じられるが，準結晶の場合には，以下に述べる理由からフェイゾン歪あるいはフォノン歪という言葉<sup>[11]</sup>を用いることにする．

前節までに説明してきた準格子は，高次元空間（ $d$ 次元）に存在する結晶格子の低次元断面（ $k$ 次元： $k < d$ ）であった．すなわち，準格子の形態学的な自由度は，切断あるいは射影される  $d$ 次元格子の自由度に一致し， $d$ 個存在する． $d$ 次元は物理空間として  $k$ 次元空間と，直交補空間として  $(d - k)$ 次元空間から構成されるので， $d$ 個のうちの  $k$ 個は，観測される物理空間の自由度になり，通常の結晶の自由度に対応する．一方，残りの  $(d - k)$ 個は格子点の準周期性を特徴付ける補空間

表 2.2 準結晶の欠陥

		化学的欠陥（不純物）	
準結晶の欠陥	構造欠陥	点欠陥（ボイド）	
		線欠陥（転移）	
		積層欠陥（粒界）	
	フェイゾン歪	Random Phason Strain	
Linear Phason Strain			

方向の自由度を示す。

$d$ 次元で $N$ 個の原子からなる固体内部における原子（イオン）の運動を観測した場合、 $d \times N$ 個の独立な波数を有する格子波により、原子振動が記述できることが知られている。このことは、格子波の量子化が行われたことを意味し、この格子波に対する粒子像はフォノンと呼ばれている。したがって、フォノンの自由度と空間の自由度は一致する。すなわち物理空間  $E_{||}$  における  $k$  個の自由度は、フォノンの自由度と考えることができる。動的な粒子波の概念と、静的な歪みの概念は一致しないが、変位であることと自由度が一致するため、高次元法において物理空間  $E_{||}$  方向の格子点の変位として記述される静的な歪みをフォノン歪みと呼ぶことにする。

一方、非整合結晶の研究分野で用いられる言葉にフェイゾン（位相モード）がある。これは、非整合結晶のように秩序状態が空間の形態学的な自由度以外の変数  $u \exp(i\varphi)$  により与えられた時に、 $\varphi$  の運動に対する基準振動である。この変数は一つの空間を用いて記述が可能であり、その空間は位相（phase）空間と呼ばれる。 $\varphi$  の位相空間における運動は、歪みが実際の空間を滑り動く運動やフォノンの運動に対応している。準格子作成に用いた直交補空間は、準結晶構造に秩序性を与える位相空間であると見なすことができる。したがって、準格子における位相空間方向の運動のモードはフェイゾンであると言える。フォノン歪みとの類推から、位相空間として記述可能である補空間  $E_{\perp}$  方向の静的な変位を取り扱うことができる。本節で扱うフェイゾン歪みとは、動的なフェイゾンとは異なり、フォノン歪みと同様に静的な補空間  $E_{\perp}$  方向の歪みである。

フェイゾン歪み、フォノン歪みに関する詳しい説明は、それぞれ 2.5.1 節と 2.5.2 節で行う。



## 2.5.1 フェイゾン歪み

高次元法では，結晶格子がはられた高次元空間に対し，無理数で表される傾きを有する超平面  $E_{\parallel}$ （物理空間）と，それに垂直な超平面  $E_{\perp}$ （補空間）を考えた．準結晶の構造を作成する場合には，高次元空間に存在する格子点を射影するか，あるいは A. S. に修飾された高次元格子を切断した．このときに，高次元格子に変位を与えた場合を考えてみる．フェイゾン歪みとして与える変位の方向は，前述のとおり補空間  $E_{\perp}$  方向である．

再び簡略化のために，2次元正方格子から得られる1次元準格子の場合を考えることにする．仮に，各格子点が図 2.26 に示す様に，直交補空間  $E_{\perp}$  方向に不規則な変調が与えられたとする．この場合，物理空間  $E_{\parallel}$  の高次元空間に対する傾きには変化がないため，高次元法により作成される1次元物理空間  $E_{\parallel}$  上の基本ベクトルの大きさは変化しない．その代わりに，物理空間により切断されていた A. S. が切断されなくなることや，その逆の場合も生ずる．その結果，フィボナッチ格子の格子間隔に対応する  $L, S$  の配列が部分的に入れ替わる．これが1次元準格子におけるフェイゾン歪みである．変調の入り方が，各格子点で異なり不規則である場合には，それに対応して  $L, S$  の組み替えの仕方は不規則になる．このようなフェイゾン歪みを，ランダムフェイゾン歪みと呼ぶ．

4次元から作成される2次元の準格子構造は，ランダムフェイゾン歪みにより図 2.27 に示される格子の入れ替え（フリップ）がおこる．3次元でも同様の入れ替わりが起こる．このようにランダムフェイゾンは，各々の格子間隔を変化させるような一般的な歪みを起こすことはないが，物理空間  $E_{\parallel}$  上の局所配列を変えてしまう．

補空間  $E_{\perp}$  方向に系統的な変調が入ることにより生じるフェイゾン歪みがある．格子点の位置の変位を，格子位置により線形に構造変化させ

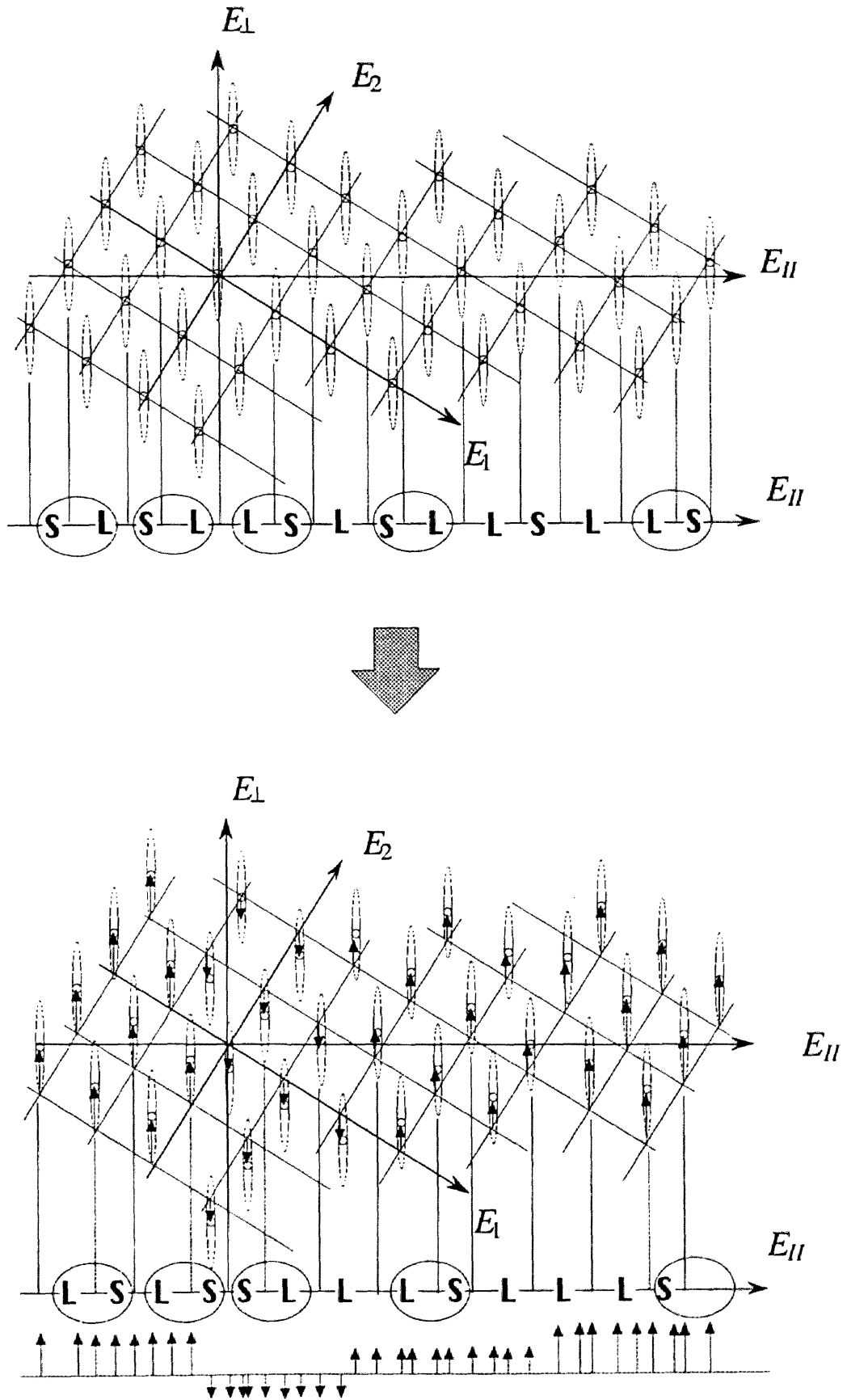


図 2.26 ランダムフェイゾン歪みが導入された 1 次元準格子. ランダムフェイゾン歪みにより局所的に L と S が入れ替わっていることが確認される.

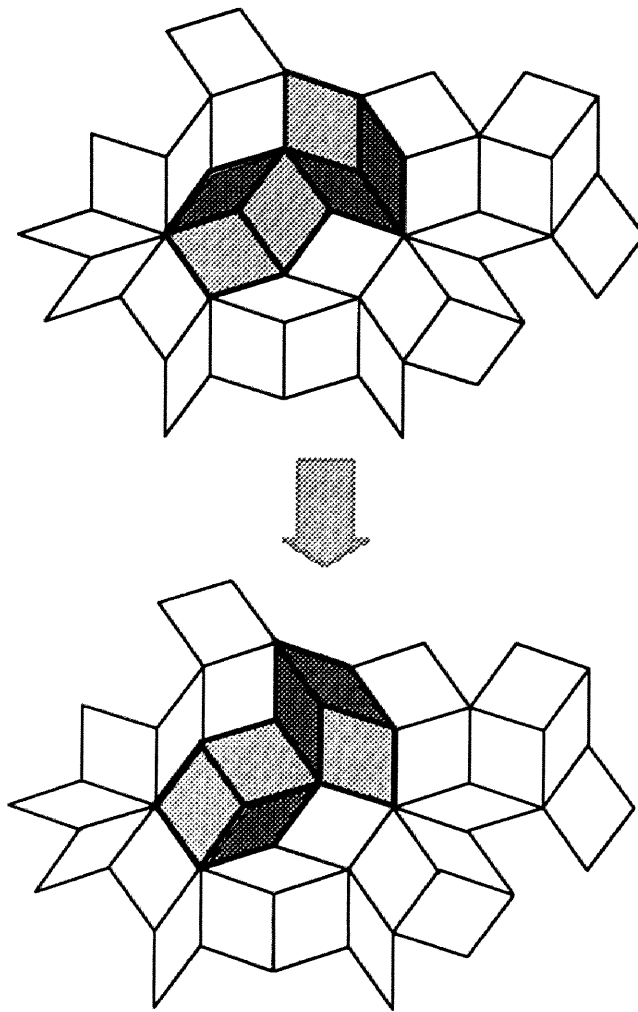


図 2.27 2次元準格子にランダムフェイゾン歪みが導入されたことにより生ずるフリップ.

ることからリニアフェイゾン歪みと呼ぶ。ランダムフェイゾン歪みが局所的に配列を変化をもたらしたのに対し、リニアフェイゾン歪みは系全体に渡り準周期性を変化させる。ここではより簡単にするために、再び2次元からフィボナッチ格子を作り出す作業において、リニアフェイゾン歪みを導入した場合について説明を行う。

図 2.28 のように原点から物理空間  $E_{II}$  方向に離れるほど補空間  $E_{\perp}$  方向の変位が大きくなるような変調を各格子点に与える。ランダムフェイゾン歪みと同様に、物理空間  $E_{II}$  上にフィボナッチ格子として出現し

ていた  $L, S$  の長さには全く変化はなく,  $L, S$  の出現率に変化が現れる. 物理空間上に生じる変化は, 部分的なものではなく, 系全体に与えられている. この変調の大きさをうまく選ぶことにより, 物理空間に現れる構造は, 準周期的な構造から周期的な構造に変化する.

リニアフェイズンにより, 準結晶構造の類似物として記述される周期

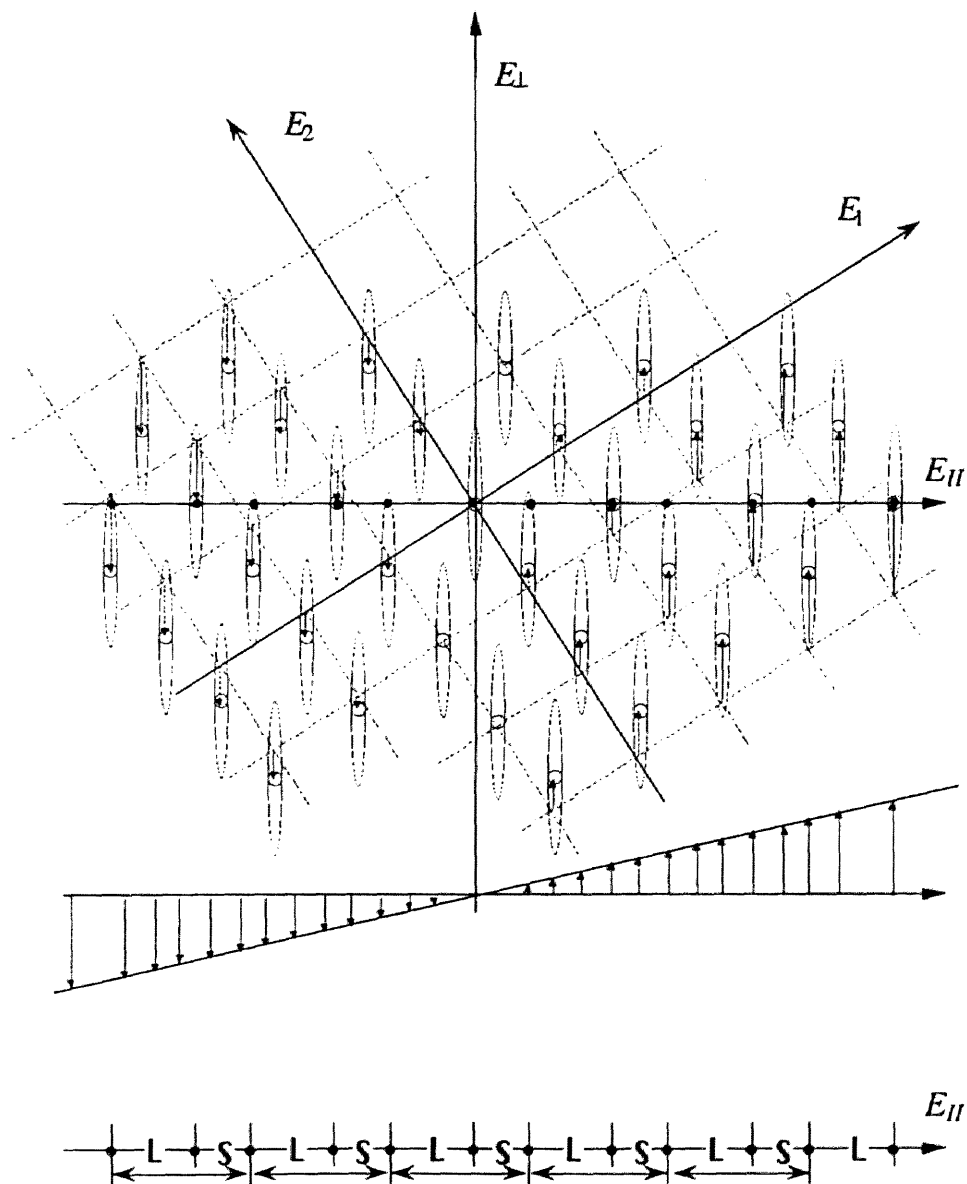


図 2.28 1次元準格子にリニアフェイズン歪みが導入されたことにより形成する1次元周期構造.

構造は近似結晶 (approximant crystal) と呼ばれ、高次元射影法による回折の指数付けを確立したHenelyとElser<sup>[12],[13]</sup>によりその概念が説明された。同時に彼らは、この近似結晶の概念を説明するばかりでなく、Al-Mn-Siに存在する $\alpha$ 相と呼ばれる138個の原子からなる結晶相や、Al-Mg-Zn合金系に存在する162個の原子からなるFrank-Kasper相が、 $\tau$ を1に近似することにより、その構造が記述可能な近似結晶であると報告した。近似結晶については、次章で詳しく説明することにする。

1次元における説明では、配向秩序に関する情報は得られないが、リニアフェイゾン歪みにより結晶相が記述できるということは、配向秩序が変化していることを示唆している。2次元、3次元準結晶では、リニアフェイゾン歪みの導入により、準結晶の対称性はくずされ、結晶の対称性が生まれる。すなわち、準結晶の性質として巨視的範囲において対称性が高く等方的であったものが、並進対称性を回復し、回転対称性の低い状態になることを意味する。この影響は回折図形に直接現れ、多重度の分離に対応して縮退していた回折線が分裂することが予想される。言い換えれば、準結晶で1本であった回折線が、何本かに分かれる現象が観測される。一方、ランダムフェイゾンは、準結晶の中に様々な近似結晶が存在している状態であるとも解釈でき、回折線が広くなることはこのピークの分裂から生じたとして説明可能である。

ランダムフェイゾン歪みを緩和するためには、格子の入れ替えに対応する原子の移動が必要であるため、その緩和過程には原子の移動に伴う熱活性化過程が生じる。また、リニアフェイゾン歪みが導入されるということは、結晶相への相変態を意味することになる。

## 2.5.2 フォノン歪み

フェイゾン歪みが、高次元空間にはられた結晶格子の各格子点を、補空間  $E_{\perp}$  方向に変位させることにより生じたのに対し、フォノン歪みは物理空間  $E_{\parallel}$  方向に、各格子点を変位させることにより生じる歪みであると定義される。すなわちフォノン歪みとは、結晶で一般的に言われる歪みを意味する。

フォノン歪みにもフェイゾン歪み同様に、ランダムフォノン歪みとリニアフォノン歪みが考えられる。ランダムフォノン歪みが導入される場合は、格子点の位置がランダムにずれる結果をもたらす。リニアフォノンが導入されると、各々のユニットの大きさが系統的に変化するため、全体的なサイズを変化させることになる。したがって、物理空間上に現れる準格子の準格子定数が変化する。また、近似結晶の場合には格子定数に変化を及ぼす。フォノン歪みは、フェイゾン歪みの概念と比較すると比較的理解しやすいが、近似結晶の格子定数を算出するためには、これを完全に理解する必要がある。

## 2.6 準結晶の種類

現在までに発見され研究されている正20面体型準結晶を表2.3に示す。

2次元準結晶は3次元準結晶と比較すると、その構造が理解しやすいために、特に安定な準結晶が得られる正10角形相では現在様々な方法で理論的な解析がなされている。しかし、我々の研究ではこの正十角形相は扱っていない。また、第1章で述べたが、正10角形相の他に、正8角形相および正12角形相の存在が知られているが、それらの準結晶には、今だ熱力学的安定相が発見されていないために、正8角形相および正12角形相に関する研究は、それほど盛んではない。

3次元準結晶には、その基本構造となるクラスターの違いからマッカイ二十面体 (Mackay Icosahedron: MI) 型準結晶と菱型三十面体 (Rhombic Triacantahedron: RT) 型準結晶に大別される。マッカイ二十面体と菱型三十面体の2種類の原子クラスターを図2.29に示す。これらの2種類の準結晶の構造は、クラスターの違いにも代表されるように、準格子の基本となる2種類の菱面体の大きさや原子修飾が異

表2.3 準結晶が生成する合金系

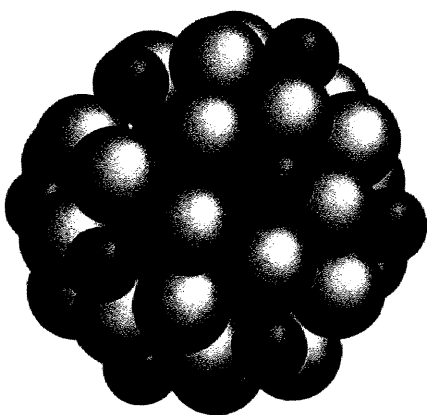
準結晶の種類			合金系
正20面体準結晶	RT-Type	P型	<i>Al-Li-Cu</i> , Al-Li-Au, <i>Mg-Ga-Zn</i> , <i>Al-Mg-Pd</i> , <i>Al-Mg-Zn</i> , Mg-Al-Cu, Mg-Al-Ag, <i>Mg-Zn-RE</i> ( <i>RE=Gd, Dy, Tb, Ho, Er</i> )
		F型	Mg-Li-Al, <i>Mg-Zn-Y</i>
	MI-Type	P型	Al-Mn-Si, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Fe-Se, Al-Mn-Cu, Al-Pd-Ru
		F型	<i>Al-Cu-Fe</i> , <i>Al-Cu-Os</i> , <i>Al-Cu-Ru</i> , <i>Al-Pd-Mn</i> , <i>Al-Pd-Ru</i>
正10角形相			Al-Mn, Al-TM (TM=Fe, Pd, Os), <i>Al-Co-Ni</i> , <i>Al-Cu-Co</i> , <i>Al-Pd-TM</i> (TM=Fe, Ru, Os), Al-Cr-Si
正12角形相			Cr-Ni, V-Ni, V-Ni-Si
正8角形相			Cr-Ni-Si

※ 太文字斜体は熱力学的安定相を示す。

なる。図 2.30 に 3D ペンローズ格子に対する原子修飾モデルを示す。

Al-Mn-Si合金系に存在する $\alpha$ 相は、MI型準結晶にリニアフェイゾンを導入することによりその構造が説明できる近似結晶である。この結晶相の中には54個の原子からなるマッカイ20面体存在する。MI型準結晶の名前は、この近似結晶の内部に存材するクラスターから名付けられた。Shechtman<sup>[11]</sup>らにより発見されたAl-Mn合金系準結晶は、MI型準結晶に分類される。このタイプの準結晶の特徴は、Alを50~80 at.%含有する。それ以外の構成元素として、Mn, Fe, Ruに代表される遷移金属を含む。また、種々の3元合金中に熱力学的安定相が存在することが知られている。多くの安定相が、800℃以上まで安定であるため、原子拡散が容易におこり、構造的完全性の高い準結晶相が得られる。物性面では、最大で10  $\Omega$  cmの比抵抗を有する準結晶が報告されている<sup>[15]</sup>ことから、3次元準結晶の物性に関する研究はMI型準結

### Mackay Icosahedron



### Rhombic Triacontahedron

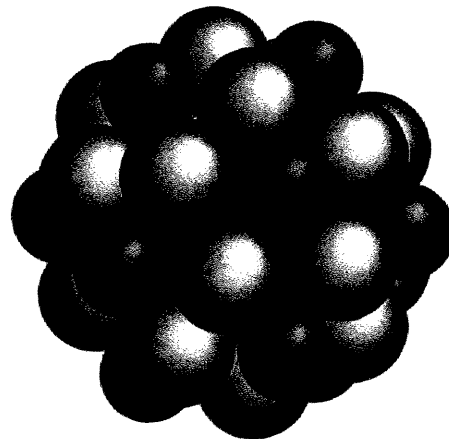
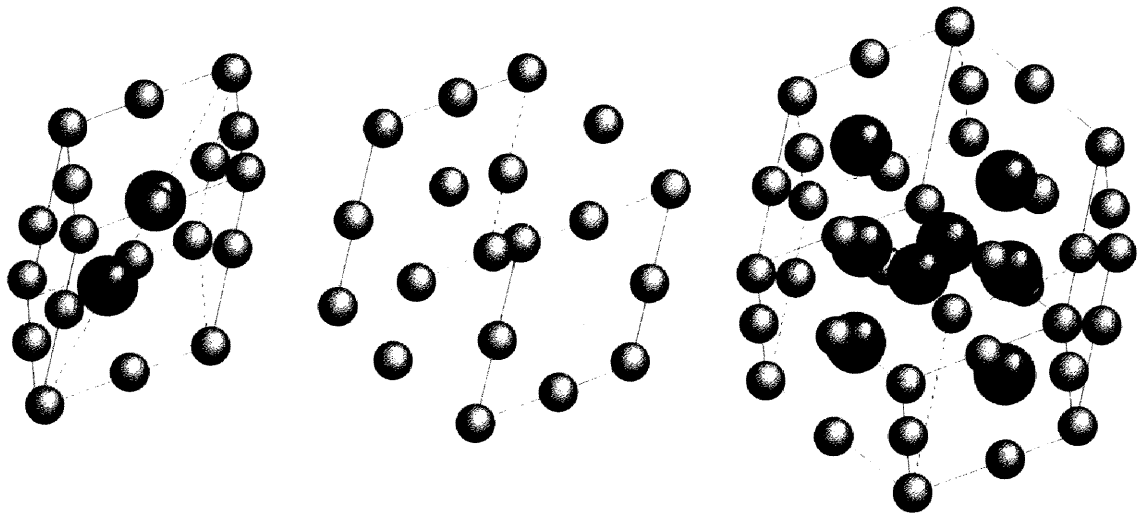


図 2.29 準結晶の基本構造と考えられている2種類の原子クラスター



(a)



(b)

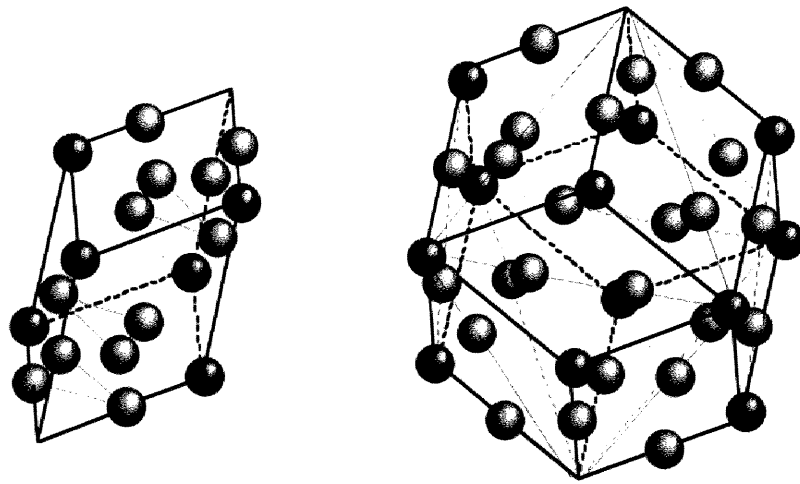


図 2.30 3次元ペンローズ格子を原子修飾モデル。(a)はRT型 (b)はMI型準結晶に対応している。

晶を用いて盛んに行われている。

一方、RT型準結晶は、単純金属および貴金属から構成される。MI型準結晶が、その近似結晶相である $\alpha$ -相の内部のクラスターによりその名前が付けられたように、RT型準結晶相もまた近似結晶の構造内に存在する45原子からなる菱型30面体クラスターからその名前が付けられた。 $\alpha$ -相と共にその結晶相は次章で詳しく説明する。RT型準結晶の熱力学的安定相としては、Al-Li-Cu準結晶<sup>[16]</sup>、Ga-Mg-Zn準結晶<sup>[17]</sup>が知られている。最近では、Al-Pd-Mg準結晶<sup>[18]</sup>やMg-Zn-Y準結晶<sup>[19]</sup>が安定相として報告された。また、本研究では、第5章で詳しく説明するが、Al-Mg-Zn合金系に安定相である準結晶相が存在することを発見した<sup>[20]</sup>。RT型準結晶は、遷移金属を含まないことから、電子論的には、ほぼ自由電子(N.F.E.)による近似がよく成り立つ。そのため、MI型準結晶と比較すると、準結晶構造が有する構造的な特徴が電子構造や、電子輸送現象及ぼす影響を考察しやすい特徴を有している。

MI型およびRT型のそれぞれの準結晶は、切断する高次元空間における結晶格子として、単純超立方格子を用いたときのP型準結晶と、面心超立方格子を用いたときのF型準結晶が存在する。F型準結晶とP型準結晶のX線回折スペクトルはほぼ同一であるが、F型準結晶はP型準結晶には存在しない回折角にピークを有する。F型とP型の関係は、結晶格子における規則-不規則変態に相当し、F型にのみ現れる回折ピークは超格子線であるとみなすことができる。

RT型とMI型準結晶のX線回折スペクトルを図2.3.1に示す。F型準結晶のX線回折スペクトルは、P型準結晶が示す回折線に加えて、P型には存在し得ない位置と強度の組み合わせを持ったピークがわずかに現われることが特徴的である。

Intensity (arb. units)

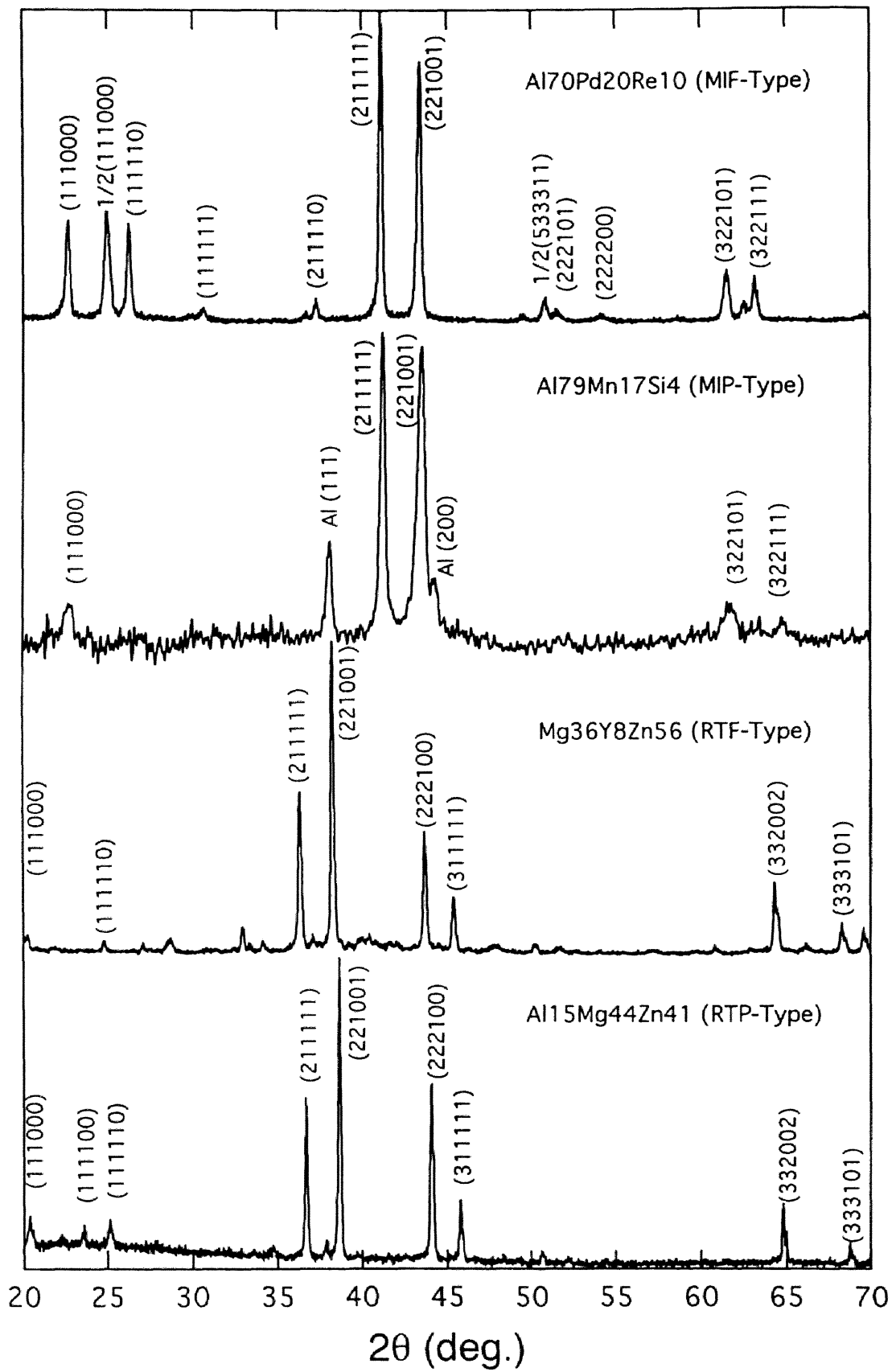


図 2.3 1 各種正 2 0 面体型準結晶の X 線回折スペクトル

## 参考文献

- [1] P.J.Steinhardt and S.Ostlund : The Physics of Quasicrystal. (1987) World Scientific Co Pte Ltd. Singapore.
- [2] R.Penrose : Bull. Inst. Math. Appl., **10** (1974) 266.
- [3] A.L.Mackay : Physica **114A** (1982) 609.
- [4] T.Ogawa : Scientific America (Japanese Version) **16** (1986) 10.
- [5] J.E.S.Socular and P.J.Steinhardt, Phys.Rev.B, **34** (1986) 617.
- [6] V.Elser : Phys.Rev.B, **32** (1985) 4892.
- [7] R.K.P.Zian and W.J.Dallas : J.Phys., **A18** (1985) L341.
- [8] Per Bak : Scripta Metallurgica, **20** (1986) 1199.
- [9] T.Janssen : Acta Cryst., **A42** (1986) 261.
- [10] Edagawa : Ph.D.thesis, . (1993)., The University of Tokyo.
- [11] J.E.S Socular, T.C.Lubensky and P.J.Steinhardt : Phys. Rev. B, **34** (1986) 3345.
- [12] V.Elser and C.L.Henley : Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 23.
- [13] C.L.Henely and V.Elser : Phil. Mag. B, **53** ( 1986) L59.
- [14] D.Shechtman, I.Blench, F.Gratias and J.W.Cahn : Phys.Rev.Lett. **53** (1984) 1951.
- [15] F.S.Pierce, Q.Guo, and S.J.Poon : Phys.Rev.Lett., **73** (1994) 2220.
- [16] P.Sainfort and B.Dobust : J.Phys., **47** (1986) C3-321.
- [17] W.Ohashi and F.Spaepen : Nature **330** (1987) 555.
- [18] N.Koshikawa, S.Sakamoto, K.Edagawa and S.Takeuchi : Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992) L966.
- [19] A.Niikura, A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Phil. Mag. Lett., **69** (1994) 351.
- [20] T.Takeuchi, S.Murasaki, A.Matsumuro and U.Mizutani : J. Non-Cryst. Solids, **156-158** (1993) 914.



## 第 3 章

### 近似結晶と関連結晶相

## 3.1 近似結晶

### 3.1.1 近似結晶の定義

ElserとHenley<sup>[1],[2]</sup>は、それまでに発見された準結晶と同じ合金系において、高次元射影法を用いることにより、その結晶構造を見事に記述できる金属間化合物が存在することを報告した。その単位胞には、局所的に準結晶と同じ回転対称性を有する原子クラスターが存在することが特徴であった。その後、準結晶はそれらの原子クラスターを用いることにより分類されるようになった。局所的に準結晶と同じ配向秩序を有し、高次元法を応用することによりその結晶構造が記述できる結晶相は、準結晶の類似物として取り扱われ、近似結晶と呼ばれている。現在、近似結晶という用語はややあいまいに用いられている。例えば、高次元法で記述されるすべての周期構造が近似結晶であると定義すると、結晶相はすべて近似結晶になってしまう。そこで、本節では近似結晶に関する明確な定義を与えると共に、近似結晶の構造的特徴について説明を行うことにする。

高次元法を用いて、近似結晶を作成する場合には、高次元超格子に対するウィンドウと物理空間  $E_{||}$  の傾きを共に有理数に変化させることで説明されることが多い。しかし、これだけの説明では不十分であり誤解を招く原因になりかねない。そこでまず、近似結晶に対して以下に示す定義を与えることにする。

【定義1】 近似結晶とは、高次元法で作成される準結晶の構造に、リニアフェイズン歪みを導入することにより作成可能な構造を有する結晶である。但し、ここで導入するリニアフェイズン歪みは以下に示す条件1を満たさなければならない。

【条件 1】 2つの構成要素を用いて1次元準周期構造を作成する変換則により，第  $n$  世代に2種類の要素による有限構造が現れる．その有限構造が単位胞となるように，リニアフェイズン歪みを導入しなければならない．

定義 1 により，近似結晶は，物理空間  $E_n$  の位置は変化させずに，高次元空間における各格子点を， $k|\vec{p}''|$  ( $k$ は定数) だけ直交補空間  $E^\perp$  方向に変位させたときにできる構造である．リニアフェイズン歪みの特徴として，物理空間  $E_n$  における基本ベクトルと6次元超格子の基本ベクトルの関係は，リニアフェイズン歪み導入前と導入後では変化しない．このことは，近似結晶と定義された構造は，準結晶と同じ構成要素を有し，局所的に見た場合，準結晶と区別できないことを示している．

次に，条件 1 について言及する．例えば，黄金無理数  $\tau$  でその準周期性が記述される準結晶相における2要素準周期配列はフィボナッチ配列である．2.2.4節において，収縮変換法を用いてフィボナッチ配列を作成する場合には，2つの要素  $L, S$  の数の比は，変換の世代が進むに連れ黄金無理数  $\tau$  に漸近することを述べた．また，この2つの構成要素の配列には周期性は存在しないため，世代の高い近似結晶は次第に格子定数が大きくなり準結晶の構造に近づいていく．第  $n$  世代目には， $L, S$  が合計で  $L_n + S_n$  個準周期的に並んだ構造が得られる ( $L_n + S_n$  の定義は2.2.4節参照)．この有限な周期配列を，近似結晶の単位胞とすればよい．

これだけではまだ理解し難いので，もう一つの例として，白銀比  $\sqrt{2}$  に関連した1次元準格子を考えてみる (図 3.1)．収縮変換法では，まず目的の準周期性を有する1次元準格子の構成要素として，長さが  $1 : \sqrt{2}$  の  $A$  と  $B$  を考える．最初は， $A$  単独でも  $B$  単独でもよいことはフィボナッチ格子の場合と同じである．仮に  $A$  単独であったときに， $A \rightarrow A + B + B$ ， $B \rightarrow A + B$  になるように変換していく．これを  $n$  回繰り返す．



変換則

$$\begin{aligned} A &\rightarrow A+B+B \\ B &\rightarrow A+B \end{aligned}$$

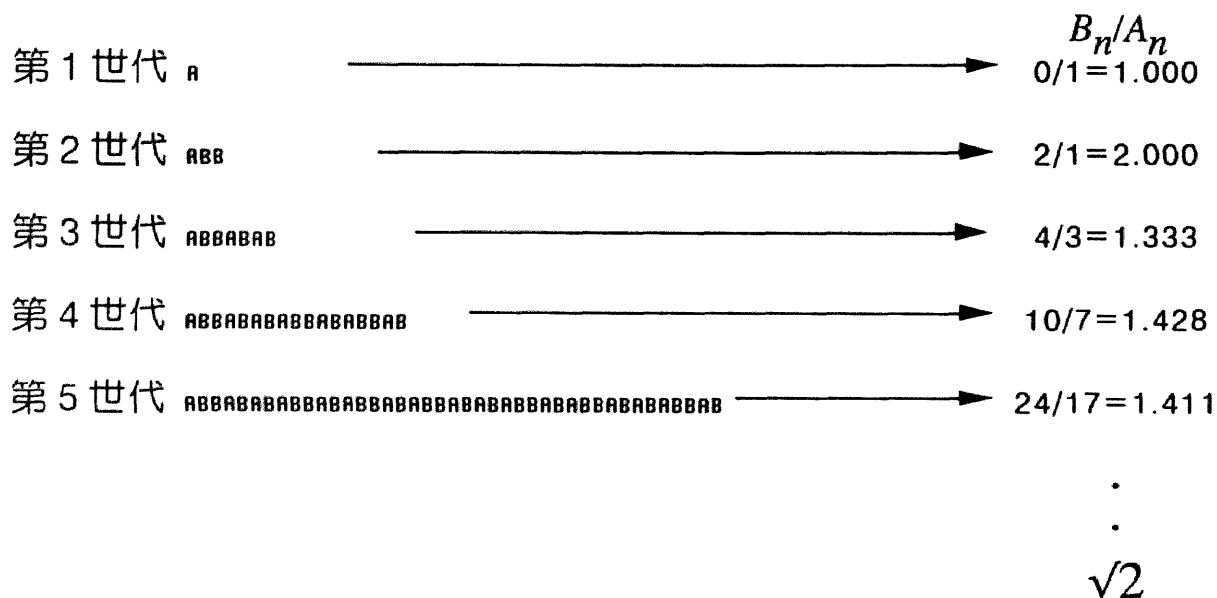


図 3.1 白銀比による1次元準周期配列

返したときのそれぞれの数の比を  $A_n$  と  $B_n$  とおくと、 $n$  を無限にしたときには、その比は  $1 : \sqrt{2}$  に漸近する。この証明は、フィボナッチ配列における構成要素の数の比に関する類題であるので、本論文では省略することにする。

この準周期的配列を、高次元法を用いて作りだす場合には、2次元超立方格子に対して傾き  $\sqrt{2}$  の直線を2本考え、それらにより囲まれた格子点を物理空間  $E_n$  に射影すれば良い。高次元の各格子点にリニアフェイズ歪みを導入し、作成された単位胞における構成要素の数の比を  $A_n : B_n$  になるように選ばば、作成される周期構造は近似結晶である。以下、本論文では、定義1および条件1を満たした構造のみを、近似結

晶と呼ぶことにする。

高次元法により近似結晶を作成する作業を考える。まず第一に、定義 1 に基づき近似結晶の構造を幾何学的に作成する場合に生じ得る問題点を考える。簡単のために、2次元から1次元への射影で説明することにする。高次元射影法では、ウインドウと物理空間の高次元超格子に対する傾きを変化させることで、近似結晶を作成する説明がなされる。ウインドウと物理空間に対して双方に傾きが定義できることから、図 3.2 に示したように、元の射影の配置(a)に対して組み合わせとして(b)~(d)に示した3種類の変化が考えられる。

(b)は、ウインドウと物理空間を同じ有理数の傾きにした場合である。この場合、作成される構造は、確かに近似結晶と同様な周期配列になる。しかし、その構成要素は元の準格子の構成要素と比較すると大きさが変化している。すなわちこのモデルでは、近似結晶を作成するために、リニアフェイゾン歪みを導入すると同時にリニアフォノン歪みを導入しているため、正しい近似結晶の構造は得られない。しかし、数式的に考えると、元々 (2.23) および (2.29) で表した変換マトリックスが、回転座標変換であったことから、このモデルにより作成される構造は、回転角  $\theta$  を変化させるだけで得られる。

(c)は、物理空間の傾きのみを有理数化させた場合である。得られる配列は明らかにフィボナッチ配列（準周期配列）のままであるが、(b)の場合と同様にその構成要素の大きさが変化している。このモデルでは、準周期構造にリニアフォノン歪みを与えたことになる。この変化は、単純に幾何学的な大きさの変化として取り扱うことができる。近似結晶の格子定数を求めるときに重要な概念であるので、詳しくは次節で実際の近似結晶の作成に用いる場合に説明する。

(d)が、近似結晶の作成に用いられるモデルである。物理空間と高次元超格子の位置関係はそのままで、ウインドウの傾きのみ有理数化させる方法である。この方法では、基本ベクトルの射影により物理空間上に行ける2本の基本ベクトルの長さは、元の準格子を作製した場合のそれ

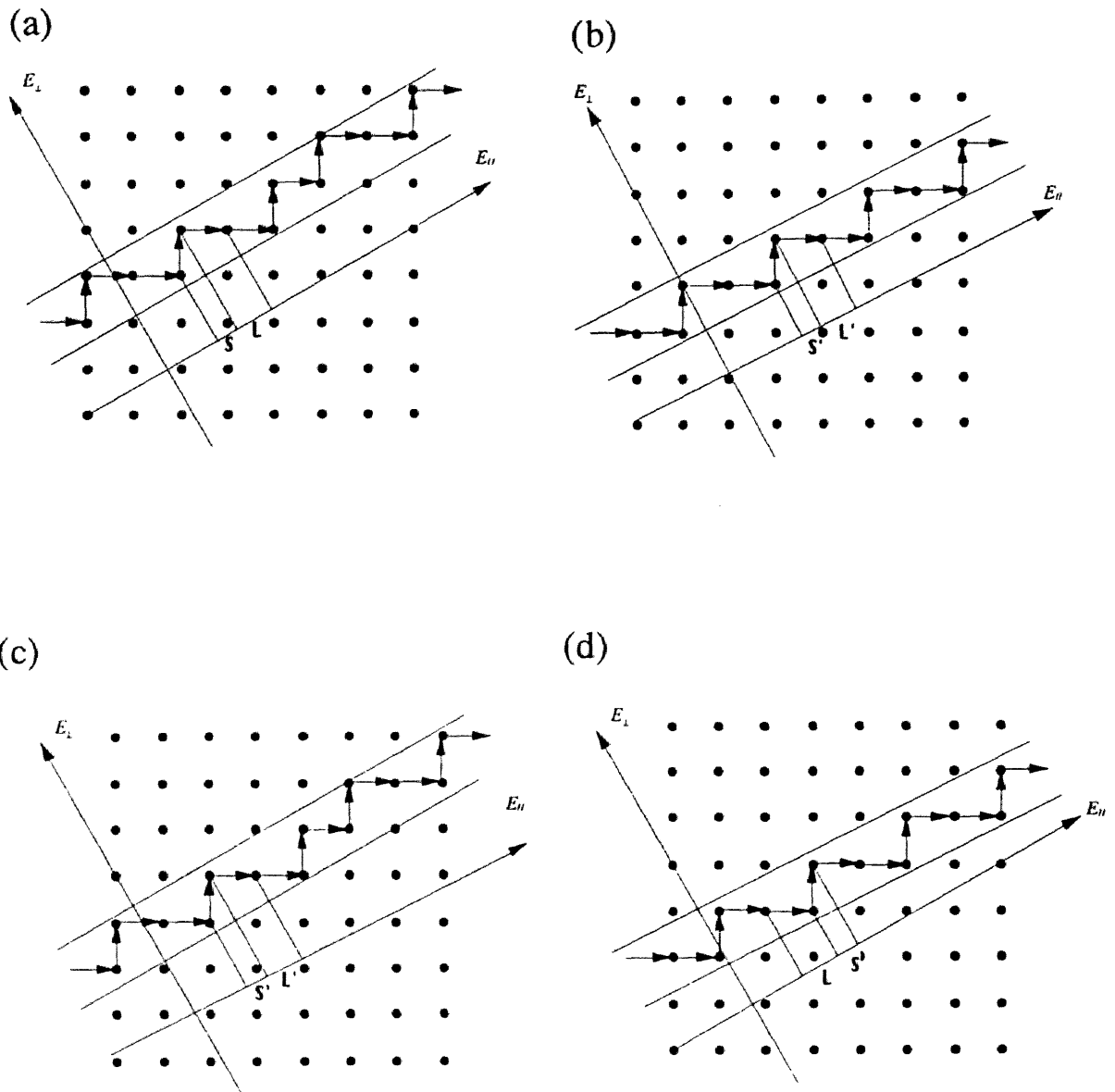


図 3.2 高次元射影法に関するウインドウと物理空間の傾きの変化. (a)準結晶構造を作成する基本図. (b)物理空間とウインドウの傾きを両方変化させた図. (c)物理空間のみを変化させた場合. (d)ウインドウのみを変化させた場合.

らと同じになる。その結果，構成要素の大きさは変化せずに，配列のみが周期性になり近似結晶が作成される。しかし，数学的には，このモデルによる格子点の位置の計算は困難であるために，(b)→(c)の作業をすることにより近似結晶の格子定数を考えることになる。

以上まとめると，高次元射影法において準周期配列を決定している因子は，ウィンドウの傾きであり，物理空間の傾きの変化はリニアフォノン歪みを産み出してしまふ。重要なことは，リニアフェイゾン歪みのみを導入することである。

高次元切断法に関する数学的な扱いは，高次元射影法と全く同じである。しかし，幾何学的な構図は，高次元射影法で用いたウィンドウのか

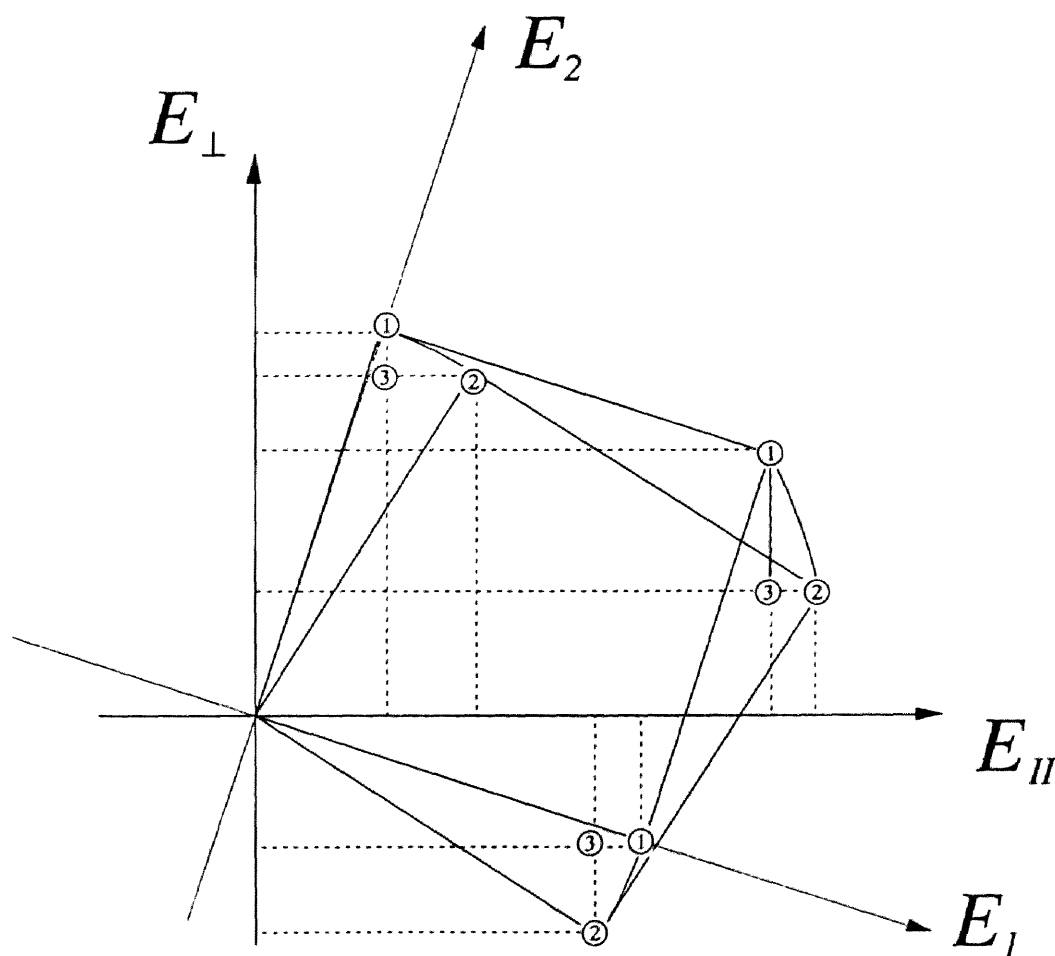


図 3.3 高次元法における格子点と回転角の関係。① 1次元準格子作成時の2次元格子点。②マトリックス(2.29)中の $\theta$ を変化させたときに記述される2次元格子点。③リニアフェイゾン歪みのみが導入されたときの2次元格子点。

わりにA. S. を用いることに起因して多少異なるので、ここで補足説明をする。リニアフォノン歪みだけを導入するためには、単純に高次元超格子の各格子点を、補空間方向に、格子点の物理空間成分の係数倍だけ移動すればよい。しかし、変位の大きさをうまく選ばなければ、図形的に近似結晶の構造を描くことはできない。そこで、うまく数式に結び付ける変形をするためには、射影法同様に高次元格子に対する物理空間の傾きを有理数化し、その後、リニアフォノン歪みを取り去る作業をする。ただし、A. S. は常に物理空間に垂直である(図3.3参照)。

実際に、3次元正20面体型準結晶の近似結晶を、高次元法で作製する作業は以下の手順で行われる。(2.29)のマトリックス中に現れる $\theta_1$ 、 $\theta_2$ および $\theta_3$ により表される傾きの組 $(1/\tau, 1/\tau, 1/\tau)$ をフィボナッチ配列の要素の比による組 $(L_1/S_1, L_m/S_m, L_n/S_n)$ すなわち $(q_1/p_1, q_2/p_2, q_3/p_3)$ で置き換える。この作業により、近似結晶にリニアフォノンが導入された近似構造が記述される。この構造からリニアフォノン歪みを取り除けば、正20面体型準結晶の近似結晶が作成できる。 $\tau$ を $q/p$ に置き換えるという意味で、そのとき作成された近似結晶は $(p_1/q_1 - p_2/q_2 - p_3/q_3)$ 近似結晶と呼ばれている。

ElserとHenley<sup>[1],[2]</sup>が近似結晶であると報告したAl-Mn-Si系に存在する $\alpha$ 相および $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ の組成で与えられるFrank-Kasper相は双方とも $(1/1-1/1-1/1)$ 近似結晶である。Ohashi<sup>[3]</sup>はMg-Ga-Zn合金系において $(1/1-1/1-1/1)$ 近似結晶、 $(2/1-2/1-2/1)$ 近似結晶及び $(3/2-2/1-2/1)$ 近似結晶を透過電子顕微鏡観察により発見している。また最近では、この他にも多くの合金系において、様々な近似結晶が報告されている<sup>[4][5]</sup>。

### 3.1.2 近似結晶の逆格子基本ベクトルと格子定数

2章において準結晶について行った議論を踏襲し，近似結晶の逆格子ベクトルを計算し，格子定数を決定する方法を考える．本節では，本研究で直接取り扱う3次元正20面体型準結晶の近似構造としての近似結晶について，詳細な説明を行う．

まず，回折点を表す逆格子基本ベクトルを得るために，逆格子空間を考える．6次元逆格子空間の6本の逆格子基本ベクトルは，3次元物理空間  $G_{\parallel}$  に射影されることにより，準格子の6本の逆格子基本ベクトルになる．実際にマトリックス (2.29) を用いて得られる基本ベクトルは，射影角  $\theta$  によらず (2.64) 式で与えられる．全ての角を  $\theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$  で与えた場合に得られる構造が準格子であり，これらのベクトルは正20面体の6つの頂点をさす．一方，近似結晶ではウインドウの傾きが変化することにより，これらの6本のベクトルの位置関係にずれが生じる．図3.4にマトリックス中の  $\theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$  を  $\theta = \tan^{-1} \frac{1}{1}$  に変化させたときに得られるベクトルを示す．

マトリックス (2.29) は回転座標変換を表す．正二十面体型準結晶に対応する準格子を作成する場合には，物理空間もウインドウも，6次元超立方格子に対して同じ傾きを有していたので，マトリックス (2.29) で与えられる回転座標変換のみの作業で作成することができた．本節で問題にする近似結晶の場合には，物理空間  $G_{\parallel}$  の方向は準格子を作成する場合と同じ傾きに保ったまま，ウインドウだけ傾きを変化させリニアフェイズン歪み導入することによりその構造を作成した．しかし，マトリックス (2.29) に含まれる回転角  $\theta_1$ ， $\theta_2$  および  $\theta_3$  の正接を  $\frac{1}{\tau}$  から有理数に置き換え座標変換を施すと，ウインドウの傾きのみばかりでなく物理空間軸の傾きまで変化させてしまう．従って，副産物として導入されるリニアフォノン歪みの影響を取り除く補正が必要である．以上

のことに注意しながら，代表的な近似結晶の逆格子の基本ベクトルを考えることにする．

最初に最も単純な (1/0-1/0-1/0) 近似結晶を考える．この近似結晶は，ウインドウの傾きをすべて  $\tan\theta = \frac{0}{1}$  に近似させている．したがって，

$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta}$  の関係式から  $\sin\theta = 0$ ,  $\cos\theta = 1$  となるので，物理空間上の

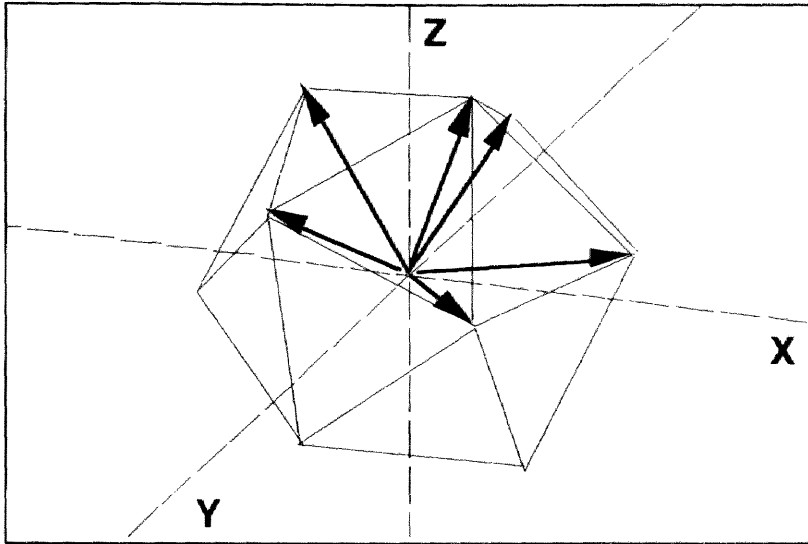
の6本の基本ベクトルは

$$\begin{aligned}
 \bar{g}_{100000}'' &= \bar{g}_1'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2}a_{6D}}(0, 0, 1) \\
 \bar{g}_{010000}'' &= \bar{g}_2'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2}a_{6D}}(1, 0, 0) \\
 \bar{g}_{001000}'' &= \bar{g}_3'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2}a_{6D}}(0, 1, 0) \\
 \bar{g}_{000100}'' &= \bar{g}_4'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2}a_{6D}}(0, 1, 0) \\
 \bar{g}_{000010}'' &= \bar{g}_5'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2}a_{6D}}(-1, 0, 0) \\
 \bar{g}_{000001}'' &= \bar{g}_6'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2}a_{6D}}(0, 0, 1)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

で与えられる．逆格子点はこれらすべてのベクトルの整数係数線形結合で表される．準結晶から近似結晶になる場合，逆格子基本ベクトルの方向が空間的にずれる現象が生じる（図3.4参照）ので，準結晶の対称性は崩れていく．また，近似結晶の回折スポットは，準結晶の回折スポットの配置と比較すると，対称性の変化により全体的に球対称から歪んだ位置に再配置されることがわかる．実験的には，近似結晶のX線回折スペクトルに現れる回折線は，等波数面上にあった逆格子点の位置がずれることに対応し，準結晶のブラッグピークが分裂したスペクトルとして観測される．

(3.1) に表した6本の基本ベクトルは線形従属の関係にあり，すべて

(a)



(b)

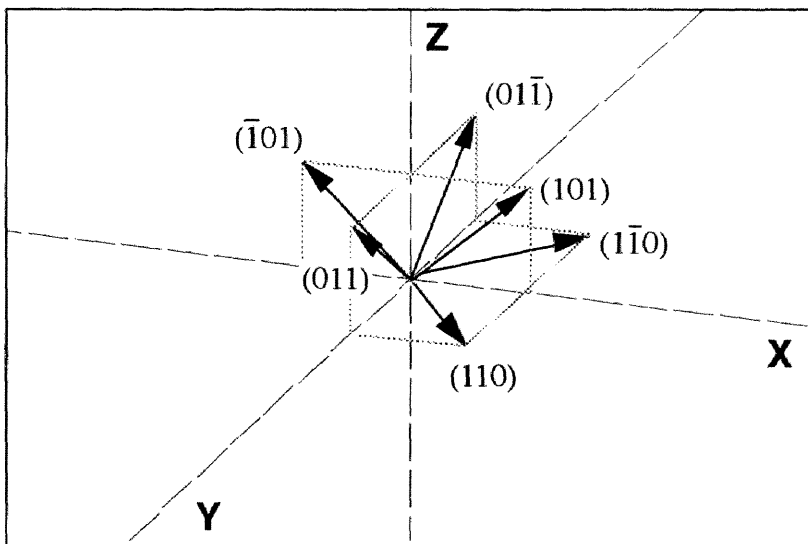


図 3.4 準結晶の基本ベクトルと  $(1/1-1/1-1/1)$  近似結晶の基本ベクトル.



の逆格子点を表すためには 6 本のベクトルは必要なく、6 本のうちの 3 本のベクトル  $\vec{g}_1''$ ,  $\vec{g}_2''$ ,  $\vec{g}_3''$  だけで十分である。この 3 本のベクトルがこの近似結晶の逆格子基本ベクトルになる。従って、3 次元実空間における格子定数は  $a_{1/0-1/0-1/0} = \sqrt{2}a_{6D}$  で与えられる。準格子定数と、6 次元正方格子の格子定数の関係は、(2.30) より  $a_R = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2}}$  であるので、結果的に格子定数は、 $a_{1/0-1/0-1/0} = 2a_R$  になる。

しかし、この変換にはリニアフォノン歪みが入っているのです、実空間上においてリニアフォノン歪みによる影響を補正する。図 3.5 に、リニアフォノン歪みを補正する模式図を示す。マトリックス (2.29) におい

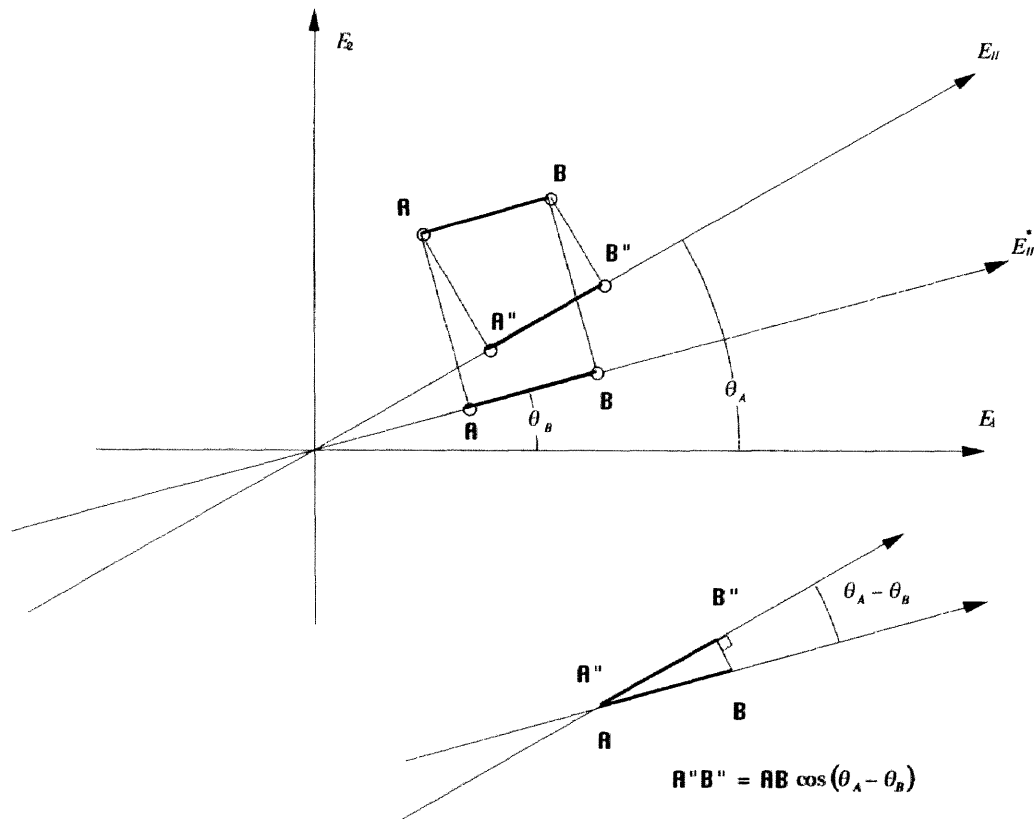


図 3.5 リニアフォノン歪みの補正.

て $\theta$ を変化させることにより計算される周期長は $\overline{AB}$ である。リニアフォノン歪みに対する補正を加えることにより周期長は $\overline{A''B''}$ になる。ただし、実空間において行うリニアフォノン歪みの補正は、逆空間上において逆格子ベクトルに対して行うときには、実空間で行う場合の逆数をかけることによりなされる。

図中の、 $\theta_a$ はマトリックス(2.29)に用いた角度になり、(1/0-1/0-1/0)近似結晶を考える場合には、 $\theta_a = \tan^{-1} \frac{0}{1}$ とおくことができる。 $\theta_b$ は物理空間の傾きであるので、 $\theta_b = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$ を満たす。各正弦および余弦成分は、次式で表される。

$$\begin{aligned} \sin \theta_a &= 0, \quad \cos \theta_a = 1 \\ \sin \theta_b &= \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}, \quad \cos \theta_b = \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

図3.5を参考にすると、補正項として基本ベクトルに $\cos(\theta_a - \theta_b)$ をかければよい。

$$\cos(\theta_a - \theta_b) = \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b = \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}} \quad (3.3)$$

従って、(1/0-1/0-1/0)近似結晶の格子定数はリニアフォノンの影響を取り除くことにより次式で与えられる。

$$a_{1/0-1/0-1/0} = 2 a_R \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}} \quad (3.4)$$

本論分で取り扱うAl-Mg-Zn準結晶の格子定数は約5.16Åであるので、これを用いると、(1/0-1/0-1/0)近似結晶の格子定数は約8.778Åになる。同一合金系で発見されている格子定数 $a = 8.552$ Åの単純立方晶である $Mg_2Zn_{11}$ がまさにこの(1/0-1/0-1/0)近似結晶であることが

報告されている<sup>[3]</sup>. 格子定数が多少ずれているのは, 準結晶が得られるの組成と  $Mg_2Zn_{11}$  の組成が異なっているためであり, 組成を同じにする作業 (平均原子半径を用いて規格化) により, 2つの値は誤差範囲で一致する.

以上示したように, 逆格子基本ベクトルを考えることによって, 近似結晶の格子定数を対応する準結晶の準格子定数  $a_R$  と関係付けることができる. これまで扱ってきた3つの射影角をすべて同じ有理数にとる場合には, 立方晶系となる. (1/0-1/0-1/0) 近似結晶に代表される立方晶系近似結晶の格子定数は, 以下のように一般的化して求めることができる.

ウインドウのすべての傾を  $\tan\theta = \frac{q}{p}$  に近似させると, ( $p/q-p/q-p/q$ ) 近似結晶になる. (2.29) における行列要素である正弦および余弦は次式で与えられる.

$$\sin\theta_a = \frac{q}{\sqrt{p^2 + q^2}}, \quad \cos\theta_a = \frac{p}{\sqrt{p^2 + q^2}} \quad (3.5)$$

マトリックス (2.29) により, 6次元超立方格子の基本ベクトルを射影することにより得られる物理空間  $G_{II}$  内の6本の逆格子基本ベクトルは,

$$\begin{aligned} \bar{g}_1'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2 + q^2)} a_{6D}} (0, q, p) \\ \bar{g}_2'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2 + q^2)} a_{6D}} (p, 0, q) \\ \bar{g}_3'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2 + q^2)} a_{6D}} (q, p, 0) \\ \bar{g}_4'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2 + q^2)} a_{6D}} (-q, p, 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{g}_5'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2+q^2)} a_{6D}} (-p, 0, q) \\ \bar{g}_6'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2+q^2)} a_{6D}} (0, -q, p)\end{aligned}\quad (3.6)$$

で表すことができる。  $p, q$  は整数であるので、逆格子は次式で示す3つの逆格子基本ベクトルの整数係数線形結合によりはられる。

$$\begin{aligned}\bar{g}_1 &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2+q^2)} a_{6D}} (1, 0, 0) \\ \bar{g}_2 &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2+q^2)} a_{6D}} (0, 1, 0) \\ \bar{g}_3 &= \frac{2\pi}{\sqrt{2(p^2+q^2)} a_{6D}} (0, 0, 1)\end{aligned}\quad (3.7)$$

この結果から、リニアフォノン歪みの補正をしていない格子定数は次式で与えられる。

$$a_{p/q-p/q-p/q} = \sqrt{2(p^2+q^2)} a_{6D} = 2 a_R \sqrt{p^2+q^2} \quad (3.8)$$

リニアフォノン歪みに対する補正項は、(3.2) と (3.5) を用いて次式で表せる。

$$\cos(\theta_a - \theta_b) = \frac{p\tau + q}{\sqrt{(1+\tau^2)(p^2+q^2)}} \quad (3.9)$$

(3.8) および (3.9) より ( $p/q-p/q-p/q$ ) 近似結晶の格子定数は次式で表される。

$$a_{p/q-p/q-p/q} = 2 a_R \sqrt{p^2+q^2} \times \frac{p\tau + q}{\sqrt{(1+\tau^2)(p^2+q^2)}} = \frac{2 a_R (p\tau + q)}{\sqrt{1+\tau^2}}$$

$$= \frac{2 a_R (p\tau + q)}{\sqrt{2 + \tau}} \quad (3.10)$$

Al-Mg-Zn合金系における(1/1-1/1-1/1)近似結晶の場合、その格子定数は約14.13 Åである。また、同合金系の準結晶における準格子定数は、5.16 Åであり、これを(3.10)に代入すると14.20 Åになる。実験値と計算値は、準結晶と近似結晶の得られた組成を考慮すると、完全に一致している。また、同合金系では(2/1-2/1-2/1)近似結晶も安定相として存在することを、本研究において発見したが、その格子定数は22.91 Åであり、計算値の22.98 Åとよく一致していることが確認できる。ちなみに、比較に用いた近似結晶の形成組成は、準結晶の形成組成と比較すると、平均的な原子半径が、準結晶 > (2/1-2/1-2/1) 近似結晶 > (1/1-1/1-1/1) 近似結晶になっている。また、(3.10)から準格子定数の逆算を行うと、準結晶、(2/1-2/1-2/1) 近似結晶、(1/1-1/1-1/1) 近似結晶の順で、5.16 Å、5.14 Åおよび5.13 Åになっていることがわかった。この関係については、第5章において議論を行うことにする。

本論文中で扱う準結晶は、立方晶系の準結晶のみであるが、(3/2-2/1-2/1) 近似結晶のように、射影角が異なる場合を引き続き考察する。

( $\frac{p_1}{q_1} - \frac{p_2}{q_2} - \frac{p_3}{q_3}$ ) 近似結晶を考える。射影により得られる6本の逆格子基本ベクトルは、以下の式で表すことができる。

$$\bar{g}_1'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( 0, \frac{q_2}{\sqrt{(p_2^2 + q_2^2)}}, \frac{p_3}{\sqrt{(p_3^2 + q_3^2)}} \right)$$

$$\bar{g}_2'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{p_1}{\sqrt{(p_1^2 + q_1^2)}}, 0, \frac{q_3}{\sqrt{(p_3^2 + q_3^2)}} \right)$$

$$\bar{g}_3'' = \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{q_1}{\sqrt{(p_1^2 + q_1^2)}}, \frac{p_2}{\sqrt{(p_2^2 + q_2^2)}}, 0 \right)$$

$$\begin{aligned}
\bar{g}_3'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{-q_1}{\sqrt{(p_1^2 + q_1^2)}}, \frac{p_2}{\sqrt{(p_2^2 + q_2^2)}}, 0 \right) \\
\bar{g}_5'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{-p_1}{\sqrt{(p_1^2 + q_1^2)}}, 0, \frac{q_3}{\sqrt{(p_3^2 + q_3^2)}} \right) \\
\bar{g}_6'' &= \frac{2\pi}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( 0, \frac{-q_2}{\sqrt{(p_2^2 + q_2^2)}}, \frac{p_3}{\sqrt{(p_3^2 + q_3^2)}} \right)
\end{aligned} \tag{3.11}$$

(3.11) の各要素に補正項である (3.9) の逆数をかけると,

$$\begin{aligned}
\bar{g}_1'' &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( 0, \frac{q_2}{p_2\tau + q_2}, \frac{p_3}{p_3\tau + q_3} \right) \\
\bar{g}_2'' &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{p_1}{p_1\tau + q_1}, 0, \frac{q_3}{p_3\tau + q_3} \right) \\
\bar{g}_3'' &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{q_1}{p_1\tau + q_1}, \frac{p_2}{p_2\tau + q_2}, 0 \right) \\
\bar{g}_4'' &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{-q_1}{p_1\tau + q_1}, \frac{p_2}{p_2\tau + q_2}, 0 \right) \\
\bar{g}_5'' &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( \frac{-p_1}{p_1\tau + q_1}, 0, \frac{q_3}{p_3\tau + q_3} \right) \\
\bar{g}_6'' &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} a_{6D}} \left( 0, \frac{-q_2}{p_2\tau + q_2}, \frac{p_3}{p_3\tau + q_3} \right)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

$p_i, q_i$  ( $i=1,2,3$ )は全て整数であるため, 各ベクトル成分をよく考慮することにより, これらのベクトルによる整数係数線形結合を表すためには,  $\bar{e}_1'', \bar{e}_2'', \bar{e}_3''$  (基底) 方向のベクトルとして, 次式で表す逆格子基本ベクトルが必要である.

$$\begin{aligned}
\bar{g}_1 &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} (p_1\tau + q_1) a_{6D}} (1, 0, 0) \\
\bar{g}_2 &= \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2} (p_2\tau + q_2) a_{6D}} (0, 1, 0)
\end{aligned}$$

$$\bar{g}_3 = \frac{2\pi\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{2}(p_3\tau+q_3)a_{6D}}(0,0,1) \quad (3.13)$$

以上より，(3.13)で与えられたベクトルにより， $(\frac{p_1}{q_1} - \frac{p_2}{q_2} - \frac{p_3}{q_3})$  近似結晶の逆格子ベクトルがはられる．また，得られる格子定数はそれぞれ，

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sqrt{2}(p_1\tau+q_1)}{\sqrt{2+\tau}} a_{6D} = \frac{2(p_1\tau+q_1)}{\sqrt{2+\tau}} a_R \\ b &= \frac{2(p_2\tau+q_2)}{\sqrt{2+\tau}} a_R \\ c &= \frac{2(p_3\tau+q_3)}{\sqrt{2+\tau}} a_R \end{aligned} \quad (3.14)$$

である．また，(3.14)において  $\frac{p_1}{q_1} = \frac{p_2}{q_2} = \frac{p_3}{q_3} = \frac{p}{q}$  にすることにより，(3.10)を満たしていることも確認できる．

Elser<sup>[2]</sup>は上に述べた方法とは異なる方法で近似結晶の格子定数を算出している．Elserによって報告された式を理解するためには，逆格子空間の基本ベクトルを考えるより実格子空間を考えた方が便利である．単純化のために2次元から1次元への射影を考える．

2次元正方格子がはられた実空間において，1次元物理空間  $E_{||}$  に射影された2次元平面の格子点は， $E_{||}$  軸が2次元正方格子となす角として  $\theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau}$  を満たす場合にはフィボナッチ格子を形成する．2次元正方格子の格子点を制限するウインドウにリニアフェイゾン歪みを導入することにより，射影により得られる構造は周期構造になる．その結果，フィボナッチ格子の構成要素である  $L$  と  $S$  の組み合わせによりその周期長を記述することができる．例えば，1次元の2/1-近似結晶は  $2L+S$  の周期をもつことが確かめられる．同様に， $p/q$ -近似結晶は  $pL+qS$  の周期を有する．フィボナッチ数列の性質上，次の世代の近

似度をもつ近似結晶は、 $\frac{(p+q)}{p}$ -近似結晶になり、その周期は  $p/q$ -近似結晶と同様に計算すると  $(p+q)L+pS$  の長さになる。また、フィボナッチ格子の性質  $\frac{L}{S}=\tau$  を用いると  $p/q$ -近似結晶と  $\frac{(p+q)}{p}$ -近似結晶の周期はそれぞれ  $L$  のみで表され、

$$a_{p/q} = \left(p + \frac{q}{\tau}\right) L$$

$$a_{(p+q)/p} = \left(p + q + \frac{p}{\tau}\right) L = \left(p \left[1 + \frac{1}{\tau}\right] + q\right) L = (p\tau + q) L = \tau \left(p + \frac{q}{\tau}\right) L$$

(3.15)

になる。(3.15) より、近似度が1つ進むことにより、周期は  $\tau$  倍されていくことがわかる。

Elser<sup>[2]</sup>は、(3.4) 式で表される最も近似度の低い (1/0-1/0-1/0) 近似結晶の格子定数を用いて、周期が黄金無理数  $\tau$  倍されていることから、 $n$  世代目に相当する  $\left(\frac{F_n}{F_{n-1}} - \frac{F_n}{F_{n-1}} - \frac{F_n}{F_{n-1}}\right)$  近似結晶の格子定数を次式で表した。

$$a_{F_n / F_{n-1} - F_n / F_{n-1} - F_n / F_{n-1}} = a_{1/0-1/0-1/0} \tau^{n-1} = 2a_R \frac{\tau^n}{\sqrt{2+\tau}} \quad (3.16)$$

この式は、フィボナッチ数列の性質である  $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$  を用いることにより式 (3.10) になることを容易に証明することが可能である。



### 3.1.3 近似結晶の回折強度

2章から、高次元法により逆空間における準結晶と近似結晶の回折点（逆格子点）を算出する方法を説明してきた。また高次元法では、回折強度は、高次元超逆格子点の位置ベクトルの補空間成分に依存していることを示した。しかし、2章で議論した準結晶の回折強度には、原子散乱因子が含まれていないという問題が依然として存在する。A. S. を用いる高次元切断法において、準格子を原子で埋めるモデルが完全ならば、回折強度を計算することが可能である。しかし、現実存在する準結晶のモデルは今だ確立しておらず、準結晶の回折強度を定量的に計算することは成功していない。

電子線回折実験では、回転対称性を観察することが可能であるため、準結晶や近似結晶の同定をするためには、回折強度はあまり重要ではなく、今まで述べてきた議論だけで十分であった。一方、ディフラクトメータを用いた角度分散法でX線回折実験を行い、準結晶や近似結晶を同定する場合には、2.4.2節で触れたように、その強度比が極めて重要な情報をもたらす。高次元法では、回折強度を高次元逆格子ベクトルの補空間成分  $|\vec{g}^\perp|$  用いて概算することはできる。しかし、原子散乱因子が欠如しているため、実際に準結晶に観察される強度比を計算することはできない。近似結晶は準結晶と類似の構造を有し、様々な近似度の近似結晶が無限に存在する。近似結晶の回折線は準結晶の回折線の極めて近くに存在するので、近似結晶や準結晶の同定をするためには、ピークの強度比に関する詳細な解析が必要である。

Edagawaら<sup>[6]</sup>は高次元法を用いて、同じ高次元超格子から準格子と近似結晶の構造が作成できること、さらに、双方のX線回折スペクトルの差が、ピークの分離として表せることに目を着けた。彼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ファレンスとして用い、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。例えば，準結晶の  $(2\ 2\ 1\ 0\ 0\ 1)$  ピークは多重度  $3\ 0$  である。これが  $(1/1-1/1-1/1)$  近似結晶に変態する場合，多重度  $3\ 0$  のうち  $6$  個が  $(6\ 0\ 0)$  面になり，残りの  $2\ 4$  個が  $(5\ 3\ 2)$  面となる。このことは，(2.29) のマトリックスを用いて確かめることができる。 $(2\ 2\ 1\ 0\ 0\ 1)$  面は正  $2\ 0$  面体型準結晶における最強回折線であるため， $(6\ 0\ 0)$  面は相対強度として  $100 \times \frac{6}{30}$  の強度をもつピークになる。また格子定数は，前節で説明した方法で計算され，その結果を元にピーク的位置は決定される。準結晶において強度の弱い回折線が，近似結晶になることによりいくつかのピークに分離すれば，その強度が分散し，益々小さなピークになるはずである。そこで Edagawa ら<sup>[6]</sup> は準結晶で強く現われるピークのみ注目し，それらが  $(3/2-2/1-2/1)$  相および  $(2/1-2/1-2/1)$  相に近似結晶化することにより分裂するピーク位置と強度比を計算し，実験値とよく一致する結果を報告した。表 3.1 に  $(1/1-1/1-1/1)$  近似結晶と  $(2/1-2/1-2/1)$  近似結晶について計算された値を示す。ただし強度は，最強線の強度を  $1000$  に規格化した。その結果を図 3.6 に実験データと共に示す。計算値と実験値は極めてよく一致している。

表 3.1 準結晶と近似結晶の回折線

Quasicrystal		(1/1-1/1-1/1) Approximant Crystal				(2/1-2/1-2/1) Approximant Crystal			
		INDEX	Multi.	Q( $\text{\AA}^{-1}$ )	Int.	INDEX	Multi.	Q( $\text{\AA}^{-1}$ )	Int.
111000	20	310	12	1.397	115	5 2 0	12	1.471	115
		222	8	1.531	77	3 3 3	8	1.419	77
111100	30	3 2 1	24	1.654	46	5 3 2	24	1.684	46
		4 0 0	6	1.768	12	6 0 0	6	1.639	12
111110	60	3 1 2	24	1.654	30	5 2 4	24	1.832	30
		4 1 1	24	1.875	30	6 1 2	24	1.749	30
		3 3 0	12	1.875	15	5 4 0	12	1.749	15
211111	12	5 0 3	12	2.577	581	8 0 5	12	2.577	581
221001	30	6 0 0	6	2.652	250	10 0 0	6	2.731	250
		5 3 2	24	2.724	1000	8 5 3	24	2.704	1000
222100	60	6 3 1	24	2.998	339	10 5 2	24	3.102	339
		5 4 3	24	3.125	339	8 6 5	24	3.054	339
		7 1 0	12	3.125	170	11 2 0	12	3.054	170
311111	12	6 0 4	12	3.187	284	10 0 6	12	3.186	184
332002	30	8 5 3	24	4.376	228	13 8 5	24	4.388	228
		10 0 0	6	4.420	57	16 0 0	6	4.371	57
333101	60	9 5 0	12	4.551	26	15 8 10	12	4.644	26
		7 5 6	24	4.636	51	11 8 10	24	4.612	51
		10 3 1	24	4.636	51	16 5 2	24	4.612	51

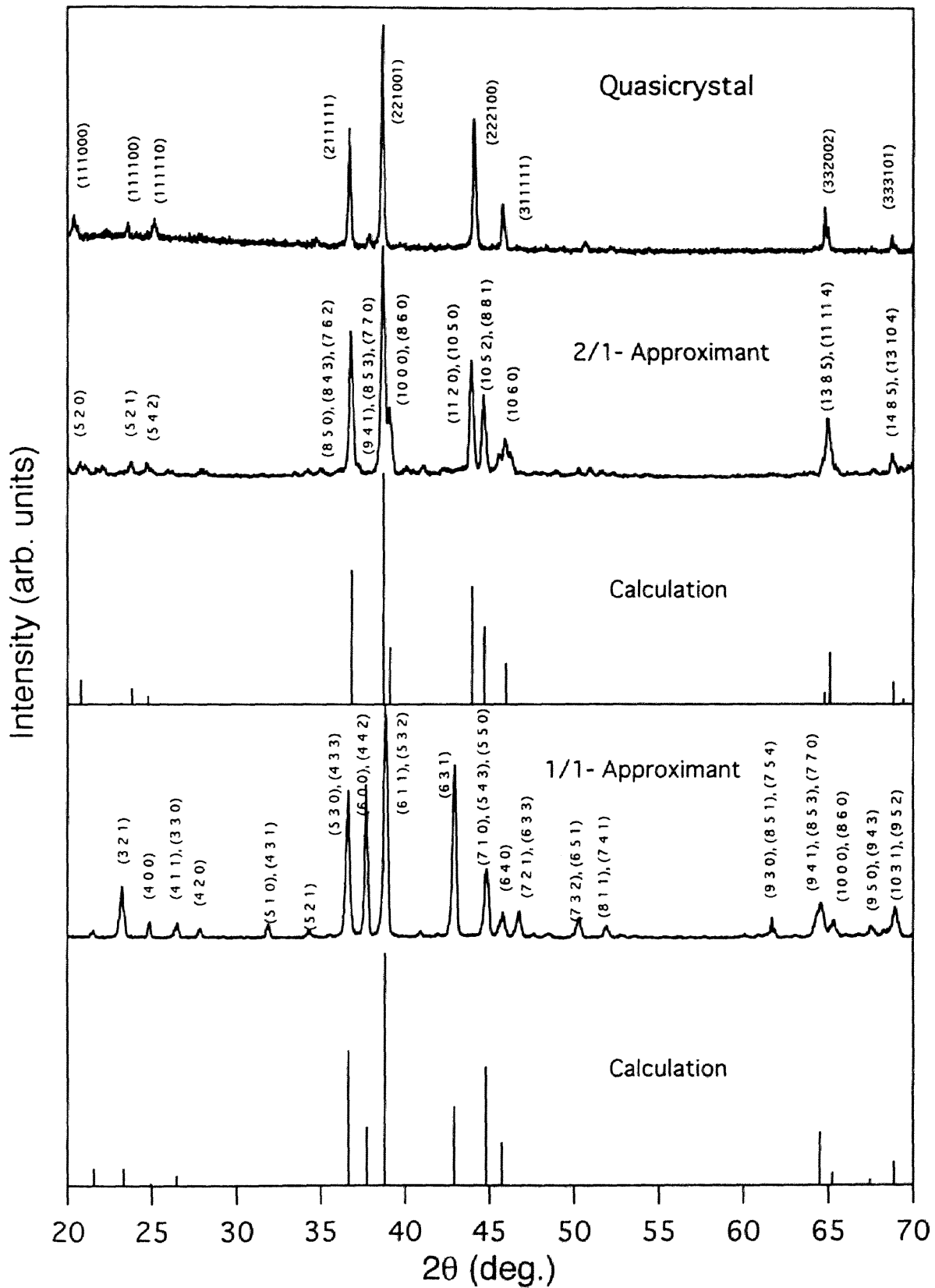


図 3.6 準結晶、1/1-近似結晶および2/1-近似結晶のX線回折スペクトルと、各近似結晶の計算による回折線。

## 3.2 その他の関連結晶相

### 3.2.1 正20面体局所配向秩序

前節までに、高次元法により準結晶や近似結晶の構造が記述できることを説明した。しかしながら、正20面体的配向秩序が生まれる原因については、高次元法は全くその答えを与えない。そこで、原子配位として、正20面体クラスターを記述可能な、4原子4面体配位について考えてみることにする。

剛体球的な原子を2次元的に配列すると、原子は最も密に詰まる方法、すなわち六角格子を形成することは容易に想像できる。これが、3次元であった場合、原子の詰まり方は、最密充填である正4面体の各頂点に原子を配置した充填構造を選択するであろう。特に、単純金属間における典型的な金属結合では、結合は等方的である場合が多く、しばしば剛体球的に原子が配列する。単純金属や貴金属元素の多くは、h.c.p. や f.c.c. の構造を有するが、これらの構造も4面体配位結合により形成している。さらに準結晶に関連する13原子正20面体クラスターも、剛体球的に作成可能な正4面体を、わずかに歪ませ、一つの頂点を共有するように20個重ねることにより作成できることが知られている。このような結合形態において重要なことは、如何に原子を密に詰めるかである。表3.2にOhashi<sup>[3]</sup>によりまとめられた体積充填率を示す。表から明らかかなように、最も体積充填率が高い構造は4原子正4面体である。13原子から構成される正20面体原子クラスターも、f.c.c. と同程度の極めて高い体積充填率を有している。

最密充填構造の特徴は、単純金属や貴金属などの配向結合性を持たない原子で構成される金属間化合物にしばしば現れる。その構造的特徴は、FrankとKasperに<sup>[7] [8]</sup>より研究されたことから、4面体配位により構成されるいくつかの金属間化合物は、Frank-Kasper相と呼ばれている。次節で、Frank-Kasper相について説明を行う。

表 3.2 各種クラスターの体積充填率

Lattice	Packing fraction
diamond	0.34009
simple cubic	0.52360
body-centered cubic	0.68017
body centered tetragonal	0.69813
face centered cubic or hexagonal close packed	0.74048
tetrahedron	0.7797
dense random packing	0.636
Icosahedron of 12 spheres	0.60378
Icosahedron of 13 spheres	0.72585
Mackay icosahedron of 54 spheres	0.72362
Mackay icosahedron of 55 spheres	0.69760
prolate 3-D Penrose rhombohedron	0.777
oblate 3-D Penrose rhombohedron	0.720

正 20 面体的配向秩序を有した原子クラスターを、最密充填結合方法で作成しようとする、クラスターが大きくなるに従い、構造内にフラストレーションが生じる。そのフラストレーションの影響で、単範囲には存在し得た正 20 面体的な充填は、3次元空間を埋め尽くす条件の基に、結晶に変態してしまう。正 20 面体的構造が、どのように結晶の構造に取って代わられるかは非常に興味深く、理論的に、単範囲で正 20 面体的クラスターの安定性に関するいくつかの報告がなされている。Hoareら<sup>[9]</sup> は 64 原子クラスターまで、Beckら<sup>[10]</sup> は 54 原子クラスターまで正 20 面体的配向秩序が安定に形成されることを報告している。また、Honeycuttら<sup>[11]</sup> は正 20 面体的クラスターは数千個のクラスターまで正 20 面体的配向秩序を保ち結晶化しないという計算結果を報告している。低温における実験では、Fargesら<sup>[12]</sup>により、150

個の希ガス原子からなる正 20 面体的クラスターが観察された報告がなされている。さらに, Steinhardtら<sup>[13]</sup> は, 分子動力学を用いて急冷合金中に 864 原子までの正 20 面体的な配向秩序が可能であることを示している。

本研究で用いる R T 型準結晶の (1/1-1/1-1/1) 近似結晶は, Frank-Kasper 相であり, 45 原子からなる正 20 面体的なクラスターを有する。少なくとも, このタイプの準結晶も同様の原子充填による局所配向秩序を有すると考えられる。したがって, 準結晶の安定性を議論するためには, 局所構造に関する知識として, 以上に述べたことを認識しておく必要がある。本論文中では, 5 章で準結晶と近似結晶の安定性に関する議論を行う。

### 3.2.2 Frank-Kasper 相

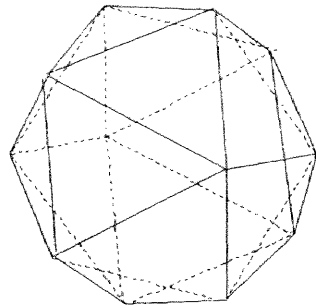
Frank と Kasper<sup>[7],[8]</sup> は, 以下に示すような特徴を持つ配位多面体 (図 3.7 参照) について研究を行い, すでに知られている幾つかの結晶相がこれらの多面体と, 歪んだ 4 原子 4 面体により構成されていることを発見した。配位多面体の特徴は

- (1) 多面体の面は全て三角形である
- (2) それぞれの頂点に 5 あるいは 6 本の辺が集まる

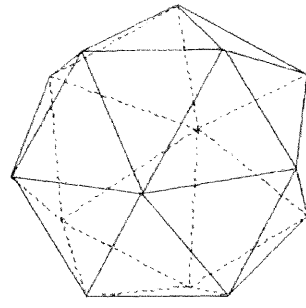
で表される。これらの配位多面体は, Kasper の多面体と呼ばれている。

図 3.7 に示す 4 つの多面体が Kasper の多面体の条件を満たす。これらの多面体の各面は 3 つの原子からなっていることがわかる。

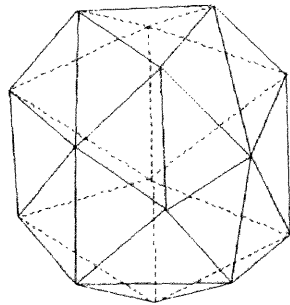
CN 12 多面体 (多面体の中心と各頂点に原子を配置した場合に中心元素の配位数 Coordination Number が 12 になる多面体) は正 20 面



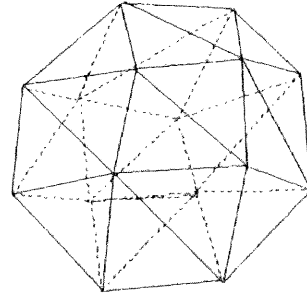
CN12



CN14



CN15



CN16

図 3.7 4 種類の Kasper 多面体.

体である。CN12 多面体は、20 個の正 4 面体を組み合わさることにより構成される。

CN14 多面体は、CN12 多面体の正 20 面体の 1 つの 5 回軸方向に存在する表と裏の 5 角錐を 6 角錐に変化させる。この変化により、5 回軸と平行で側面に存在していた 10 個の 3 角形の面が 12 個になり、新たな多面体を形成する。この構造は、面が 4 枚頂点が 2 個増え、14 頂点 24 面体になる。

5 角錐のかわりに、3 つの 6 角錐をそれぞれ互いに一組の辺を共有するようにつなぎあわせ、共有されていない頂点を結ぶと、26 面 15 頂点の多面体すなわち CN15 多面体が出来上がる。



CN 1 6 多面体を作成する場合， 4 つの 6 角錐を 2 つずつの組に分け，一つの辺を共有させる．共有した辺の両側部に， 3 角形を配置し半球上にする．この作業で作成された半球状の多面体を， 2 つ重ね合わせ作成した多面体が， 2 8 面 1 6 頂点の CN 1 6 多面体になる．（一連の作業は図 3.7 の 6 つ辺が集まる頂点（6 配位頂点）を考慮することにより理解できる．）

CN 1 4 多面体， CN 1 5 多面体， CN 1 6 多面体は正 2 0 面体である CN 1 2 多面体に Discrimination-Line をそれぞれ， 2， 3， 4 本導入した構造である． Discrimination-Line の導入により， 5 配位頂点が 6 配位頂点に変化したと考えることも可能である． 6 配位頂点の数は，それぞれの多面体で 2， 3， 4 個になる．

Kasper 多面体の各頂点と中心に原子修飾した上に， 体積充填率を高く保ったまま原子が結合するとすれば， 各面を構成する 3 つの原子上に各 1 個ずつの原子が配置する．見方を変えれば， Kasper の多面体は多面体の面を構成するの 3 つの原子と， その上に乗せたもう 1 つの原子で構成される 4 面体に囲まれる．面の上に置かれた各原子は， Kasper の多面体の各頂点（5 配位か 6 配位）の原子を囲んでいるので， それらの原子により再び 5 角形又は 6 角形の面が構成される．この面の上に原子を配置することにより再び面ができ， この繰り返しで結晶構造の単位胞となる原子クラスターを構成し， 空間を隙間なく密に埋めることができる．このような性質をもつ結晶相は Frank-Kasper 相と呼ばれている． Frank-Kasper 相の局所配向の仕方は， 明らかに 4 面体充填法である．

表 3.3 に Ohasi<sup>[3]</sup>により示された Frank-Kasper 相および関係する結晶相の配位数を示す．表 3.3 に示した多くの Frank-Kasper 相のなかで， タイプ T として書かれた  $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ <sup>[14]</sup> は， R T 型準結晶の (1/1-1/1-1/1) 近似結晶である． 3.1 節の議論により， 準結晶と近似結晶では， 局所的配位構造が同じであることが予想される．すなわち， 準結晶（特に R T 型準結晶）は， 剛体球的な 4 面体配位と密接な関係を有する

ことを表していると考えられる。

表 3.3 Frank-Kasper相と関連結晶相の結晶構造データ

Type	Examples	Atoms per unit cell	Space group	%polyhedron of Zn.n				
				Z=12	14	15	16	$\bar{Z}$
A15	Cr <sub>3</sub> Si	8	Pm $\bar{3}$ n	25.0	75.0	0.0	0.0	13.500
$\sigma$	Cr <sub>46</sub> Fe <sub>54</sub>	30	P4 <sub>2</sub> /mmm	33.3	53.4	13.3	0.0	13.467
$\nu$	Mn <sub>81.5</sub> Si <sub>18.5</sub>	186	Immm	39.8	42.9	10.8	6.5	13.441
Z	Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	8	P6/mmm	42.8	28.6	28.6	0.0	13.428
P	Mo <sub>42</sub> Cr <sub>18</sub> Ni <sub>40</sub>	56	Pbnm	42.9	35.7	14.3	7.1	13.428
$\delta$	MoNi	56	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	42.9	35.7	14.3	7.1	13.428
K	Mn <sub>77</sub> Fe <sub>4</sub> Si <sub>19</sub>	220	C2	45.5	34.5	7.3	12.7	13.418
R	Mo <sub>31</sub> Co <sub>18</sub> Cr <sub>51</sub>	159	R $\bar{3}$	51.0	22.6	11.3	15.1	13.396
$\mu$	Mo <sub>6</sub> Co <sub>7</sub>	39	R $\bar{3}$ m	53.8	15.4	15.4	15.4	13.385
-	K <sub>7</sub> Cs <sub>7</sub>	23	P6 <sub>3</sub> /mmc	53.8	15.4	15.4	15.4	13.385
p $\sigma$	W <sub>6</sub> (Fe, Si) <sub>7</sub>	26	Pnam	53.8	15.4	15.4	15.4	13.385
M	Nb <sub>48</sub> Ni <sub>39</sub> Al <sub>13</sub>	52	Pnam	53.8	15.4	15.4	15.4	13.385
I	V <sub>41</sub> Ni <sub>36</sub> Si <sub>23</sub>	228	Cc	57.9	10.5	10.5	21.1	13.369
C	V <sub>2</sub> (Co, Si) <sub>3</sub>	50	C2/m	60.0	8.0	8.0	24.0	13.360
T	Mg <sub>32</sub> (Al,Zn) <sub>49</sub>	162	Im $\bar{3}$	60.5	7.4	7.4	24.7	13.358
X	Mn <sub>45</sub> Co <sub>40</sub> Si <sub>15</sub>	74	Pnnm	62.2	5.4	5.4	27.0	13.351
-	Mg <sub>4</sub> Zn <sub>7</sub>	110	C2/m	63.7	3.6	3.6	29.1	13.345
C14	MgZn <sub>2</sub>	12	P6 <sub>3</sub> /mmc	66.7	0.0	0.0	33.3	13.333
C15	MgCu <sub>2</sub>	24	Fd $\bar{3}$ m	66.7	0.0	0.0	33.3	13.333
-5	$\beta$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1168	Fd $\bar{3}$ m	59.6	7.9	6.8	22.9	13.260

### 3.2.3. $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (FK相)

準結晶や近似結晶が発見される以前の1957年にBergmanら<sup>[14]</sup>は、Frank-Kasper相の一つで、(1/1-1/1-1/1)近似結晶である $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ についてその構造を解析している。図3.8にその構造を、また表3.4にそのサイト情報を示す。また、表3.5には同一結晶構造を有する合金系を示す。通常、この相はFrank-Kasper相と呼ばれることが多い。本論文中でもそれに従い、特にことわらないかぎり、以後この結晶相をFrank-Kasper相あるいはFK相と記することにする。

FK相は、以下に示す(1)～(3)の特徴を有する。

- (1) 大小2種類の大きさの原子が、4面体構造で剛体球的な充填をすることより結晶構造が構成されている。大きい原子はMg (Goldschmidt半径1.60 Å)であり、小さい原子は、AlおよびZn (それぞれ1.43 Å, 1.38 Å)である。
- (2) 中心に13個の原子からなる正二十面体クラスター (Kasper多面体: CN12多面体)を持ち、その周りにFrank-Kasper相を構成する規則に従い原子を配置することにより、以下に示す5層の正20面体型対称性を保ったクラスターを形成する。
  - ① 正二十面体 (Aサイト1個+Bサイト12個)
  - ② 五角十二面体 (Dサイト8個+Eサイト12個)
  - ③ 菱型三十面体1 (Cサイト12個)
  - ④ サッカーボール (Gサイト12個+Fサイト48個)
  - ⑤ 菱型三十面体2 (Hサイト12個+隣のセルのDサイト20個を含む)

完全に、正20面体型対称性を有しているのは③までである。④層目のサッカーボールクラスターは、大小2種類の構成原子によ

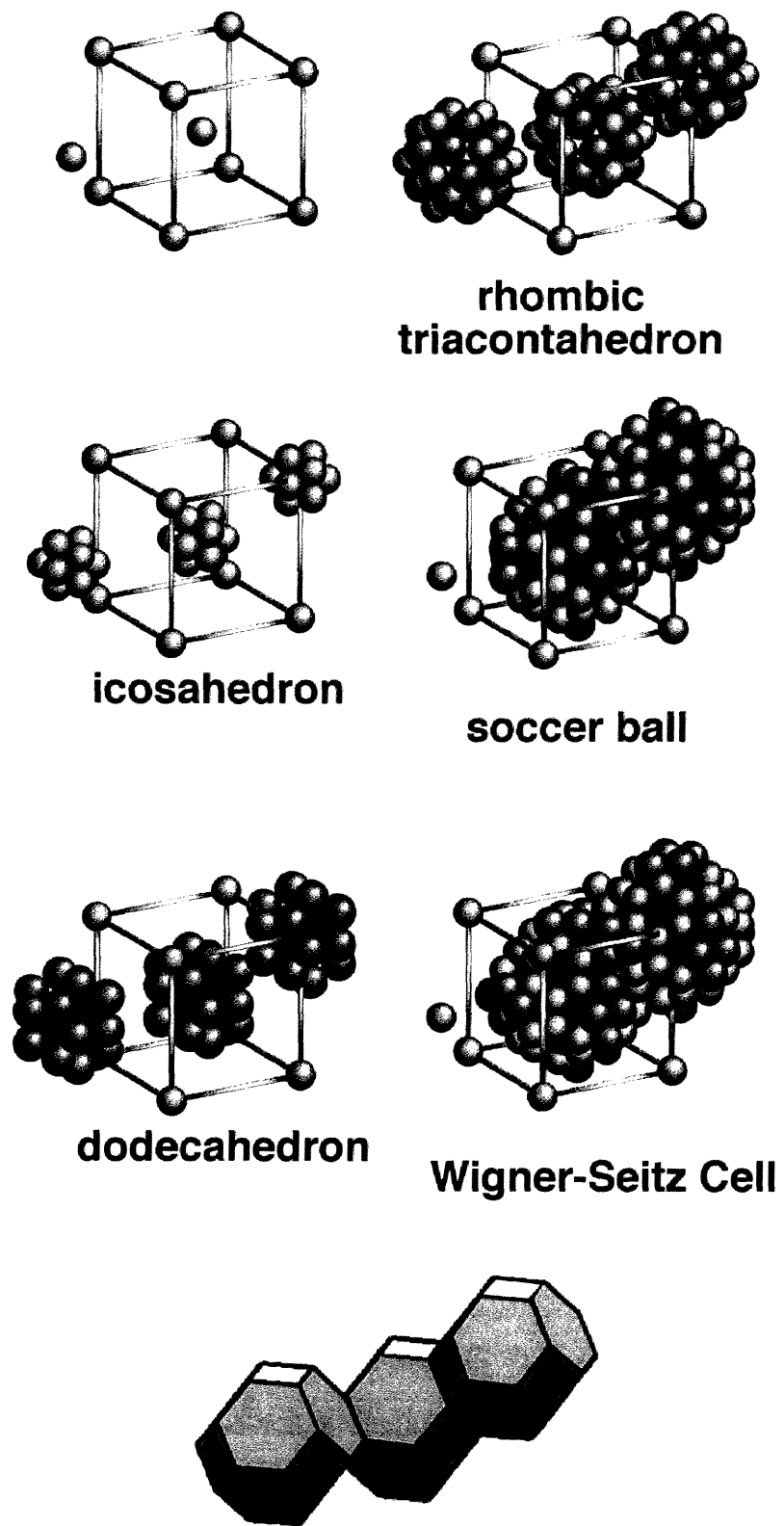


図 3.8 Frank-Kasper相の結晶構造.

表 3.4 Frank-Kasper相の結晶構造データ

Site	Position	Positional Parameters			Kind of Atom (%)		
		X	Y	Z	Mg	Al	Zn
A	2 : (a)	0.0000	0.0000	0.0000	0	80	20
B	24 : (g)	0.0000	0.0908	0.1501	0	19	81
C	24 : (g)	0.0000	0.1748	0.3007	0	43	57
D	16 : (f)	0.1836	0.0000	0.0000	100	0	0
E	24 : (g)	0.0000	0.2942	0.1194	100	0	0
F	48 : (h)	0.1680	0.1860	0.4031	0	36	64
G	12 : (e)	0.4002	0.0000	0.0000	100	0	0
H	12 : (e)	0.1797	0.0000	0.0000	100	0	0

表 3.5 Frank-Kasper相が存在する3元合金系

Mg系	Mg-Al-Zn, Mg-Al-Cu, Mg-Al-Ag, Mg-Ga-Zn
Li系	Li-Al-Cu, Li-Al-Zn, Li-Ga-Zn, Li-Ni-Si, Li-Cu-Si
Na系	Na-Ge-Au, Na-Si-Au, Na-Sn-Au

り構成されている。完全な正20面体的クラスターとして見る場合には、その配置の仕方に問題がある。正20面体が有する15本の2回軸のうち、隣り合わない3本は直交し、その方向はb. c. c. の結晶軸に一致する。サッカーボールクラスター上のGサイトのMg原子は、この2回軸方向に垂直な面にのみ配置されている。そのため、このクラスターはもはや正20面体的対称性を持ち得ない。しかし、原子種には着目せずに原子位置のみを考えた場合には、隣接するクラスター内の原子まで考え、137原子からなる菱型30面体クラスターを構成する。

- (3) 体心立方格子であり、単位胞に162個の原子を有する。③層のサッカーボールクラスターの上に、12個の原子を配置することによりb. c. c. のウィグナーザイツセル構造である14面体を形成する。15本の2回軸のうち、隣り合わない3本はb. c. c. の結晶軸に一致し、最後に配置した12個の原子はその方向にのみ配置している。しかも、サッカーボール上の原子と、最後の12個の原子は隣接したウィグナーザイツセルと共有されるため、ウィグナーザイツセル内の原子は、 $1 + 12 + 20 + 12 + 60 / 2 + 12 / 2 = 81$ 個になる。b. c. c. は単位胞内に2つの格子点を有するので、FK層は162個の原子からなる結晶であると表現される。

以上示したように、FK相の内部は極めて正20面体的であることから、高次元法で記述される近似結晶は、準結晶と同じ局所構造を有すると表現される。また、FK相はRT型準結晶の近似結晶であるので、FK相の局所配向秩序である4面体的な原子充填は、RT型準結晶の特徴と見なせる。

### 3.2.4 Laves相

多くの合金系には、 $AB_2$ の組成配合比で記述される金属間化合物が存在する。Lavesら<sup>[15]</sup>は $AB_2$ の組成配合比で記述される3種類の金属間化合物 ( $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ ) に関する系統的な研究を行った。図3.9にその構造を示す。これらの構造を有する金属間化合物はLaves相と呼ばれ、4面体構造の重ね合わせでその結晶構造が記述されている。また、図3.9に示すように、Laves相は大きな原子と小さな原子との組み合わせで構成されている。Laves相は正4面体構造でよく説明されることから剛体球的である特徴を持つ。Laves相を構成する2種類の構成原子のGoldschmidt半径比は1.05~1.68 (理想的には1.225) になっている<sup>[16]</sup>。

C15 Laves相と呼ばれる $MgCu_2$ 型構造は、単位胞に24個の原子を含む立方晶である。C15 Laves相の構造中のA原子は(100)方向にXYZ型の配列をし、A原子の隙間に存在するB原子により作られた正4面体構造が、(100)方向に頂点同士をつなぐ形で配列している。また、 $MgZn_2$ 型と $MgNi_2$ 型はそれぞれ単位胞に12個と24個の原子を持つ六方晶である。前者はC14 Laves相と呼ばれ、A原子が(001)方向にXY型の配列で並び、その隙間に存在するB原子は正4面体構造を形成し、底面と頂点を交互に共有する形で配列している。後者C36 Laves相において、A原子は(001)方向にXYXZの配列をし、B原子はC14 Laves相とC15 Laves相の場合のアレンジとして記述される。

この大きな原子数と小さな原子数との比は、構造式 $AB_2$ から明らかのように1:2である。前節で述べたFK相(39.5at%Mg)とその構成元素割合(33.3at%Mg)を比較すると非常に近いことに気がつく。特に、C14 Laves相である $MgZn_2$ 構造は前述したFK相が存在する合金系に

子化合物的であることも知られている。その例を図3.10に示す。平均価電子濃度 $e/a$ が1.8以下では $MgCu_2$ 構造を、2.0付近では $MgZn_2$ 構造をとることがわかる。

R T型準結晶および近似結晶と比較すると①共に4面体充填構造を有し、②形成領域が近く、かつ③電子化合物であるので、準結晶の研究をする上で、重要な役割を果たすことが予想される。本研究では、第8章においてその電子構造を準結晶および近似結晶と比較し考察する。

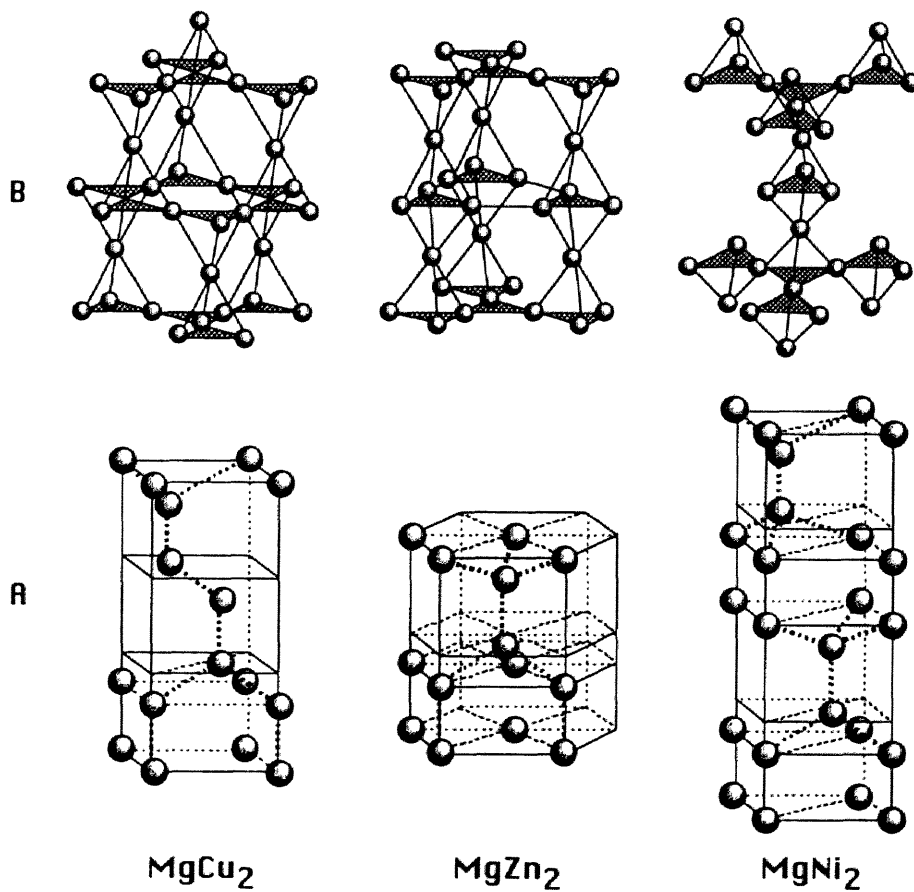


図3.9 Laves相 $AB_2$ の結晶構造。



表 3.6 Laves相の結晶構造データ

Structure Type	Crystal System	Space Group	Origin at	Atomic Positions
MgCu <sub>2</sub> (CN24)	f.c.c	Fd3m 24	Mg: 8a Cu: 16d	-1/8 -1/8 -1/8, 0 0 0, 1/4 1/4 1/4 5/8 7/8 7/8, 7/8 5/8 7/8, 7/8 7/8 5/8, 5/8 5/8 5/8
MgNi <sub>2</sub> (CN24)	hexagonal	P6 <sub>3</sub> /mmc 24	Mg(1): 4e Mg(2): 4f Ni(1): 6g Ni(2): 6h Ni(3): 4f	0 0 0.094, 0 0 -0.094, 0 0 0.594, 0 0 -0.306 1/3 2/3 0.844, 2/3 1/3 -0.844 2/3 1/3 1.344, 1/3 2/3 -0.344 1/2 0 0, 0 1/2 0, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2, 1/2 1/2 1/2 0.167 0.334 1/4, -0.334 -0.167 1/4, 0.167 -0.167 1/4, -0.167 -0.334 3/4, 0.344 0.167 3/4, -0.167 0.167 3/4 1/3 2/3 0.125, 2/3 1/3 -0.125 2/3 1/3 0.625, 1/3 2/3 0.375
MgZn <sub>2</sub> (CN12)	hexagonal	P6 <sub>3</sub> /mmc 12	Mg: 4f Zn(1): 2a Zn(2): 6h	1/3 2/3 0.062, 2/3 1/3 -0.062, 2/3 1/3 0.562, 1/3 2/3 0.438 0 0 0, 0 0 1/2 0.830 1.660 1/4, -1.660 -0.830 1/4, 0.830 -0.830 1/4, -0.830 -1.660 3/4, 1.660 0.833 3/4, -0.833 0.833 3/4

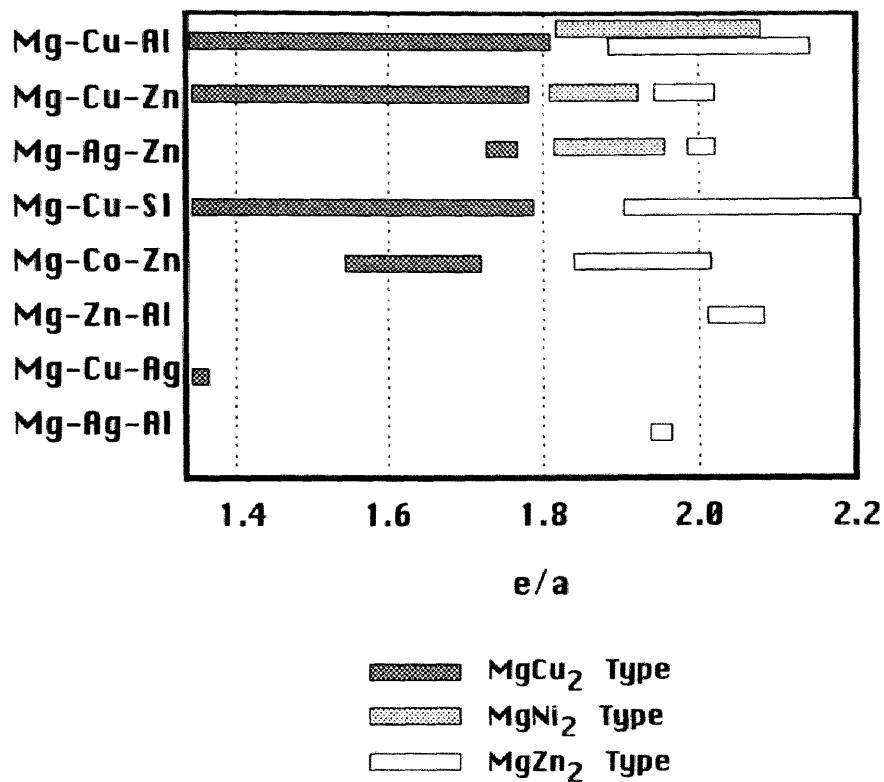


図 3.10 各種Laves相が生成する価電子濃度領域

### 3.2.5 $\alpha$ 相

R T型準結晶の(1/1-1/1-1/1)近似結晶は、F K相であった。一方、M I型準結晶にも(1/1-1/1-1/1)近似結晶が存在し、Al-Mn-Si合金系における $\alpha$ -相(以後、 $\alpha$ 相)がそれであることが知られている。表3.7にその結晶構造を、図3.11に模式図を記す。

以下に $\alpha$ 相の構造的特徴を述べる。 $\alpha$ 相のブラベー格子はF K相と同じb. c. c.である。また、 $\alpha$ 相における原子サイトは、AlおよびSiが入るサイトと、遷移金属であるMnが配置するサイトに分けられる。各格子点に、AlとSiの12原子からなる正20面体クラスターを配置する。その外側に、各頂点を5個の原子が囲むようにAl, Siを配置する。

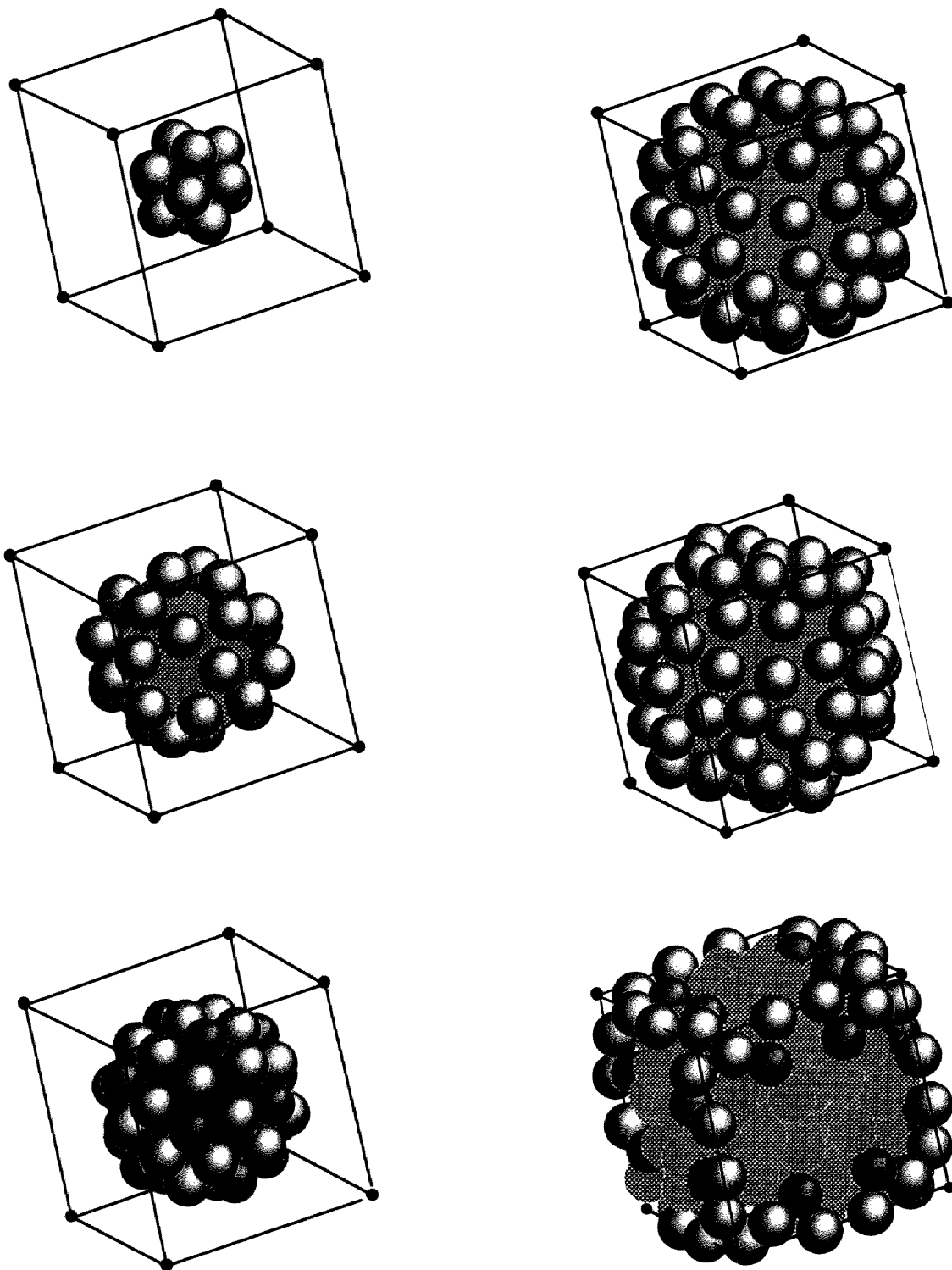


図 3.1.1  $\alpha$  相の結晶構造. 明るい球はAlおよびSiを示し, 暗い球はMnを示す.

配置する5個の原子は五角形を形成するが、この五角形は隣の五角形と頂点を共有しているため、この層に存在する原子は $12$ （頂点） $\times 5$ （頂点） $\div 2$ （各頂点を2つの五角形が共有） $= 30$ になる。さらに、作成した五角形の中心直上にMn原子を配置することにより45原子Mackay正20面体クラスターができる。正20面体クラスターに存在する15本の2回回転軸のうち隣り合わない3本の組は、互いに直交している。その方向すなわち、 $\alpha$ 相のブラベー格子である $b.c.c.$ の単位胞の各面方向に、4つのAlおよびSiを、計24個配置することによりウイグナーザイツセルが完成される。24個のAl, Si原子は、隣り合うウイグナーザイツセルと共有されているので、ウイグナーザイツセル内に入る原子は66個になる。 $b.c.c.$ は単位胞内に2個の格子点を有するので、 $\alpha$ 相は132個の原子から構成される。隣のクラスター内の原子まで考えると、更に大きな正20面体型対称性を有したクラスターを考えることができる（図3.1.1参照）。最終的には、128原子からなる正20面体クラスターを有している。

M I 準結晶とR T型準結晶の比較をするためには、双方の（1/1-1/1-1/1）近似結晶である $\alpha$ 相とF K相の比較をすればよいことは容易に想像できる。そこで、簡単にこれらの近似結晶の構造的類似点および相違点をまとめる。

#### 類似点

- ① 正20面体的クラスターが $b.c.c.$ の配置をしている。
- ② 構造内から、3Dペンローズの構成要素を取り出すことができる。但し、 $\alpha$ 相の中にはORは存在せず、かわりに2つのORと1つのPRからなるRDが存在する。このRDは、F K相中にも存在する。これらの構成要素は図2.3.0に図示した。
- ③ 同一サイトに2種類の元素が、特定の占有率で共存する。

## 相違点

- ① 中心に存在する正20面体クラスターの中心元素が、FK相には存在するのに対し、 $\alpha$ 相には存在しない。
- ② FK相の原子配置は、剛体球的な充填であったのに対し、 $\alpha$ 相では明らかに充填方法が異なる。
- ③ FK相は単純金属あるいは貴金属元素のみから構成される構造であるが、 $\alpha$ 相には遷移金属であるMnが存在する。

以上挙げた類似点は、双方の構造が共に正20面体準結晶の(1/1-1/1-1/1)近似結晶であることに起因していると考えられる。また相違点として挙げた単位胞中の原子が少なく格子定数が小さいことは、そのまま各準結晶の準格子定数に現れる。すなわち、FK相(約14Å)を近結晶として有するRT型準結晶の準格子定数が約5.2Åであり、 $\alpha$ 相(約13Å)を近似結晶とするMI型準結晶の準格子定数は約4.6Åである。準格子定数と近似結晶の格子定数の関係は、どちらの場合においても式(3.14)を満たしている。

表3.7  $\alpha$ 相の結晶構造データ。

Site	The Space group is Pm3		
	Position		
	x	y	z
Mn(1)	0.3271	0.2006	0
Mn(2)	0.1797	0.3085	0.5
Al(1)	0.3638	0	0
Al(2)	0.1216	0.5	0.5
Al(3)	0.2897	0	0.5
Al(4)	0.1636	0.0997	0
Al(5)	0.3342	0.3990	0.5
Al(6)	0.3319	0.4037	0
Al(7)	0.1205	0.1175	0.5
Al(8)	0.1185	0.1892	0.2980
Al(9)	0.3897	0.3127	0.1955

## 参考文献

- [1] C.L.Henley and V.Elser : Phil. Mag. Lett., **53** (1986) L59.
- [2] V.Elser and C.L.Henley : Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 2883.
- [3] W.Ohashi : Ph.D Thesis, (1989) Harvard University.
- [4] A.Niikura : Mat. Sci. Eng., **A181/A192** (1994) 1387.
- [5] C.Berger, D.Mayou, F.Cryst-Lackmann : Proc. of ICQ5, (1995), Avignon, France.
- [6] K.Edagawa, N.Naito and S.Takeuchi : Phil. Mag. B, **65** (1992) 1011.
- [7] F.C.Frank and J.S.Kasper : Acta Cryst., **11** (1958) 184.
- [8] F.C.Frank and J.S.Kasper : Acta Cryst., **12** (1959) 483.
- [9] M.R.Hoare and P.Pal : Adv. Phys., **20** (1971) 161.
- [10] T.L.Beck and R.S.Berry, J. Chem. Phys., **88** (1988) 3910.
- [11] J.D.Honeycutt and H.C.Anderson : J.Phys. Chem., **91** (1987) 4950.
- [12] J.Farges, M.F.De Fraudy, B.Raoult and G.Torchet, Surf. Sci. , **106** (1981) 95.
- [13] P.J.Steinhardt, D.R.Nelson and M.Ronchetti : Phys. Rev. B, **28** (1983) 784.
- [14] G.Bergman, J.L.T.Waugh, L.Pauling : Acta Cryst., **10** (1957) 254.
- [15] F.Laves and H.Witte, Metallwirtschaft **15** (1936) 840.
- [16] K.Grigis : Physical Metallurgy I Ch.5. (Elsevier Science Publishers)



## 第 4 章

### 実験方法および測定原理



## 4.1 試料作製法

### 4.1.1 非平衡相作製法

第1章で述べたように、今までに発見された準結晶は熱力学的に非平衡相であるか、あるいは熱力学的に安定相であっても、凝固する際に包晶反応を経由することから、単相の準結晶を作製することは容易ではない。そのため、準結晶単相の試料を作製するために、非平衡相を得る方法が用いられることが多い。

アモルファス合金に代表される非平衡相の作製方法として、以下に示す3つの方法が知られている<sup>[1]</sup>。

- (1) 気相急冷法
- (2) 液体急冷法
- (3) 固相反応法

気相急冷法としては真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法、化学気相反応法が知られている。液体急冷法では単ロール法、双ロール法、ガン法がある。また、固相反応法ではメカニカルアロイング法（以後MA法とする）や粒子線照射法、衝撃波による強加工法、イオンインプラネーション法を挙げることができる。

気相急冷法及び液体急冷法で非平衡相を作製する場合には、系を気相あるいは液相まで励起した後、蓄えたエネルギーを短時間に放出させる過程を利用する。これらの「急冷」法は、高エネルギー状態から、自由エネルギーを減少させる際に、自由エネルギーの極小として存在する準平衡状態に凍結させる方法である。これらの方法では、いかに迅速に「急冷」するかが極めて重要である。

急冷法を行う過程において、熱平衡状態である液相あるいは気相から、非平衡状態の固相を作製する状態変化にかかる時間は、極めて短いこと

が特徴であるので、変態の過程を観察することは、ほぼ不可能である。また、液体や気体などの活性な状態を取り扱わなくてはならず、試料を入れる容器との反応が抑えられないことが欠点である。

MA法に代表される、固相反応法は、固相状態を保持させたまま、試料にエネルギーを与えることにより、様々な非平衡相を作製する手法である。固相反応法により試料を作製する場合、目的の相が生成するまで反応が非常にゆっくりとした速度で進む。その結果、液体急冷法や気相急冷法では観察することのできなかつた非平衡相形成のプロセスを時間の関数として観察することができる。しかし、反応速度が遅いことは試料作成に時間がかかることを意味し、欠点になり得る。

本研究では、安定相あるいは準安定相である準結晶相を作製するために、MA法（ボールミル法）と液体急冷法（単ロール法）を用いた。以下に、それら2種類の方法について説明を行う。

#### 4.1.2 メカニカルアロイング（MA）法

本節は、MA法について詳しく説明するために4つの項目に分けた。(1)でMA法の特徴を述べ、(2)においてMA法を用いて非平衡相が作製できる機構を自由エネルギーから解釈する。さらに、(3)で本研究で用いた遊星型ボールミルの説明を行い、(4)で準結晶作製にMA法を用いた理由を述べる。

##### (1) MA法の特徴

MA法の研究が注目を集めるきっかけとなった研究は、1983年にSchwarzとJohnson<sup>[2]</sup>により行われた。彼らは、AuとLaをそれぞれ数百Åの厚さで積層した多層膜を作製し、約80°Cの低温で熱処理を行った。驚くべきことに、結晶であった多層膜は、非平衡相のアモルファス

に変態した。図4.1にAu-La合金系の平衡状態図と過冷液体に対する自由エネルギー曲線を示す。熱処理前の多層膜の自由エネルギーは、固体のAuと、固体のLaの自由エネルギーの組成平均として表される。一方、AuとLaの混合のエンタルピー $\Delta H_{\text{mix}}$ は大きな負の値を有している。 $\Delta H_{\text{mix}}$ が負であるために、過冷却液体の自由エネルギー曲線は、異種原子の物理的な混合状態よりもはるかに低エネルギーに位置する。このことは、異種原子間の結合力が極めて強く働くことを意味し、固相界面における著しい原子拡散を引き起こされる。与えられた温度において、平衡相である金属間化合物の自由エネルギーは、過冷液体の自由エネルギーよりも低い位置にあり、最終的には、その平衡相になることが予想される。しかし、実験に用いた温度は比較的低温であることから、拡散の過程における反応速度は極めて遅く、実験に使用した組成における安定相の状態まで行き着くためには、無限の時間を要する。拡散の過程で一端自由エネルギーの極小状態になったとすれば、その状態を抜け出せないことは容易に想像できる。これが、SchwarzとJohnson<sup>[2]</sup>による実験において、非晶質相が得られた理由である。このように、固相反応における非平衡相の形成には、自由エネルギーに基づいた平衡状態図における熱力学的な機構と、反応経路の運動学的選択が、極めて重要な役割を演じている。

固相反応法として代表的なMA法は、機械的なエネルギーを試料に加えることにより、準安定相を含めた様々な合金を作製する方法である。通常、合金を作製するためには、各元素を原子レベルまで混ぜ合わせなければならない。固相において機械的エネルギーを用いてこのような混合を行うためには、練り合わせか、破碎と圧接を繰り返すことが要求される。これらのプロセスを行う方法として、ボールミル、アトライターなどが挙げられる。本研究では、MA法としてボールミル法(図4.2)を用いた。

MA法(ボールミリング)では、ミルポットにボールと粉末試料をで封入し、不活性ガス雰囲気中で高速回転させる。ボールや容器との衝突

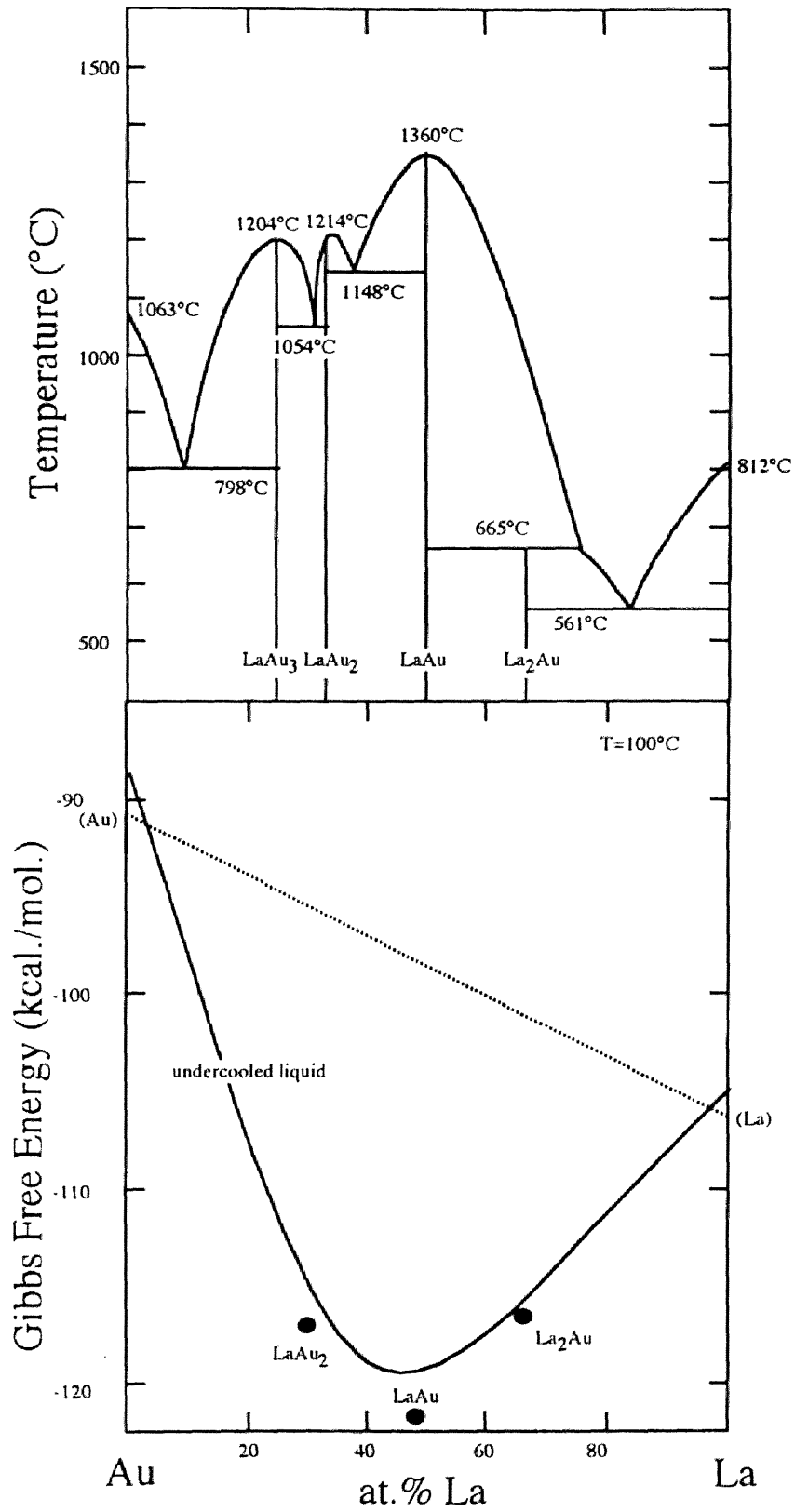


図 4.1 (a) Au-La合金系の相図状態図および (b) 過冷液体の自由エネルギー曲線.

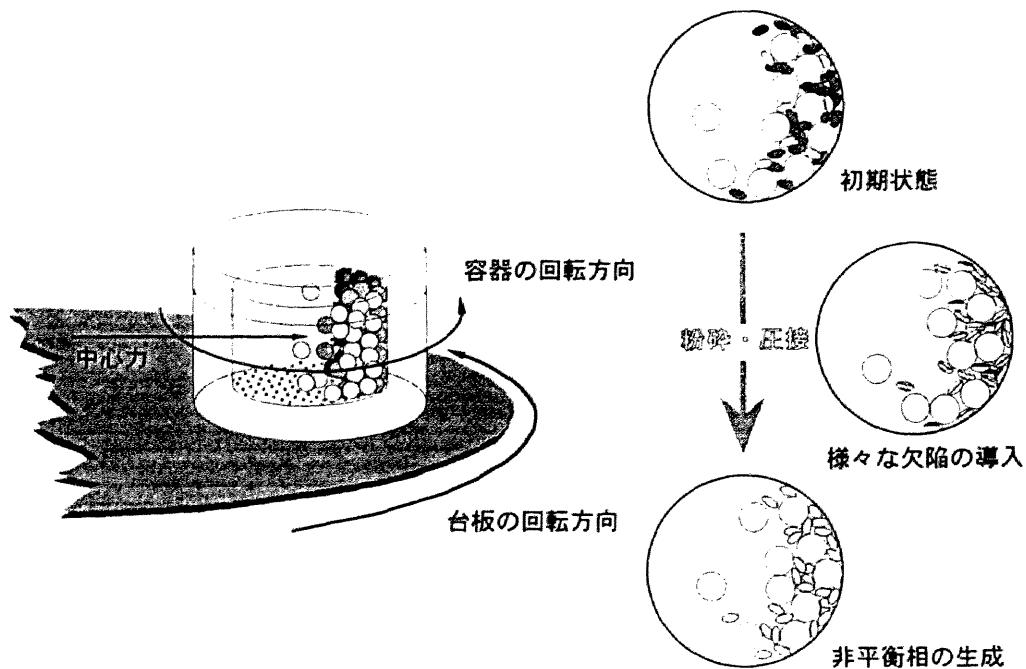


図 4.2 MA 法模式図.

により，試料を練り合わせ，破碎および圧粉を繰り返す，最終的な生成物を造り出す。

ボールミル法による試料作製過程は，大きく 2 つに分けられる．第 1 段階では，異種金属間による層状構造が形成され，ミリング時間の増加と共に組織の微細化が進む．この過程は，界面における化学的な原子拡散よりも，物理的な微細化が主であると考えられる．物理的に微細化が進んだ状態は，Schwarz と Johnson<sup>[2]</sup> の実験における層状状態の形成に他ならない．微細化が十分進んだ後，第 2 段階として，自由エネルギーの放出に起因した発熱を伴いながら，固相内の化学的な原子拡散が生ずる．

出発試料として，純金属の粉末を用いた場合には，以上述べた 2 つのプロセスを経由する．一方，金属間化合物を用いた場合には，物理的な

均一化および微細化の過程が省略され，第2段階の拡散のプロセスだけが重要になる．このような場合にも，安定相から非平衡相が形成されることが知られており，MA法とは区別され，MG（Mechanical Grinding）法と呼ばれている．

MA法を用いることにより，母合金の溶融や急冷といった複雑な工程を経ないで，単純金属粉末の混合状態から直接非平衡相を造り出すことができる．MA法では，室温において大量に合金粉末が作製でき，これらを固化成形することによりバルクの実用材を作り出すことが可能であることから，応用の方面からも期待されている．しかし，MA法の欠点として，粉末試料しか得られないことが挙げられる．そのため，電子輸送現象に代表される物性測定には適していない．また，ボールと容器からの磨耗粉の混入が大きな問題として常に議論されている．

## （2） MA法の熱力学

熱力学的な立場から，MA法のプロセスを考える．自由エネルギーを用いた熱力学の基本を理解するために，簡単な2元系で考察を行う．

図4.3に混合のエンタルピー $\Delta H_{mix} < 0$ で，金属間化合物を形成する仮想的な合金系の平衡状態図と，この状態図において共晶温度を越えない十分低い温度 $T_1$ でのギブスの自由エネルギー曲線の模式図を示す．この仮想的な合金系には，熱力学的な平衡相として固溶体である $\alpha$ 相および $\beta$ 相と金属間化合物である $\gamma$ 相が存在する．各相の境界線は，自由エネルギー曲線に対する共通接線の法則により決定される．異種金属元素間の混合粉末の自由エネルギーは，各単体元素の自由エネルギーの組成平均で与えられる．すなわち，MA開始する前の，単に物理的に混ぜあわされたA，B2種類の元素は，図中①のエネルギー状態になる．混合のエンタルピー $\Delta H_{mix} < 0$ であることに起因して，アモルファス相を

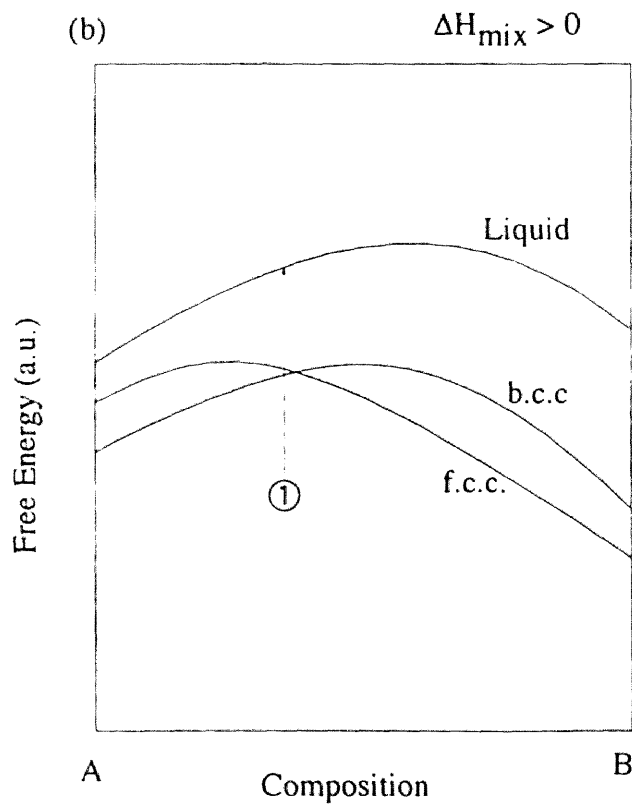
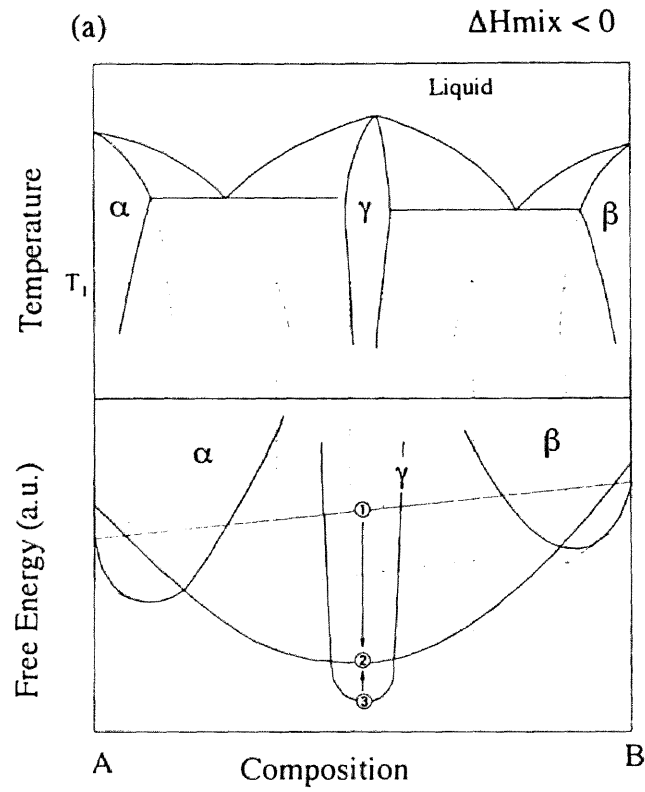


図 4.3 (a)  $\Delta H_{mix} < 0$  の系での状態図と自由エネルギー曲線. (b)  $\Delta H_{mix} > 0$  の系での自由エネルギー曲線.

表す過冷液体の自由エネルギーは②で与えられ、物理的に混合された状態①よりも低く位置する。また、このような系では、結晶相の自由エネルギー③は、さらに低い状態に位置する。

この合金系でMAを行った場合、ボールミルにより複数の単体金属が練り合わされ、折畳み効果によって多層膜のような層状組織が形成される。 $\Delta H_{mix} < 0$ であるので、層の界面で相互拡散が生じ、合金化に伴い自由エネルギーは減少する。しかもこの反応は、非常にゆっくりと進行するため、平衡相の状態まで自由エネルギーが下がる前に、非平衡相として存在するアモルファス相のエネルギー状態を通過する。更に反応が進めば、準安定相としてアモルファス相が形成された後に、熱力学的に安定な結晶相である $\gamma$ 相に相変態することが予想される。しかし、多くの場合 $\gamma$ 相は生成しない。その理由は、MG法に関する説明と深く関連しているので、後で述べることにする。

MA法のように、化学的な結合エネルギーを利用して反応を進行させアモルファス相に代表される非平衡相を作製する方法は、以上説明してきたように、自由エネルギーを下げるプロセスに基付いているので、ダウンヒルプロセスであると表現する。

使用する出発試料が、その組成における熱力学的安定相の金属間化合物であったり、安定な結晶構造を有する単一の金属である場合には、熱力学的プロセスの違いからMA法とは区別してMG法と呼ぶことをすでに述べた。MG法では、出発材料の自由エネルギー状態が最も低いので、非平衡相を作製するために、自由エネルギーを上昇させる必要がある。また、出発材料が複数単体元素であったとしても、混合のエンタルピーが正( $\Delta H_{mix} > 0$ )である場合には、物理的混合状態にある試料の自由エネルギーより、過冷液体の自由エネルギーの方が高い。そのため、系全体のエネルギーを高めるプロセス(アップヒルプロセス)が必要である。MG法および $\Delta H_{mix} > 0$ の合金系におけるMA法でのアップヒルプロセスは以下のように解釈される。

ボールミルによる大きな重力加速度は、結晶内に歪みによるエネルギー



一や、結晶粒の微細化による表面エネルギーを増大させる。不純物による影響を無視した場合、一定の条件において長時間のMGを行ったときの粒径と歪み量は、MGにより蓄積される機械的なエネルギーの関数になることが予想される。このようにして蓄えられるエネルギーは、自由エネルギーの一部となり、系はより高いエネルギー状態に変化することが予想される。特定の温度 $T$ と特定の圧力 $P$ に加え、ミリングという環境下で、自由エネルギー曲線は変化し、その環境下で最もエネルギーが低い状態は、必ずしも元の物理条件（温度 $T$ 、圧力 $P$ ）に対する安定相であるとは限らない。一般的に反応は、最も自由エネルギーの低い状態になる方向に進むことが常であるので、ミリング下において変化した自由エネルギー線図上で最も低いエネルギーを有する相になるように反応が進むであろう。ミリングを終了させた時には、環境の変化により自由エネルギー曲線が元の状態に戻り、結果的にアップヒルプロセスを完成させる。

アモルファス相は、結晶に大量の歪みや欠陥が導入された物質であると見なすことができる。アモルファス相に対するミリングによる自由エネルギーの上昇は、他の結晶相と比較すると少ないと考えられ、最も低いエネルギー状態になる可能性が高い。このようなアップヒルプロセスを用いたアモルファス相の生成は、多くの系で報告されている<sup>[3]~[8]</sup>。

以上の議論により、MA法（ダウンヒルプロセス）において、最終的に結晶相にならないことは次のように解釈される。重力加速度までを考慮した環境下では、常温常圧における安定相の自由エネルギーが最も低くなる必然性はなく、各相の自由エネルギーの大小の入れ替えが起る可能性がある。MAの最終生成物としてアモルファス相などの非平衡相が得られ、安定相が得られないことは、得られた非平衡相の自由エネルギーがMA環境下で最も低くなっている為であると考えられる。

多くの合金系において、MA法（アップヒルプロセス）とMG法（ダウンヒルプロセス）で得られる最終生成物が同じである<sup>[9]~[13]</sup>ことは、自由エネルギーがMAと言う新たな環境条件により変化することを示唆

している。

また、以上の議論からMA中の環境（温度，圧力に加えMA時の重力加速度）は，MAにおける最終生成物や反応速度を決定するパラメータになることが予想される．準結晶に関する研究には，直接関係ないので詳しくは説明を行わないが，筆者らはMAにおける環境効果の系統的な研究を行い，MA過程では，環境効果（環境温度および重力加速度）が極めて重要な役割を果たすことを見いだしている[14]~[16]．

### (3) 遊星型ボールミル

本研究において，主に使用した装置は遊星型ボールミルであり，従来の横置き簡易型ボールミルと比較すると，ミリング中にボールから試料に与えられるエネルギーが極めて大きいことが特徴である．Zhao<sup>[17]</sup>はこの遊星型ボールミルのエネルギーとそのボールの運動モードについて系統的な研究を行った．彼らによると，ミルポット内部の試料及びボールにかかる遠心加速度  $a$  は次式で与えられる．

$$a = \frac{\omega_1^2}{2} \sqrt{G^2 + 2DG(1+R)^2 \cos \theta + D^2(1+R)^4} \quad (4.1)$$

ここで用いた記号は，

$\omega_1$  : 公転回転数

$\omega_2$  : 自転の公転に対する相対回転数

$G$  : 公転直径

$D$  : ポット内径

$\theta$  : 公転の遠心方向に対するミルポット内壁の位置を示す角度

$R$  : 回転速度比 (=  $\omega_2/\omega_1$ )

である。(図4.4参照)

式(4.1)より最大および最小の遠心加速度条件と、ポット内部でのボールの動きについても表現することができる。最大の遠心加速度は  $\theta=0$  の位置で、最小の遠心加速度は  $\theta=\pi$  の位置で発生し、それぞれの大きさは(4.1)式より次式で与えられる。

$$a_{\max} = \frac{\omega_1^2}{2} \sqrt{G^2 + 2DG(1+R)^2 + D^2(1+R)^4} = \frac{\omega_1^2}{2} \{G + D(1+R)^2\} \quad (4.2)$$

$$a_{\min} = \frac{\omega_1^2}{2} \{G - D(1+R)^2\} \quad (4.3)$$

一般的な遊星型ボールミルの公転半径の大きさ  $G/2$  (約30~40cm) は、自転半径の大きさ  $D/2$  (ミルポット内径, 約4~5cm) に比較すると6倍程度大きいので、(4.2)(4.3)式における  $D(1+R)^2$  による寄与は  $1/3 \sim 1/4$  程度になる。すなわち、遊星型ボールミルのミリング強度は、主に公転の回転速度と公転径に依存することがわかる。

Zhao<sup>[17]</sup>によると、

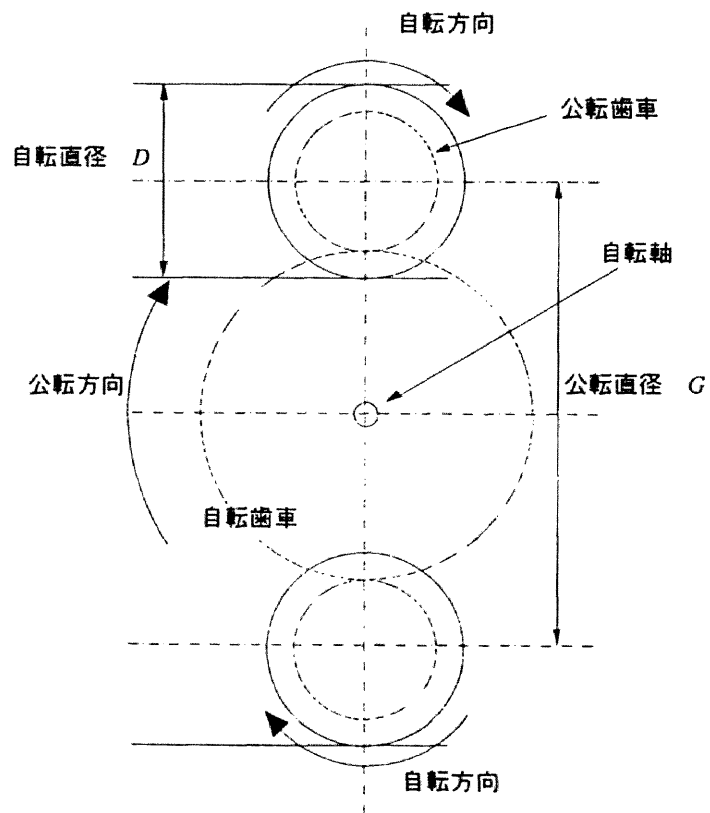


図5.4 遊星型ボールミルの模式図

同一のミルを用い公転半径 $G$ とミルポット内径 $D$ を固定した場合、臨界点（最小加速度  $a_{\min}=0$  になるとき）の回転速度比に対しミリングに用いる回転速度比が67%以下では壁面に添ってボールが動く（surging）モードになり、89%以上ではボールが壁面を叩きつける（cascading）モードとなる。試料作製に用いた遊星型ボールミルは、栗本鉄工所 High-G BX284EHであり、最大加速度は150Gである。また、運動モードはcascadingモードである。ミルポットに透明な蓋を付け、MAによる試料作製時のその場観察を行い、実際にcascadingモードで動いていることを確認した。

#### （４） MAによる準結晶相の作製

今迄に多くの合金系で準結晶が発見されているが、それらのほとんどは準安定相であり、その作製は液体急冷法に頼っていた。また、いくつかの合金系で存在する熱力学的安定な準結晶相の場合も、4.1.1節で述べた理由により、液体急冷法が用いられることが多かった。準安定な合金の作製方法としてMA法の原理を前節までに述べたが、この方法により準結晶が作製できる可能性は極めて高い。

実際、Ivanovら<sup>[19][18]</sup>は独自の遊星型ボールミルを用いてRT型準結晶であるAl-Mg-Zn, Al-Mg-Cu準結晶を、わずかに30分足らずのMAおよびMGにより作製した。また、Eckertら<sup>[19][20]</sup>はMI型準結晶であるAl-Cu-M (M=Mn, V, Cr) 準結晶をMAの装置として一般的な遊星型ボールミルFritsch P-5を用いて作製している。

特に、Ivanovらの報告にあるわずか30分足らずの準結晶形成時間は非常に驚くべきことであり、液体急冷にかかる時間と手間を考慮すると、準結晶相の探索には、MA法は極めて優れた方法であると結論付けられる。

以上の理由から、本論文では準結晶の探索にMA法を用いた（第5章）。

### 4.1.3 液体急冷法

溶融した金属を急速に冷やして過冷却させ、液体の構造または自由エネルギーを凍結状態にし、非平衡相を作製する方法は、液体急冷法と呼ばれている<sup>[1]</sup>。この方法は、薄板、薄帯、細線および粉末を大量に作製することができることから、非平衡相の作製する最も一般的な方法である。Shechtmanら<sup>[2]</sup>によりはじめて発見されたAl-Mn準結晶合金は、液体急冷法で作製された。以来、多くの準結晶が液体急冷法を用いることにより作製されている。

本研究では、単ロール法（図4.5）を液体急冷法として用いた。単ロール法の特徴は、厚さ数十 $\mu\text{m}$ 程度のリボン状試料を大量に作製できることにある。リボン状の試料は、電子輸送現象および電子構造の実験に極めて適していることから、この方法は大変好都合である。表4.1に本研究に用いた液体急冷時の実験条件を記す。

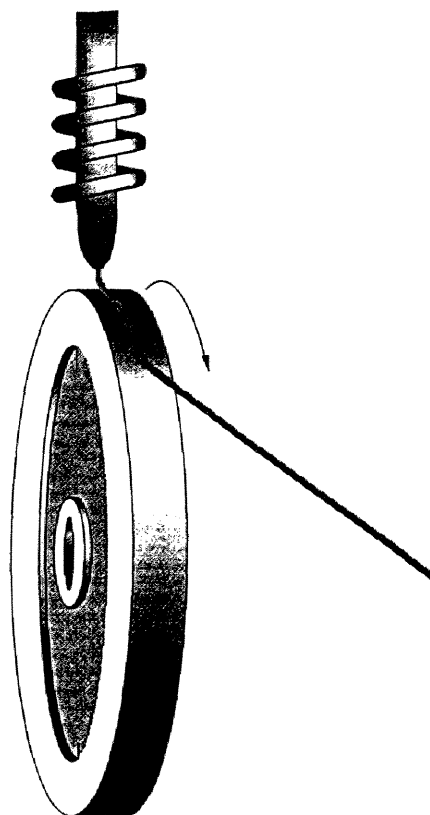


図4.5 単ロール液体急冷法模式図。

表4.1 急冷条件

到達真空度	$4 \times 10^{-5}$ Torr
雰囲気	Ar (purity 99.998%)
雰囲気ガス圧	-400 mmHg
ノズル噴射口径	$\phi 0.5$ mm
ローラー材質および外径	Cu, $\phi 200$ mm
ローラー回転数	4500~5500 rpm

## 4.2 相同定

試料の相同定には，X線回折実験と電子線回折実験を用いた。

X線回折の実験では，ディフラクトメータ型X線回折装置（RIGAKU RAD-IIC）に曲率半径224mmのグラファイト湾曲結晶モノクロメータを装着し用いた。測定角は $20\sim 70^\circ$ の範囲で行い，線源としてはCuK $\alpha$ 線を用いた。投入電力は40kV，20mAで，測定は2 deg/minの速度，0.02degのサンプリング幅で連続スキャンモードで行った。得られた回折ピークに対して，ブラッグの式に従い結晶面間距離，格子定数および各面に対する波数を算出した。

本実験に用いた試料は粉末であるため，無反射ガラス板の表面に粉末試料をアセトンで張り付けることにより測定した。図4.6に，実験に用いたX線ディフラクトメータの光学系の概略図を示す。

電子線回折の実験には透過電子顕微鏡（日本電子：JEM-100U）を用いた。めう乳鉢で粉砕した粉末を測定試料として用い，エタノール中に分散させカーボンメッシュに付着させ，加速電圧100kVで回折像を観測した。

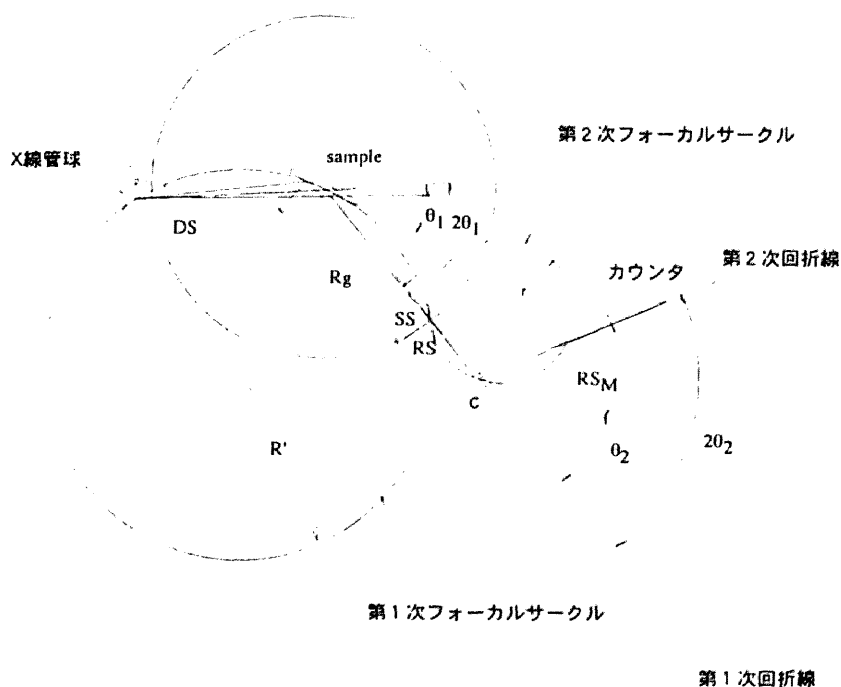


図4.6 X線回折装置光学系模式図。

### 4.3 熱分析

MA法および液体急冷法で作製した試料の熱的安定性を評価するために、示差走査型熱分析装置（Differential Scanning Calorimetry : RIGAKU-8131BH）を用いた。図4.7にDSCによる測定原理を示す。

DSC測定は、標準試料（ $Al_2O_3$ ）と測定試料を同一の炉内で加熱する。双方の試料部には、温度測定用の熱電対および熱補償ヒーターが設置されている。測定試料の発熱あるいは吸熱により、試料間に温度差が生じるが、この温度差がなくなるように熱補償ヒーターに電流を流す。このときに使用した電力から熱量を計算し、それを温度の関数として記録する装置である。示差熱分析装置には、このDSCの他に、測定試料と標準試料の温度差をそのまま測定するDTA（Differential Thermal Analysis）があるが、反応熱の絶対値測定には、DSCが優れているため、今回の測定は全てDSCを用いた。

高純度Ar雰囲気中において昇温速度 $20^\circ C/min.$ で測定を行った。また、試料はAlおよびAgでできた小さな容器（パン）に密封した。Alパンは最大 $400^\circ C$ 、Agパンは最大約 $600^\circ C$ まで用いた。測定後の試料は、X線回折法によりその構造を同定した。

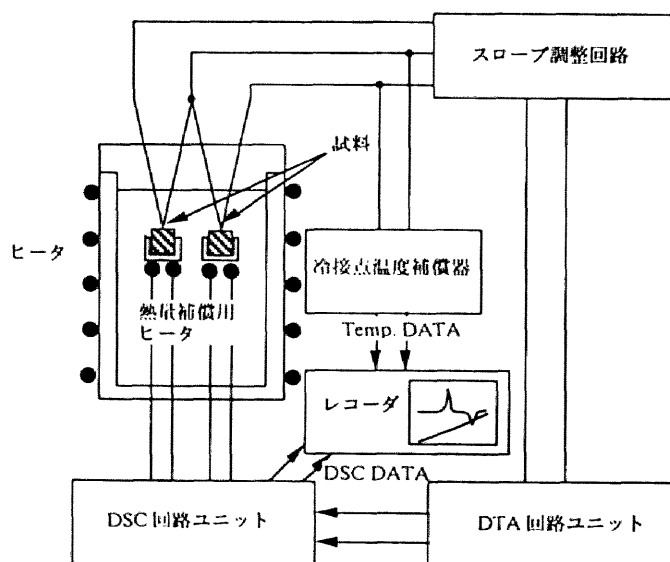


図4.7 DSC測定原理図。

#### 4.4 組成分析

MA法では、作製時にミルポットおよびボールからの不純物が試料に混入することが避けられないことから、MA法で作製した試料に対して組成分析を行った。

組成分析はICP（Inductively Coupled Plasma）分光分析（島津製作所：ICPS-2000）を用いて行った。図4.8にその装置の概略図を示す。酸に溶かした試料を5000～10000℃のアルゴンプラズマ内に輸送すると溶液はガス化し、各イオンは励起されそれぞれ独自の波長（色）で発光する。この光の強度を分光器で測定することにより、試料中に含まれる成分元素の組成を定量分析することができる。

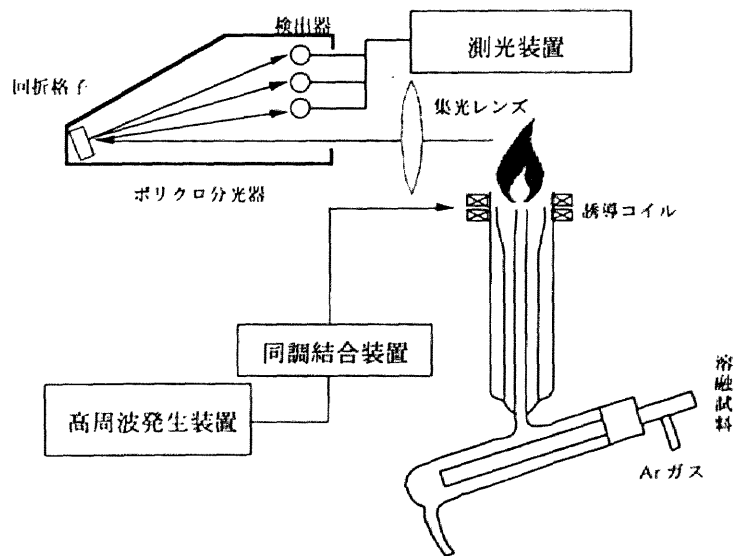


図4.8 ICP分光組成分析装置原理図。



## 4.5 電子構造測定法

固体における物性は，原子の配列の仕方（結晶構造，原子構造）や，固体の価電子構造により決定する．準結晶の最大の特徴はその原子構造にあるが，その物性を議論するために，原子構造に加え電子構造に関する知見が必要である．本研究では電子構造の測定に，X線光電子分光法（X-ray Photoemission Spectroscopy : X P S），軟X線分光法（Soft X-ray Spectroscopy : S X S）および低温比熱測定装置を用いた．以下，それぞれの測定法に対する説明を記す．

### 4.5.1 光電子分光法（X P S）

固体に高いエネルギーの光子を入射すると，固体内部に存在する電子が励起され，固体外に光電子として飛び出す現象が観察される．この現象は光電効果と呼ばれている．光電子の運動エネルギーを  $E_{kin}$  は，入射X線のエネルギーを  $\hbar\omega$ ，初期状態の全エネルギー  $E_{tot}^i$  と終状態の全エネルギー  $E_{tot}^f$  を用いることにより，次式で表すことができる．

$$E_{kin.} = E_{tot.}^i + \hbar\omega - E_{tot.}^f \quad (4.4)$$

ここで，知りたいことは飛び出した光電子の固体内での結合エネルギー  $E_{binding}^f$ （フェルミレベルに対する相対的なエネルギー準位）である．これは，光電子が飛び出す前と飛び出した後の全エネルギー差に等しいので，試料の仕事関数  $\phi_{sam.}$  を用いると，

$$E_{binding}^f = E_{tot.}^f - E_{tot.}^i - \phi_{sam.} \quad (4.5)$$

と表すことができる。試料が固体である場合、測定機と試料とは電氣的に接触しており、同一のフェルミレベルを有する。図4.9に測定装置に試料を設置し、実際に光電子を分光する場合のエネルギーレベルの模式図を示す。光電子が試料表面から発生し測定機に入る場合に、光電子は測定機の仕事関数  $\phi_{spec.}$  と試料の仕事関数  $\phi_{sam.}$  の差に相当するポテンシャルエネルギーを感じる。その結果、電子の運動エネルギー  $E_{kin}^1$  は測定機内では  $E_{kin}^2$  として観測される。

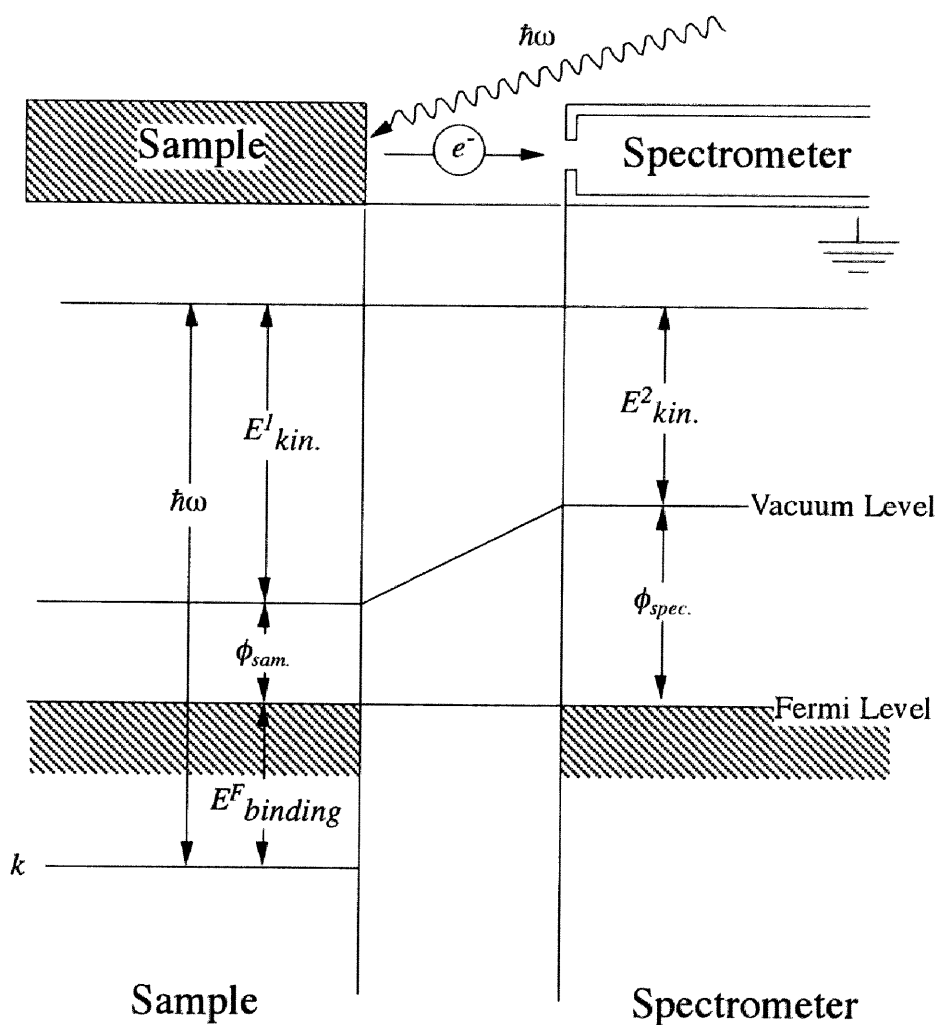


図4.9 光電子分光法原理図。

$$E_{kin.}^2 = E_{kin.}^1 + (\phi_{sam.} - \phi_{spec.}) \quad (4.6)$$

図 4.9 よりからわかるように，金属試料の結合エネルギーはフェルミレベルに対して相対的に求められ，(4.4) ~ (4.6) を用いて次式で表される。

$$E_{binding}^F = \hbar\omega - E_{kin.}^1 - \phi_{sam.} = \hbar\omega - E_{kin.}^2 - \phi_{spec.} \quad (4.7)$$

(4.7)より，あらかじめ装置定数として  $\phi_{spec.}$  を決定しておけば，測定される電子の運動エネルギー  $E_{kin.}^2$  と，入射 X 線のエネルギー  $\hbar\omega$  を用いて，結合エネルギー  $E_{binding}^F$  を知ることができる。注意すべき点は，試料の仕事関数は知る必要はなく，装置の仕事関数にのみ依存していることである。

光電子分光は励起に用いる光子のエネルギーにより UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) と XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) に分類される。前者は，10~50eVの真空紫外線を励起源として用い，主に価電子帯の観察に用いられる。XPSはX線 (~1500eV) を励起源として価電子帯から内殻準位までの測定に用いられる。価電子帯の測定に関して言えば，分解能はUPSの方が勝るが，XPSは内殻準位まで調べることができる。

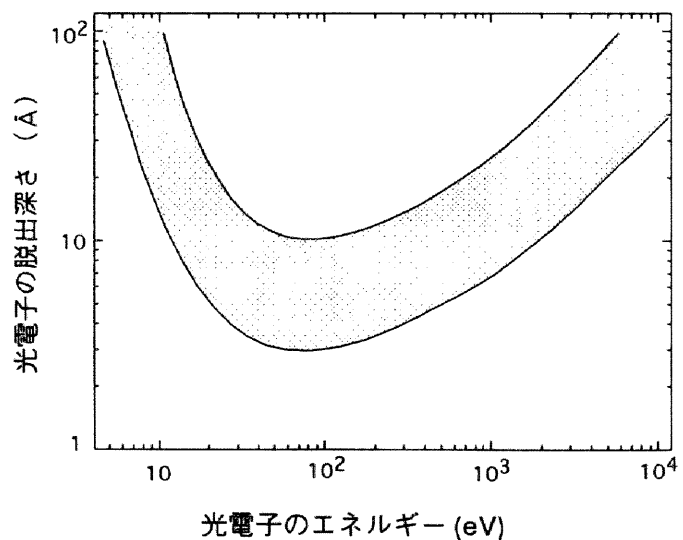


図 4.10 様々な物質について測定された光電子の脱出深さ<sup>[22]</sup>。XPSでは数十Å，UPSでは5~10Åが観測されている深さであることがわかる。

本研究では，XPS（S.S.I社：X-Probe SSX-100）を用いた．励起線源としてAlK $\alpha$ 線（1487eV）を使用し，仕事関数の補正は，AuおよびAlの標準試料を用いて行った．図4.10<sup>[22]</sup>に光電子の脱出深さと光電子のエネルギーの関係を示す．図より，光電子は表面から数十Å程度の情報のみを与えることがわかる．すなわち，測定されるスペクトルは極めて表面の状態に敏感である．測定は10<sup>-9</sup>~10<sup>-10</sup>Torrの真空中で行い，表面の酸化膜および付着物を排除する目的で，前処理としてArスパッタを用いた．また，スパッタ強度の変化による大きなスペクトルの変化は観察されなかった．したがって，スパッタによる構造の破壊や組成ずれの影響は無視できると判断した．

#### 4.5.2 軟X線分光法（SXPS）

入射電子（あるいは，X線）のエネルギーが固体の内殻準位に存在する電子の結合エネルギーより大きければ，その軌道電子を励起し，空孔準位を形成する．形成された電子空孔は，結合エネルギーの低い内殻あるいは外殻電子が遷移してくることにより埋められる．このとき，遷移してきた電子は，遷移前  $E_1$  と遷移後  $E_2$  の結合エネルギーの差の分だけのエネルギーを持つ光子を放出する．放出される光子のエネルギーは，光子を発生する内殻電子のエネルギー準位に依存するため元素固有の量となり，以下の式で表される．

$$E_{\text{photon}} = E_1 - E_2 \quad (4.8)$$

また，その波長は，光速  $c$  と，プランク定数  $h$  を用いると，次式で表すことができる．

$$\lambda = \frac{ch}{(E_1 - E_2)} \quad (4.9)$$

発生する光子は、ほぼすべてがX線領域の光子であるため特性X線と呼ばれる。また、分光器を用いて特性X線の波長分散を測定する方法は、使用される特性X線の波長が軟X線領域の比較的長い（2～800 Å）波長であるため、軟X線分光法（Soft X-ray Spectroscopy : S X S）と呼ばれている。

図4.11にAlのエネルギー準位と遷移図を示す。内殻準位がエネルギー幅が十分に狭ければ、電子が価電子帯から内殻準位に遷移するとき発生する特性X線の分光スペクトルは、価電子帯の構造を反映するはずである。価電子帯から内殻準位への遷移に伴い放出される軟X線の強

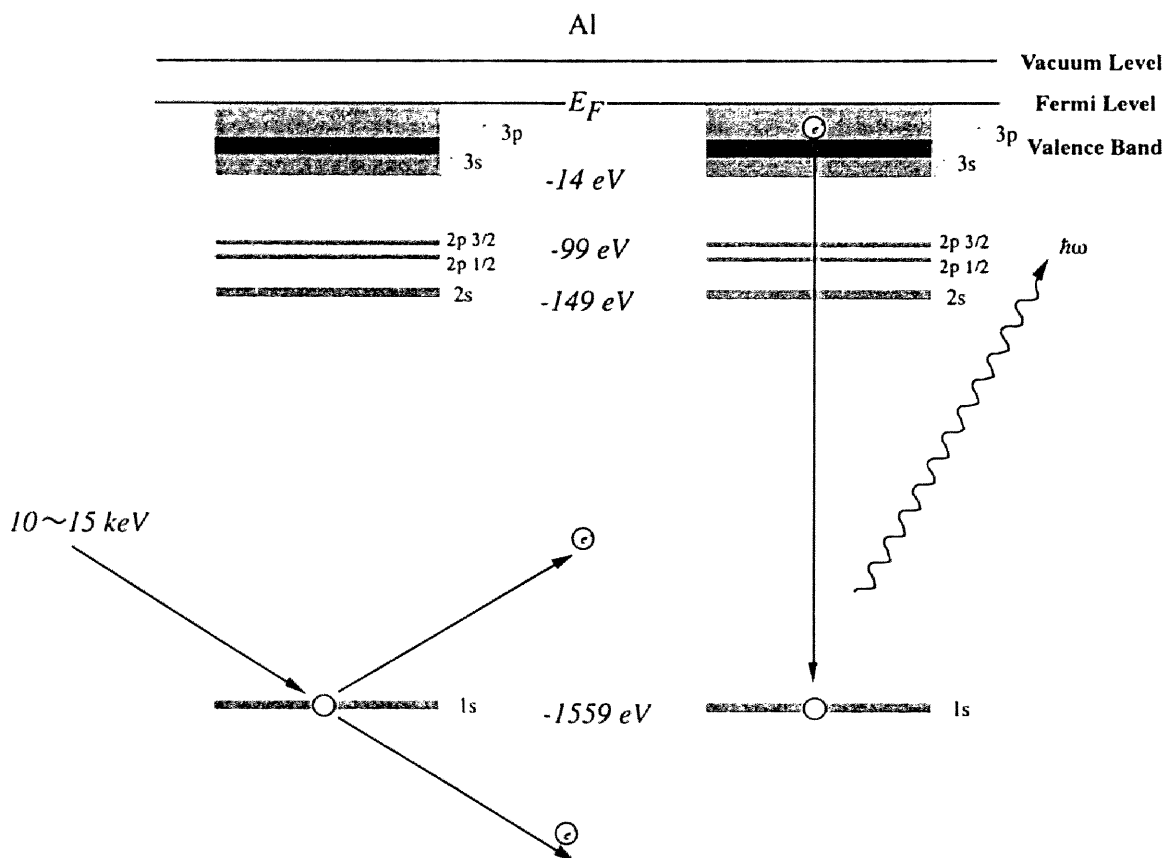


図4.10 軟X線分光法原理図。(例としてAlを用いた.)

度  $I(E)$  は、内殻準位を基準とし、価電子帯の状態密度  $N(E)$ 、遷移確率  $f(E)$ 、軟 X 線の振動数  $\nu$  を用いると次式で表せる。

$$I(E) \propto \nu^3 f(E) D(E) = \left(\frac{E}{h}\right)^3 f(E) D(E) \quad (4.10)$$

ここで、価電子帯のエネルギー幅が遷移のエネルギーと比較したときに狭ければ、 $E^3$  および  $f(E)$  は、ほぼ一定とみなすことができ、 $I(E)$  を測定すれば、 $D(E)$  に関する情報を直接得ることになる。しかし、現実的には内殻準位は、内殻準位における電子空孔の寿命（約  $10^{-5}$  秒）とエネルギーの不確定性原理（ $\Delta E \times \Delta t \geq \hbar/2$ ）に関連したコア・ブロードニング（ $\sim 0.5 \text{ eV}$ ）や、原子間の結合による電子の流れ込みに対応したエネルギー準位のシフトにより、少なからず影響を受けている。また、スペクトルの分解能を低下させる要因として、特性 X 線の自己吸収など様々な因子が存在する。それらの解説は優れた解説書<sup>[23]~[25]</sup>に譲ることとする。

軟 X 線分光法のもう一つの大きな特徴は、遷移時の選択則にある。主量子数  $n$  が異なることは当然のことであるが、方位量子数  $l$  の差が  $\pm 1$  の準位間の遷移のみが許される。図 4.12 に起こりうる遷移と、発生する特性 X 線の名前を示す。この選択則により、様々な方位量子数を持った電子により構成された価電子帯の中から、ある 1 種類の価電子のみの情報を得ることができる。特性 X 線が元素固有の波長を有していることを合わせて考慮すれば、数種類の元素からなる合金における、ある特定の構成元素の、ある特定の電子（s, p, d 電子）の価電子帯における部分状態密度に関する情報を得ることができる。特に原子間の結合に関する問題は、電子軌道状態の変化を引き起こすことから、SXS により観察されるスペクトルに顕著に現れる<sup>[26]</sup>。SXS の分解能は XPS の分解能ほど高くはないが、以上述べてきた理由により、XPS とあわせて

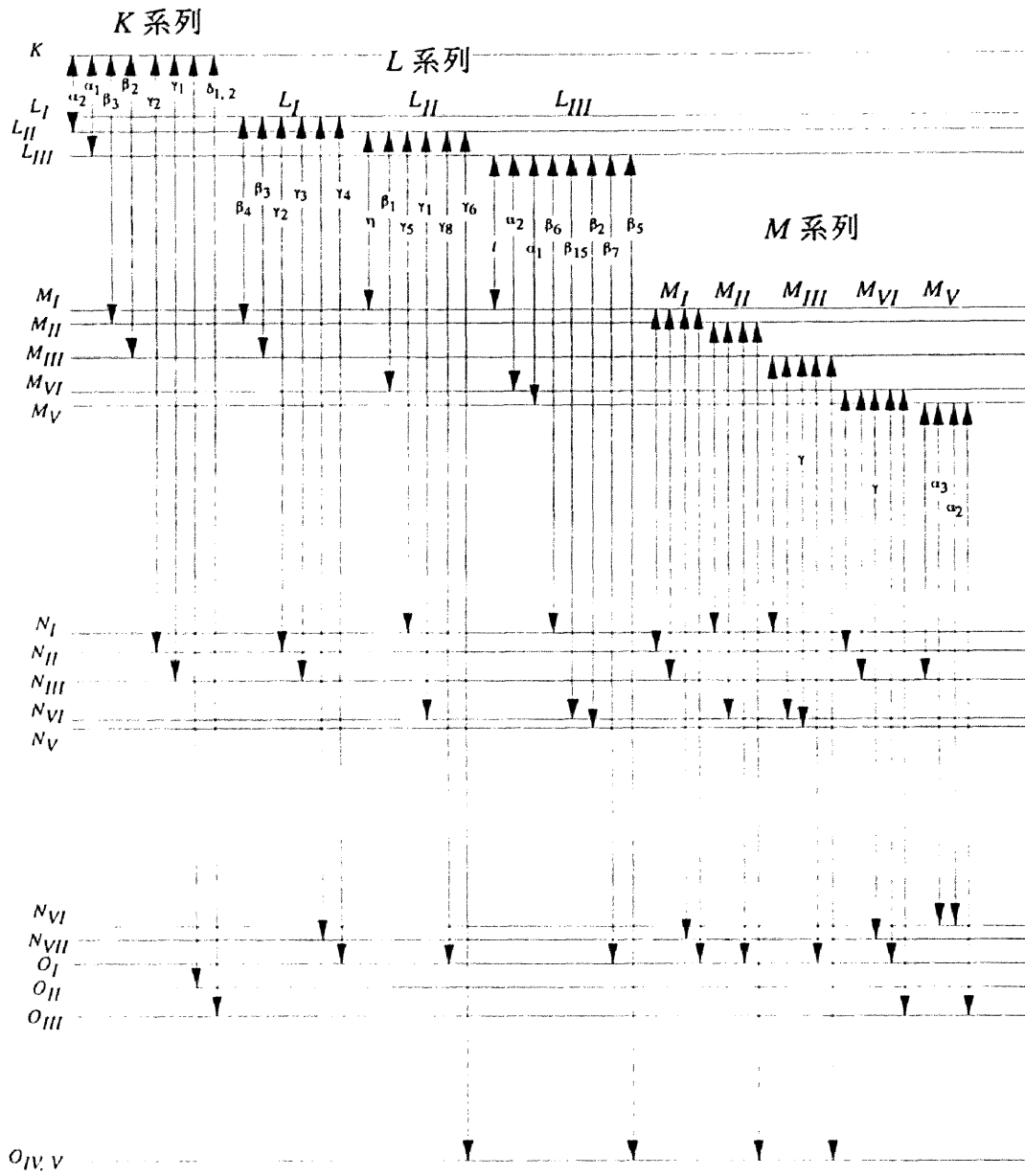


図 4.1.1 エネルギー単位間の電子遷移と特性 X 線の名称.

用いることは、合金の電子状態に関する知見を得る極めて強力な手段になる。

本研究では、市販のEPMA (Electron Probe Micro-Analyzer: 島津製作所: EPMA1400) をSXS装置として用いた。分光結晶はLiF (面間隔 $d=2.01 \text{ \AA}$ ; 分光範囲 $1.11 \sim 3.75 \text{ \AA}$ ), PET (4.37;  $2.41 \sim 8.15$ ), ADP (5.32;  $2.94 \sim 9.93$ ), RAP (13.06;  $7.2 \sim 24.2$ ) およびPbST (5.01;  $3.01 \sim 9.29$ ) を分光する特性X線の波長にあわせ選び、波長分散スペクトルを測定した。また、電子線による試料への不純物混入 (コンタミネーション) による影響を避けるために、 $10 \sim 20 \mu\text{m}/\text{sec.}$  で試料を移動させた。加速電圧は $10 \sim 15 \text{ kV}$ で行った。フェルミレベルは、あらかじめ測定したXPSスペクトルにおける内殻準位を基準に、補正算出した。

#### 4.5.3 電子比熱係数

デバイ温度 $\theta_D$  に比べて遥かに低い温度領域 ( $T < \frac{\theta_D}{10}$ ) では、金属の定積比熱は、電子による寄与と格子からの寄与の和として次式のように表すことができる。

$$C = \gamma T + \alpha T^3 + \delta T^5 \quad (4.11)$$

第1項は伝導電子による比熱であり、第2項はフォノンによる格子比熱を表す。デバイモデルによれば、低温で格子比熱は $T^3$ 則に従う。しかし、本研究で用いた $1.6 \sim 6 \text{ K}$ の温度領域の測定では $T^3$ 則からのわずかなずれが観測された。(4.11)の第3項は、デバイ近似からずれに対する補正を表す。



電子比熱係数  $\gamma$  は、フェルミレベルにおける電子状態密度  $D(E_F)$  に比例し、

$$\gamma = \frac{k_B^2 \pi^2 D(E_F)}{3} (1 + \lambda) \quad (4.12)$$

と表すことができる。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\lambda$  は電子-フォノン相互作用や電子-電子相互作用による有効質量の変化に対する補正項である。特に、電子-フォノン相互作用は、実験で観測される電子比熱係数を、理論値より大きくする役割を果たす。

低温比熱の測定から電子比熱係数を求めることにより、フェルミレベルでの状態密度  $D(E_F)$  を定量的に知ることができる。XPS や SXS で得られるスペクトルの強度は定量性に欠けるので、分光法による結果に加え、電子比熱係数を決定することは大きな意義がある。フェルミレベルでの状態密度は、試料の電子物性に直接影響を与えるので、電子輸送現象の解釈にも必要不可欠な量である。

さらに、低温比熱の測定結果より、(4.11) に含まれる第2項より、デバイ温度を決定することができる。デバイ温度と  $\alpha$  は次式で関係付けられる。

$$\alpha = \frac{12 \pi^4 R}{5 \theta_D^3} \quad (4.13)$$

ここで、 $R$  は気体定数である。

低温比熱の測定は、直流断熱法により1.6~6.0Kの温度範囲で行った。断熱条件の下で、試料に供給した熱量  $\Delta Q$  と試料の温度変化  $\Delta T$  を測定することにより、試料と容器からなる熱容量を求めた。温度変化  $\Delta T$  は、加熱前後の温度変化を直線近似し、加熱時間の midpoint まで外挿して求めた

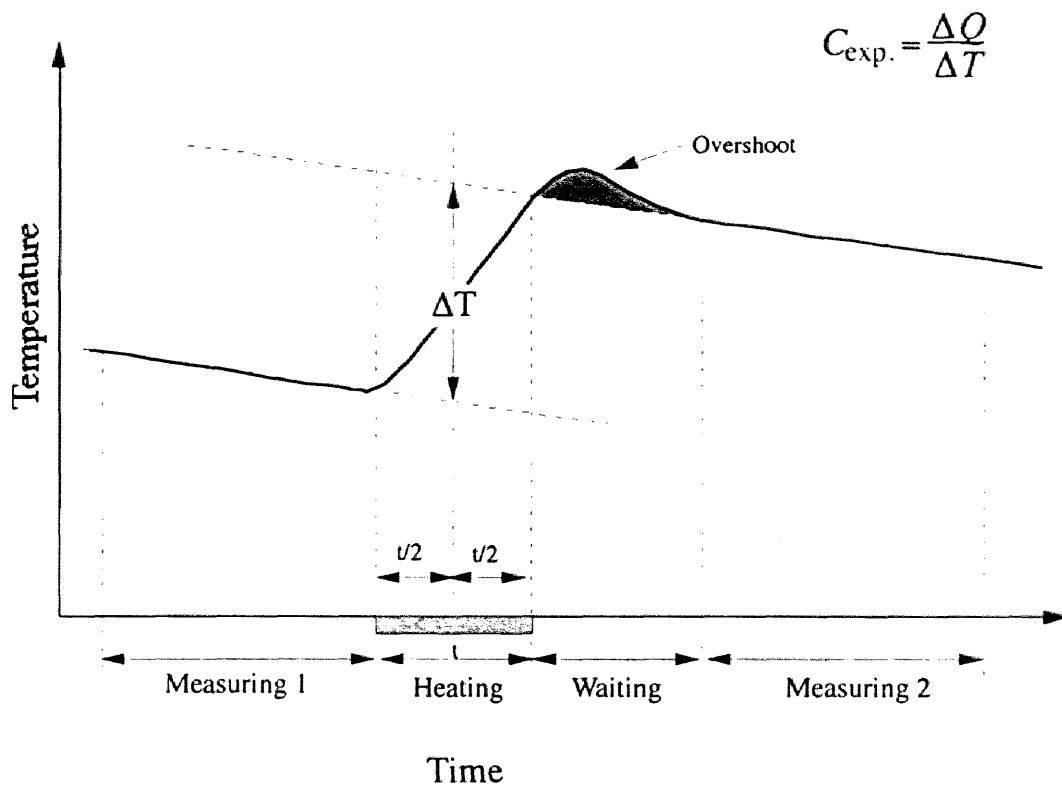


図 4.13 電子比熱係数測定原理図.

(図 4.13). あらかじめその熱容量を測定した容器に、液体急冷法で作製したリボン状試料を0.04~0.05mol.入れ測定を行った。温度計は温度測定誤差±3 mKに校正されたGe抵抗温度計を用いた。試料容器は、ナイロン糸を用いて吊るし、メカニカルスイッチを用いて断熱および接触状態を切り替えた(図 4.14)。断熱状態を確保するために、測定は $5 \times 10^{-7}$  Torr

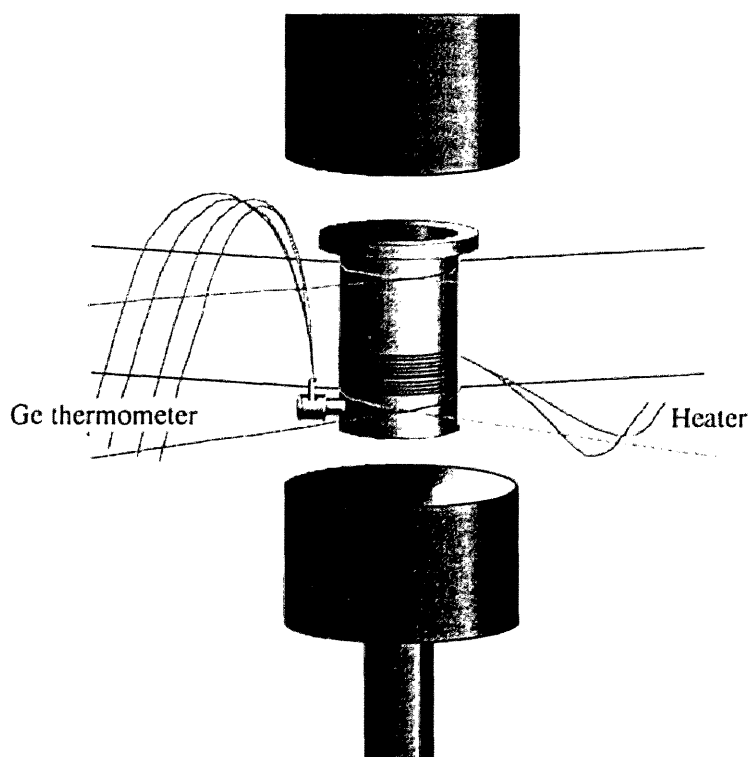


図 4.14 断熱法模式図.

r の真空度で行い，リード線には超伝導線を用いた．測定点は1.6 K～6.0 K の温度範囲で約100点を5～6回測定し，500～600個の測定点を得た．試料のモル比熱  $C_{sam.}$  は，試料を入れた容器の熱容量  $C$  と，容器の熱容量  $C_{con.}$  の差をとり，試料のモル数  $m$  で割ることにより換算した．

$$C_{sam.} = \frac{C - C_{con.}}{m} \quad (4.14)$$

## 4.6 電子輸送現象測定法

### 4.6.1 比抵抗

比抵抗の測定は直流4端子法を用いた．室温での測定では， $50\ \mu\text{m}\phi$  の金線をスポット・ウエルドし，直流電流を $-10\sim 10\text{mA}$ で変化させた．その電圧を測定し抵抗値に換算し平均値を求めた．接点間距離および試料の幅は，実体顕微鏡を用いて $1\ \mu\text{m}$ の精度で測定した．特に，試料の幅は5ヶ所以上の平均を取った．また，試料の厚さは膜厚計を用いて， $1\ \mu\text{m}$ の精度で測定を行い，5～10ヶ所の測定値の平均を用いた．同様の作業を1種類の試料に対して5回以上の測定をし，その平均値により抵抗を決定した．

低温（2～300K）における測定は，スポット・ウエルドで固定した接点を銀ペーストで補強し， $10^{-6}\text{Torr}$ 程度の真空度で行った．また，銀ペーストを使用した関係上，測定値は室温での比抵抗により規格化した．

## 4.6.2 ホール係数

本節ではホール係数の説明を行うが、より理解しやすくするために、まず第一に、キャリアが電子のみの場合を説明する。また、その後でキャリアとして電子とホールが共存する場合の説明を行う。

ドリフト速度  $\bar{v}_d$  をもって質量  $m$  の自由電子が外場  $\bar{F}$  を受けているとき、電子に対する古典的な運動方程式は、

$$m \left( \frac{d\bar{v}_d}{dt} + \frac{\bar{v}_d}{\tau} \right) = \bar{F} \quad (4.15)$$

で表すことができる。ここで、 $\tau$  は緩和時間であり、第2項は摩擦力の働きをする。電子が電界  $\bar{E}$ 、磁界  $\bar{H}$  の中に置かれると、次式で与えられるローレンツ力が働く。

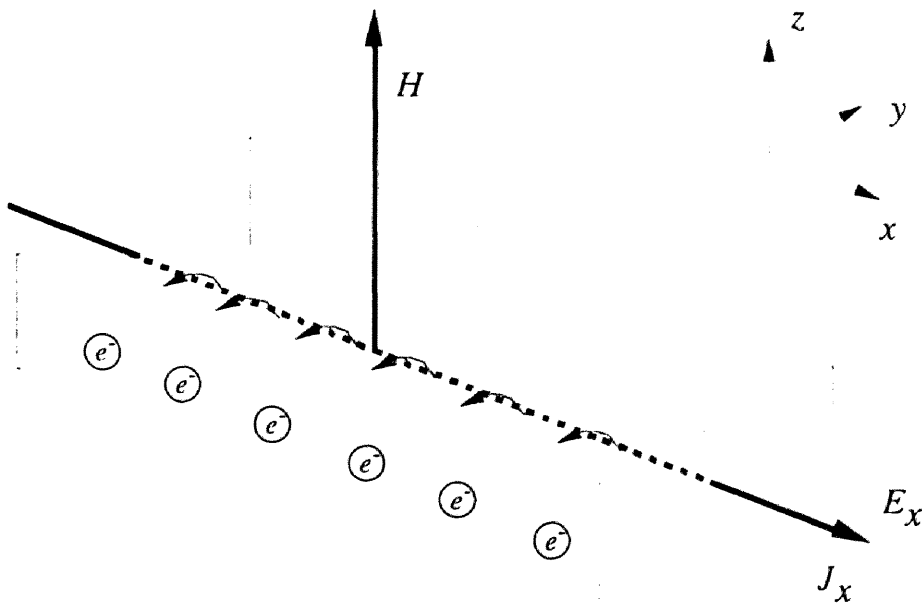


図 4.15 ホール電圧発生原理図.

$$F = -e(\bar{E} + \bar{v}_d \times \bar{H}) \quad (4.16)$$

磁界を  $z$  方向にかけるとすると,  $\bar{v}_d$  の成分は次式で与えられる.

$$\begin{cases} \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_{dx} = -\frac{e}{m}(E_x + H v_{dy}) \\ \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_{dy} = -\frac{e}{m}(E_y - H v_{dx}) \\ \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_{dz} = -\frac{e}{m}E_z \end{cases} \quad (4.17)$$

ここで, 電界を  $x$  方向にかけると,  $x$  方向に電流密度  $J_x$  が生じる.  $z$  方向の磁界  $H$  により,  $v_{dx}$  を有する電子は  $y$  方向に,  $-\frac{e}{c}v_{dx}H$  の力を受ける. 定常状態では,  $y$  方向にホール電界と呼ばれる電界が生じ,  $-\frac{e}{c}v_{dx}H$  の力と打ち消しあう. また,  $y$  方向のドリフト速度は 0 であるので, (4.17) の初めの 2 式により,  $y$  方向に生じるホール電圧は次式で書き表せる.

$$E_y = H v_{dx} = -\frac{eH}{m}\tau E_x \quad (4.18)$$

ここで, ホール係数は次式で定義される.

$$R_H = \frac{E_y}{J_x H} \quad (4.19)$$

キャリアが電子のみの場合には, 自由電子モデルに基づき電荷密度  $n$

を用いることにより  $J_x = \sigma E_x$ ,  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$  となるので,

$$R_H = \frac{-\frac{eH}{m}\tau E_x}{n\frac{e^2\tau}{m}E_x H} = -\frac{1}{ne} \quad (4.20)$$

と表すことができる。すなわち電子の場合ホール係数は負になる。また、電荷  $e$  の値は正確にわかっているので、ホール係数からキャリア濃度を計算することができる。

伝導に寄与するキャリアがホールおよび電子の双方からなる場合にはさらに複雑になる。仮に上記の場合と同様に、外部磁場を  $\vec{H} = (0, 0, H)$ , 外部電場を  $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$  であるとする。新たに、ホール角として  $\theta = \tan^{-1} \frac{E_y}{E_x}$  を定義する。z方向の外部電場とx方向の電流密度によりy軸方向に発生する電圧  $E_y$  は極めて小さいので、ホール角も極めて小さくなり、近似的に  $E_y = \theta E_x$  と置くことができる。そのとき発生するy軸方向の電流は単位電場当りのドリフト速度として定義される移動度  $\mu = -\frac{v}{E}$  と、電価密度  $n$  を、電子とホールに別々に用いることにより、

$$J_y = n_e e v_{edy} - n_p e v_{pdy} = -n_e e \mu_e \theta E_x + n_p e \mu_p \theta E_x \quad (4.21)$$

と書くことができる。添え字  $e, p$  はそれぞれ電子およびホールを表す。また、(4.17) の2番目の式より、

$$E_y = -H v_{dx} = -H \mu E_x \quad (4.22)$$

になるので,

$$\theta = \tan \theta = \frac{E_y}{E_x} = -H\mu \quad (4.23)$$

が得られ (4.21) 式は次式で置き換えられる.

$$J_y = -n_e e \mu_e \theta E_x + n_p e \mu_p \theta E_x = n_e e \mu_e^2 H E_x - n_p e \mu_p^2 H E_x \quad (4.24)$$

この電流密度が, 定常状態において打ち消されるようにホール電圧が発生するので, ホール電圧  $E_H$  は,

$$E_H = -\frac{J_y}{\sigma} \quad (4.25)$$

で与えられる. これを用いるとホール係数は次式で表すことができる.

$$\begin{aligned} R_H &= \frac{E_H}{J_x H} = \frac{-n_e e \mu_e^2 E_x + n_p e \mu_p^2 E_x}{\sigma J_x} = \frac{-n_e e \mu_e^2 + n_p e \mu_p^2}{\sigma^2} \\ &= \frac{-n_e e \mu_e^2 + n_p e \mu_p^2}{(\sigma_e + \sigma_p)^2} = \frac{-n_e e \mu_e^2 + n_p e \mu_p^2}{\left( \frac{n_e e^2 \tau_e}{m_e} + \frac{n_p e^2 \tau_p}{m_p} \right)^2} \end{aligned} \quad (4.26)$$

(4.18)と (4.22) より  $\mu = \frac{e\tau}{m}$  であるから, これを用いると,

$$R_H = \frac{-n_e e \left( \frac{e\tau_e}{m_e} \right)^2 + n_p e \left( \frac{e\tau_p}{m_p} \right)^2}{\left( \frac{n_e e^2 \tau_e}{m_e} + \frac{n_p e^2 \tau_p}{m_p} \right)^2} = \frac{-n_e \left( \frac{\tau_e}{m_e} \right)^2 + n_p \left( \frac{\tau_p}{m_p} \right)^2}{e \left( \frac{n_e \tau_e}{m_e} + \frac{n_p \tau_p}{m_p} \right)^2} \quad (4.27)$$

になる。従ってホール係数の大きさは、ホールと電子に対する有効質量、緩和時間および密度のバランスにより決定される。特に、フェルミ面－ブリルアンゾーンの相互作用がある場合には、キャリアとしてホールおよび電子が混在することが予想されるため、ホール係数の評価には、十分注意する必要がある。

ホール係数の測定は、直流4端子法を用いて行った。電流端子および電圧端子は、 $20\mu\text{m}\phi$ の金線を試料に垂直に立てるようにスポット・ウエルドにより熔接した。試料に流す電流は $10\sim 15\text{mA}$ で、磁場 $1\text{T}$ で測定を行った。磁場の反転は、試料台の機械的な回転により行い、磁場反転前後の測定電圧の差の $1/2$ をホール電圧とした。一方向の電流および磁場に対して $100\sim 200$ 点の測定を2回づつ行い、その平均値を用いてホール電圧を決定した。試料の厚さは膜厚計を用いて、 $1\mu\text{m}$ の精度で測定を行い、 $5\sim 10$ ヶ所の測定値の平均を用いた。比抵抗と同様に、1種類の試料に対して5回以上の測定を行い、その平均値によりホール電圧を決定した。また、そのホール電圧から(4.19)式に基づきホール係数を算出した。



## 参考文献

- [1] 増本健, 深道和明 編 : アモルファス合金 (その物性と応用), アグネ社.
- [2] R.B.Schwartz and W.L.Johnson : Rhys. Rev. B., **46** (1992) 5711.
- [3] R.B.Schwarz and W.L.Koch : Appl. Phys. Lett., **49** (1986) 146.
- [4] T.Fukunaga, K.Nakamura, K.Suzuki and U. Mizutani : J. Non-Cryst. Solids **117/118** (1990) 700.
- [5] K.Sakurai, Y.Yamada, M.Itoh, C.H.Lee, T.Fkukunaga and U. Mizutani : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2660.
- [6] C.H.Lee, T.Fukunaga and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A134** (1991) 1334.
- [7] K.Sakurai, Y.Yamada, C.H.Lee, T.Fkukunaga and U. Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A134** (1991) 1414.
- [8] T.Fukunaga, M.Mori, K.Inou and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A134** (1991) 863.
- [9] E.Ivanov, B.Bokohonov and I.Konstanchuk : J.Mat.Sci. **26** (1991) 1409.
- [10] U.Mizutani, K.Chatani, T.Takeuchi, Y.Yamada and N.Tanaka : Proc. of ICQ5.
- [11] C.H.Lee, M.Mori and U.Mizutani : J. Non-Cryst. Solids, **117/118** (1990)733.
- [12] T.Fukunaga, Y.Homma, K.Suzuki and M.Misawa : Mat. Sci. Eng., **A134** (1991) 987.
- [13] Y.Homma, T.Fukunaga, K.Suzuki and M.Misawa : Mat.Sci. Forum **88-90** (1992) 339.
- [14] T.Takeuchi, T.Koyano, M.Utsumi, T.Fukunaga, K.Kaneko and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A179/A180** (1994) 224.
- [15] U.Mizutani, T.Takeuhci, T.Fukunaga, T.Koyano and U.Mizutani : Proc. of 1st. Int. Conf. on Processing Materials for Properties, 671.
- [16] U.Mizutani, T.Takeuchi and Y.Yamada : 粉体と工業, **27** (1995) 17.
- [17] Q.Q.Zhao : Ph.D Thesis, (1989). Dept. Chem. Eng., Nagoya University.
- [18] E.Ivanov, B.Bokohonov and I.Konstanchuk : Reactivity of Solids, **7** (1989) 167.
- [19] J.Eckert, L.Schultz and K.Urban : Mat. Sci. and Eng. **A133** (1991) 393.
- [20] J.Eckert, L.Schultz and K.Urban : Acta metall. mater., **39** (1991) 1497.
- [21] D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias and J.W.Cahn : Phys. Rev. Lett., **53** (1984) 1951.
- [22] 高橋隆 : 固体物理, **29** (1994) 25.

- [23] 福島啓義：電子線マイクロアナリシス，日刊工業
- [24] 内山郁，渡辺融，紀本静雄：X線マイクロアナライザー，日刊工業新聞社
- [25] 会田修，佐川敬：日本金属学会会報，11 (1972) 782.
- [26] 田中一英：日本金属学会会報，15 (1976) 753.



## 第 5 章

MA法によるRT型準結晶および  
近似結晶の形成領域と相安定性

## 5.1 緒言

序論にて述べたように，準結晶は長距離配向秩序により産み出される特有の準周期性を有している．その準周期性により，他の物質には現れない物性が出現する可能性が高く，応用面からも期待されている．その物性を明らかにするために，準結晶生成範囲の探索や，その熱力学的安定性を明らかにすることが急務であると考えられる．

これまで報告されてきた準結晶相は，非平衡相であるか，あるいは安定相であったとしても包晶反応を経由して生成する合金相である．そのため，単相の準結晶相を作製することは容易ではなく，Shechtmanら<sup>[1]</sup>により初めて発見されたAl-Mn準結晶のように，液体急冷法で作製されることが多い．

液体急冷法は，液相の状態まで自由エネルギーを高めてから急冷によりその状態を凍結するので，熱力学的に準安定な状態，特にアモルファス合金を作り出す手法として用いられている．液体急冷を行うために，母合金を作製した後，再溶解および急冷しなければならないので，この方法を非平衡相の形成領域を探索する目的に使用することは最良の方法であるとは言い難い．

第4章で述べてきたように，液体急冷法と並ぶ非平衡相作製法として，メカニカルアロイング（MA）法が注目を集めている．MA法は，機械的なエネルギーを用いて，数種類の元素を練り合わせることで非平衡相を作製する手法である．試料作製の過程がミルポットに試料とボールを封入し回転させるのみであることから，金属を融解する作業がなく，液体急冷法と比較すると作業の簡便さが特徴となっている．しかし，MA法としてボールミルを用いた場合，固相反応が非常にゆっくりとした速度で進むことに起因して，非平衡相の生成時間は数十時間から数千時間にも及ぶことがある．合金作製に極端に長い時間を要すれば，作業の簡便さは形成領域探索のメリットにはなり得ない．

ところが近年，Ivanovら<sup>[2][3]</sup>は，独自の遊星型ボールミルを用いて

元素粉末からわずか30分間足らずでAl-Mg-Zn合金系およびAl-Mg-Cu合金系菱型30面体型(RT型)準結晶粉末が作製可能であることを報告した。これほどまでに準結晶の形成時間が短かければ、MA法は組成領域の探索に極めて威力を発揮すると考えられる。そこで、Ivanovらの方法に従い、MA法を用いて準結晶の探索を試みた。

合金組成の探索を行うためには指針が必要である。準結晶の探索には、第3章で述べた近似結晶が着目されている。近似結晶の構造は、準結晶と局所的に一致している。そのため、準結晶相は近似結晶相の生成組成の近傍に、近似結晶相は準結晶相の近傍に存在することが予想される。実際、準結晶と近似結晶は、極めて近くの組成領域で発見されている。特に、RT型準結晶の(1/1-1/1-1/1)近似結晶であるFK相の生成組成上あるいは近傍で、数多くのRT型準結晶が発見されてきた<sup>[4]~[6]</sup>。MAによる準結晶の生成を報告したIvanovらもまた、FK相の生成組成において準結晶を作製した。

FK相の構造は、準結晶が発見され、その概念が確立する以前の1957年にBergmanら<sup>[7]</sup>により調べられている。Bergmanらによると、FK相は大小2種類の構成元素からなり、それらを剛体球的に積み重ねた構造を持っている(第3章参照)。その化学量論的な組成は $A_{32}(B, C)_{49}$ ( $A=Mg, Li, Na$ )( $B, C=Al, Zn, Cu, Ag, Ga$ およびPd)で表される。A元素が配置する原子サイトは、全てA元素で占有されているが、小さいほうのB, C元素が配置するサイトには、2種類の元素が特定の占有率で共存している。その結果、FK相は $32/(32+49)=39.5\text{at.}\%Mg$ の組成線上に現れることが特徴となる。本論文では、以後この組成線をBergman-Lineと呼ぶことにする。Clark<sup>[8]</sup>により報告された335°CでのAl-Mg-Zn合金系平衡状態図によると、FK相は、Bergman-Line上において、Al濃度が約20at.%~50at.%程度の範囲で単相として存在している。

本章では、MA法を用いてBergman-Lineを中心にAl-Mg-Zn準結晶の形成領域の探索を行い、その生成条件および生成領域を明らかにした。

また、得られた準結晶に対して熱分析を行うことにより、Al-Mg-Zn準結晶の熱力学的安定性に関する知見を得た。同時に、熱処理により得られる近似結晶の組成領域を明らかにした。さらに、Al-Mg-Zn準結晶におけるZnを他の元素で置換することにより、Al-Mg-X (X=Ag, Cu, Pd) 合金系で準結晶を作製し、その生成条件および生成領域および熱的安定性を調べ、Al-Mg-X合金系におけるRT型準結晶の安定化因子を考察した。

本章における研究は、論文<sup>[9]~[18]</sup>にまとめ報告した。

## 5.2 実験方法

実験に用いた元素粉末は、それぞれMg(99.9%, 75  $\mu$ m), Al(99.9%, 180  $\mu$ m), Zn(99.9%, 75  $\mu$ m), Pd (99.9%, 180  $\mu$ m), Cu (99.9%, 180  $\mu$ m), Ag (99.9%, 180  $\mu$ m) である。元素粉末を各組成に秤量した後、SUS-304製のミルポットにAr雰囲気中でボールと共に封入した。使用したSUS-304製ボールの径は $\phi$  4 mmであり、試料の重量は約28 g、試料とボールの重量比は1 : 10になるように約880個用いた。MAはすべて連続運転により行った。MAの装置は、栗本鉄工所High-G BX284EHを用いた。

MAにより得られた試料は、X線回折による相の同定、DSCによる熱分析、ICP組成分析法による組成分析、光学顕微鏡による組織観察を行った。表5.1にICP組成分析により得られたMA後のAl-Mg-Zn合金粉末の組成を示す。SUS-304の主成分であるFeおよびCrの混入量は0.5at.%以下であり、組成ずれも1.2at.%以下であることから、MA時に懸念される不純物の影響や、組成ずれはほとんどないと結論した。

表5.1 MAによる組成変化と不純物量

Milling Time (h)	Mg (at%)	Al (at%)	Zn (at%)	Fe (at%)	Cr (at%)
0	37.5	37.5	25.0	0.00	0.00
0.25	37.21	37.72	25.01	0.05	0.01
1	37.34	37.32	25.20	0.10	0.04
5	37.43	36.36	26.02	0.15	0.04



## 5.3 実験結果および考察

### 5.3.1 Al-Mg-Zn合金系に関する実験結果

#### (1) 準結晶の形成

図5.1に $\text{Al}_{15.0}\text{Mg}_{48.0}\text{Zn}_{37.0}$ の組成になるように秤量した出発材料を、重力加速度150GでMAした際に得られる試料のX線回折スペクトルを各ミリング時間に対して示す。Ivanovら<sup>[2][3]</sup>の報告にあるように、準結晶の形成は、わずかに30分で完了している。MA法により作製した準結晶のX線回折スペクトルにおける各回折ピークは、第2章で述べたElserの方法に従い6本の指数により指数付けを行った。ミリング直後の準結晶の各回折ピークは非常にブロードであり、X線回折スペクトルのみからでは、準結晶であるか否か判断しかねた。透過電子顕微鏡で観察したところ(図5.2)、その粒径は数百~数千Å程度であった。さらに、電子線回折像のピークはアモルファスのようなハローリングではなく、明らかに準結晶相特有の5回回転対称性を示していた。従って、ミリングにより得られた試料は準結晶であると判断した。X線回折スペクトルに現れる各回折線がブロードであることは、粒径が小さいことが一因となっている。さらに、準結晶特有の構造欠陥であるフェイゾン歪みは、回折線の半値幅を広げる役割を果たすことを第2章において説明した。本実験で得られたX線回折像がブロードであることは、粒径が細かいことだけでなく、MA法を使用したために、準結晶の構造内に大量にフェイゾン歪みが導入されたことも一因であると考察される。図中(b)に示した300°Cで5時間の熱処理を加えた試料では、粒径は数 $\mu\text{m}$ 程度に大きくなり、ピークはより鋭くなり、はっきりとした電子線回折像が得られた。

Mizutaniら<sup>[18]</sup>はAl-Mg-Zn合金系において、熱力学的に安定相であるFK相をMGすることにより準結晶化する過程を研究し報告した。彼

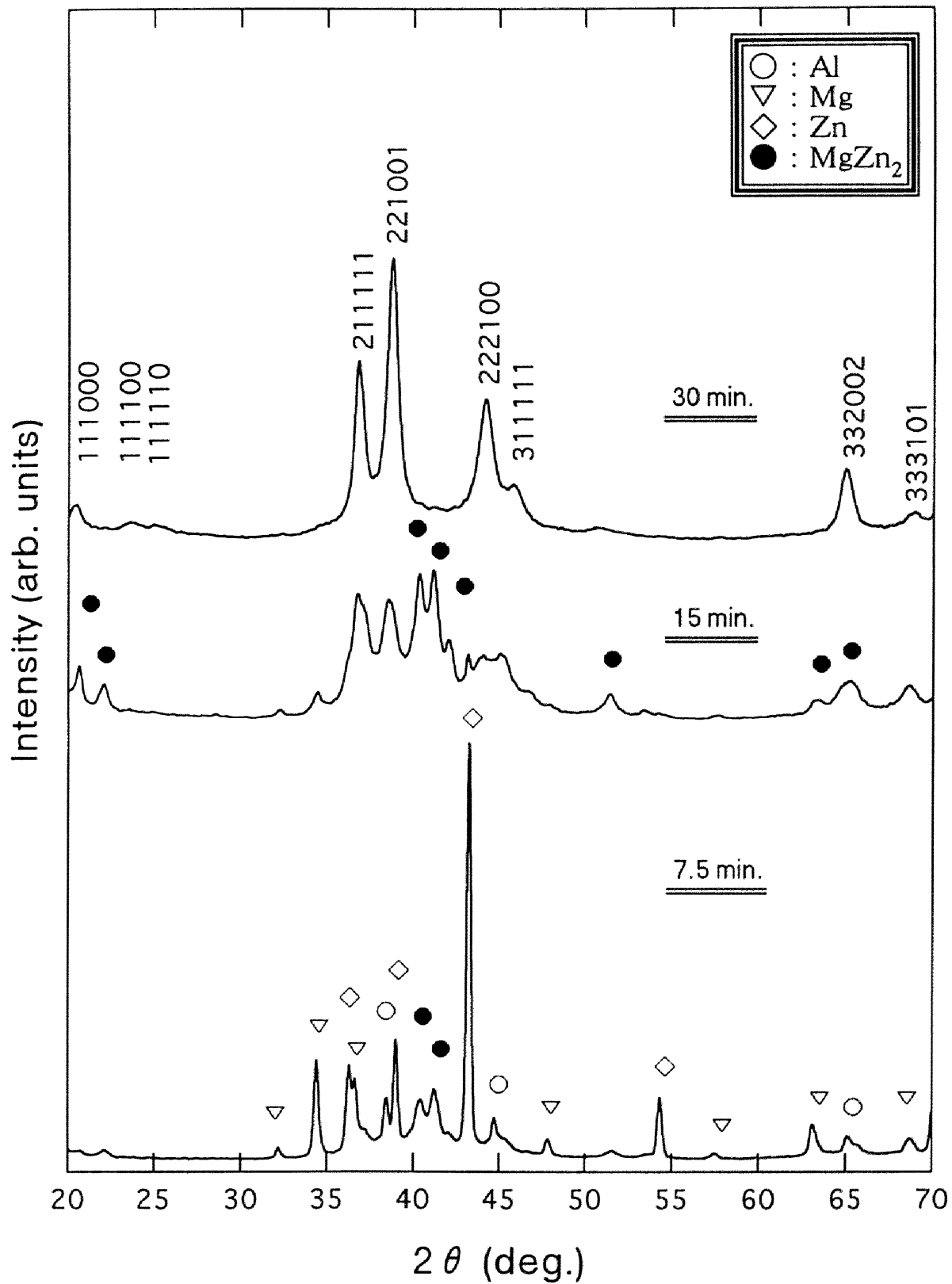
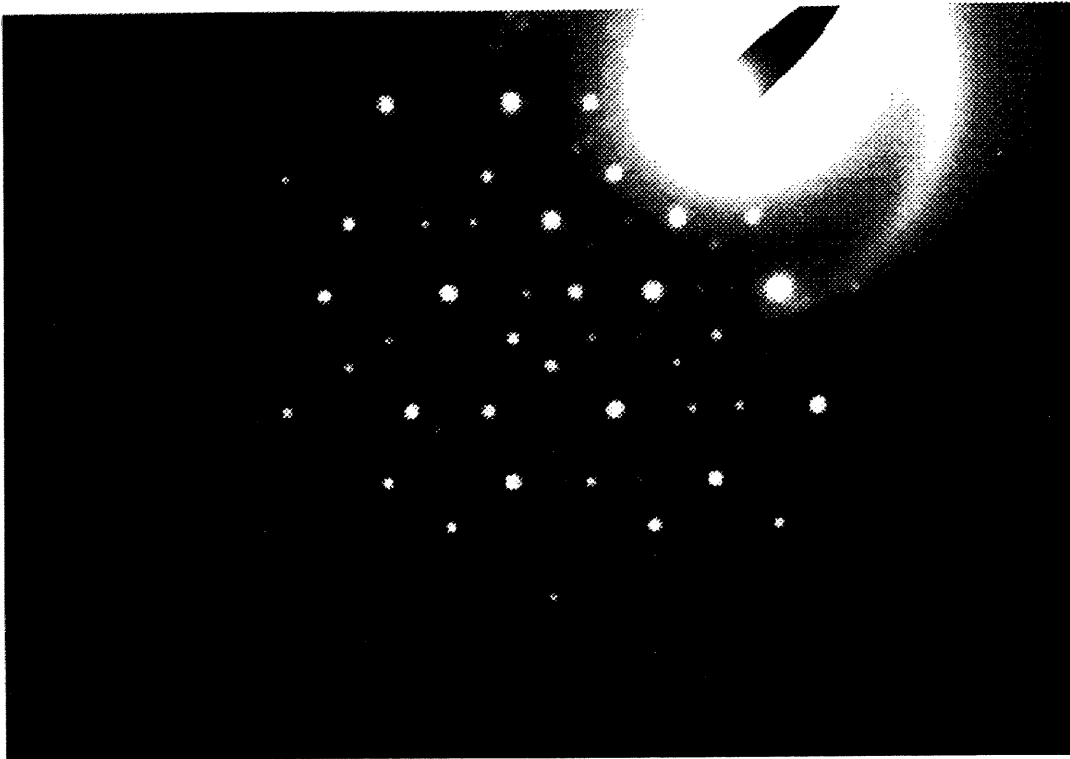


図 5.1 MAによる準結晶化の過程.

(a)  $\text{Al}_{37.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{23}$  (As Milled)



(b)  $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{45}\text{Zn}_{40}$  (300°C, 5h)



図 5.2 MA 粉の電子線回折スペクトル.

らの得た準結晶のX線回折スペクトルには、本実験結果と同様に、極めて半値幅の広いピークのみが存在していた。得られた準結晶の準格子定数と出発試料のF K相の格子定数は、式(3.14)で表した関係式を満たしていた。このことから、MA法やMG法で得られた試料は準結晶相であることが確かめられる。

ミリング初期段階では、出発材料である元素粉末の回折線に加えて、C14-Laves相( $MgZn_2$ )の形成が確認された。剛体球的な局所配向秩序性に加え、準結晶構造の基本となるべき13原子正20面体構造の中心元素と同様の12配位の元素が、約67%を占める $MgZn_2$ は、準結晶と構造的な類似性を持っていると判断できる。この $MgZn_2$ が、MAにおける準結晶構造形成のプレカーサー的な役割を果たしていると考えられる。

MA法による準結晶形成過程を観察するため、ミリングした $Al_{37.5}Mg_{37.5}Zn_{25.0}$ の組織観察を光学顕微鏡を用いて行ったところ、微

150G 15min.



図 5.3 MA初期段階におけるラメラ構造。

細なラメラ構造が生成していることを確認した。図 5.3 にその光学顕微鏡写真を示す。Schwarzら<sup>[19]</sup>のLa-Au多層膜のアモルファス化の報告にある、厚さ数100Åの多層膜の例を考察すると、MAではこの層状構造の生成が極めて速く進行していることが確かめられ、これが30分以内という迅速な準結晶の形成につながっていると考えられる。

(2) Al-Mg-Zn準結晶の生成領域

Al-Mg-Zn系における各組成で、MA法により得られる生成相を図 5.4 に示す。比較のため、図 5.5 にはClark<sup>[8]</sup>により報告されているAl-

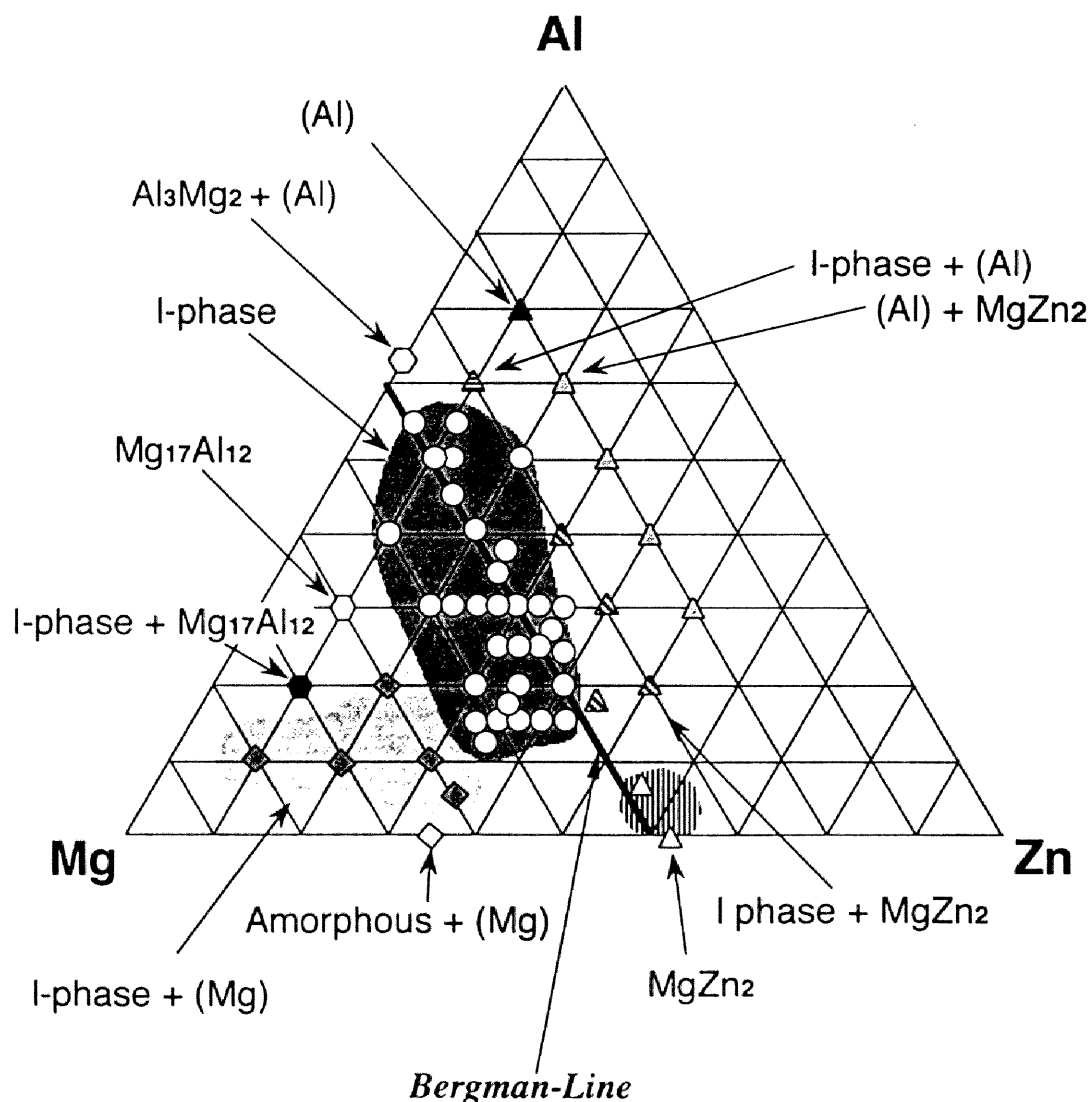


図 5.4 Al-Mg-Zn合金系においてMAをすることにより得られる合金相。○は準結晶相が単相で得られた組成を表している。

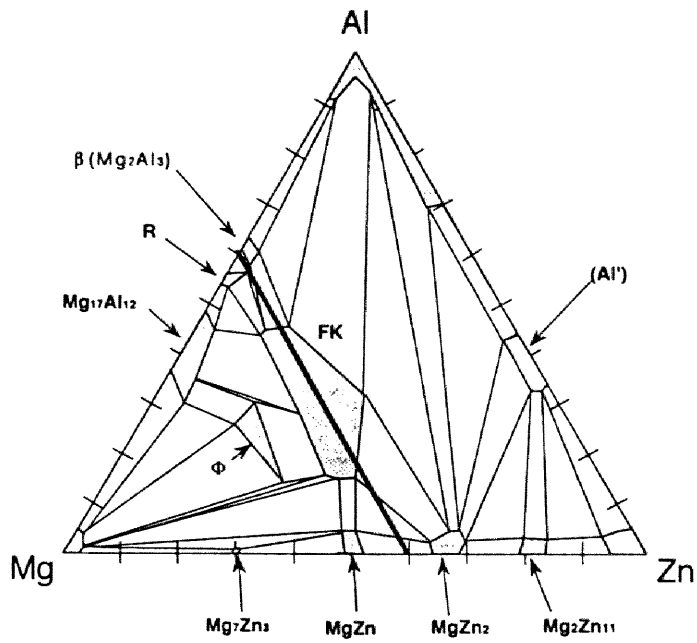


図 5.5 Clark<sup>[8]</sup>により報告された335°CにおけるAl-Mg-Zn状態図.

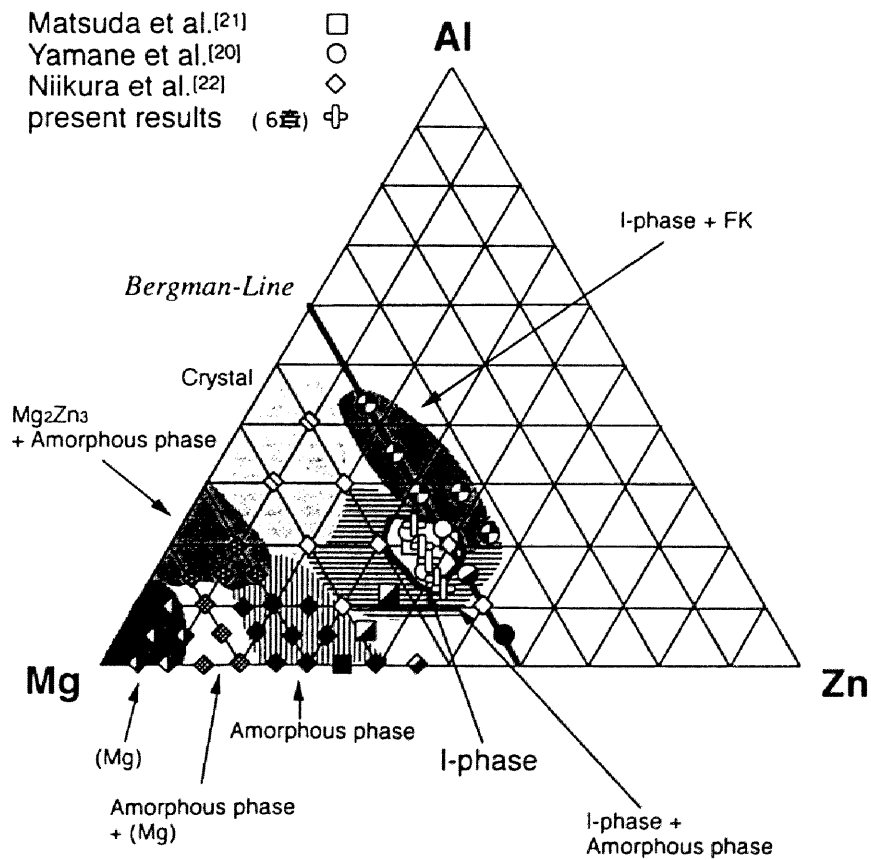


図 5.6 液体急冷法による生成物。記号の形状は、図中に示した論文を表す。また、記号の柄は、得られた生成相（図中文字）に対してそれぞれつけられている。

Mg-Zn合金系の335°Cにおける平衡状態図を示す。また図5.6には、今迄に同合金系において液体急冷法により得られている生成相<sup>[20]~[22]</sup>を示す。

MA法により得られる準結晶単相は、(1/1-1/1-1/1)近似結晶であるFK相の生成領域とその周辺を含み、非常に広い範囲で存在していることが確認できた。特に、Mg濃度が40at.%以上の組成では、ほとんどの範囲で準結晶単相あるいは、準結晶が主相として含まれる混相状態になっていることを確認した。5.3.2節で議論するが、熱力学的に安定な準結晶相はFK相と比較してMg濃度が高い側に生成している。FK相の構造から考察すると、小さい構成元素であるAlおよびZnは同一サイトに存在するが、大きなMgは単独で数種類のサイトを占有する。このことは、FK相において、サイズの大きなMgの濃度と、小さい(Al, Zn)濃度の比は、構造的なパラメータになり得ることを示唆している。また、近似結晶の構造的特徴は、同一の局所構造を有する準結晶の特徴でもあり、準結晶においてもこの比が重要になることが予想される。HenleyとElser<sup>[23]</sup>は、FK相の構造が(1/1-1/1-1/1)近似結晶の構造であると報告した論文中において、準結晶の組成はBergman-lineよりMg濃度が低い37.1at.%であると予想している。しかし、MA法により得られた準結晶は、むしろ逆側に広がっている傾向がはっきりと現れており、Mg濃度が高い領域を中心に得られている。この生成領域のMg濃度依存性は、5.3.4節において詳しく議論することにする。

MAにより生成した準結晶の形成領域は、液体急冷法と比較すると遥かに広いことがわかる。これは、試料作製のプロセスと自由エネルギーに依存していると考えられる。液体急冷法では、急冷により自由エネルギーを急速に奪う段階で、途中にある非平衡状態に「ひっかかる」ことを利用している。非平衡状態から平衡状態に変態する反応における活性化エネルギーが小さければ、非平衡状態に留まることなしに、安定相まで一気に自由エネルギーが下がってしまうであろう。MA法では準結晶が作成することが可能であるにも関わらず、液体急冷法では得られない

組成では、5.3.2節で熱分析により明らかにするが、準結晶の結晶化温度 $T_x$ が比較的低温である。このことは、活性化エネルギーが十分小さくなっていることを意味する。また、小さな活性化エネルギーが、これらの組成において液体急冷法では準結晶相が生成しない原因になっていると考察される。

一方、MA法の特徴は、ミリングにより自由エネルギーを変化させるプロセスにある。MA法で試料を作成する時には、微細化や歪みの導入により全ての構造の自由エネルギーが増加する。アモルファス相は、MAを行わない状態で、すでに歪みや欠陥が極限まで入った状態であると考えられる。おそらく、MA法による自由エネルギーの増分が最も少ない構造であると判断される。それ故、MA法により、数多くの合金系でアモルファス相が生成する考えられる。また、準結晶の構造は結晶の構造と比較すると、正20面体的な長距離配向秩序に起因して、極めて等方的であると判断される。ミリングにより系に与えられる機械的エネルギーは等方的であるので、対称性の低い結晶相の場合と比較すれば、準結晶の自由エネルギーの増分は小さいことが予想される。すなわちAl-Mg-Zn合金系では、準結晶の自由エネルギーがMA法により最も低い状態になり、準結晶が生成したと考察される。MA法による準結晶相の形成領域が、液体急冷法による形成領域よりも広がった原因は、以上説明してきた自由エネルギーの議論により説明できる。

### (3) 準結晶の熱力学的安定性

MA法により得られた全ての試料についてDSCにより熱分析を行った。その結果、MA法により得られたAl-Mg-Zn系準結晶は以下に示す特徴を持つ3種類のグループに分類することができる。

- ① 1段の発熱ピークを示し、発熱後にFK相単相になる。
- ② 2段階の発熱ピークとそれに伴う相変態が観測される。



③ 430℃付近で吸熱反応を示し、(2/1-2/1-2/1) 近似結晶を含んだ相になる。

各グループの代表的な試料について、DSCの測定結果と熱処理によるX線回折スペクトルの変化を図5.7, 図5.8および図5.9に示す。また、図5.10には組成図上における各グループの領域を示し、図5.11には、熱処理により得られた各組成における熱力学的安定相を示す。

グループ①の試料は、180~350℃の範囲で1段の発熱ピークを示した。その発熱ピーク後に、準結晶は安定相であるFK相単相に変態する。このグループに分類される準結晶相は、Clark<sup>[8]</sup>により示されたFK相単相領域上に得られた準結晶である。グループ②の準結晶は、初めの発熱反応で準結晶相と結晶相の混相状態に相変態し、次の発熱反応で準結晶が結晶化する。グループ①②に分類される準結晶の回折ピークは、熱処理を行っても、その半値幅があまり変化せず、準結晶性が悪いことが特徴である。以上のことから、①と②のグループの準結晶は熱力学的に非平衡相であると結論される。

一方、グループ③では、熱処理温度の上昇に伴い準結晶の回折線は著しく鋭くなり、約430℃付近まで準結晶相が主相として存在する。約430℃付近で吸熱反応を伴いながら、(2/1-2/1-2/1) 近似結晶（以後2/1-近似結晶）と極くわずかな結晶相の混相状態になる。この吸熱前後でおこる相変態は可逆ではないことから、吸熱反応は試料の部分溶融であると考えられる。吸熱反応後に得られる2/1-近似結晶相は、Al-Mg-Zn合金系では、本研究において初めて発見した近似結晶相である。2/1-近似結晶相もまた、大きな吸熱反応でFK相を主相とする混相状態になることがわかった。グループ③の準結晶は、13~15at.%AlでかつMg濃度が42~50at.%の領域に存在した。

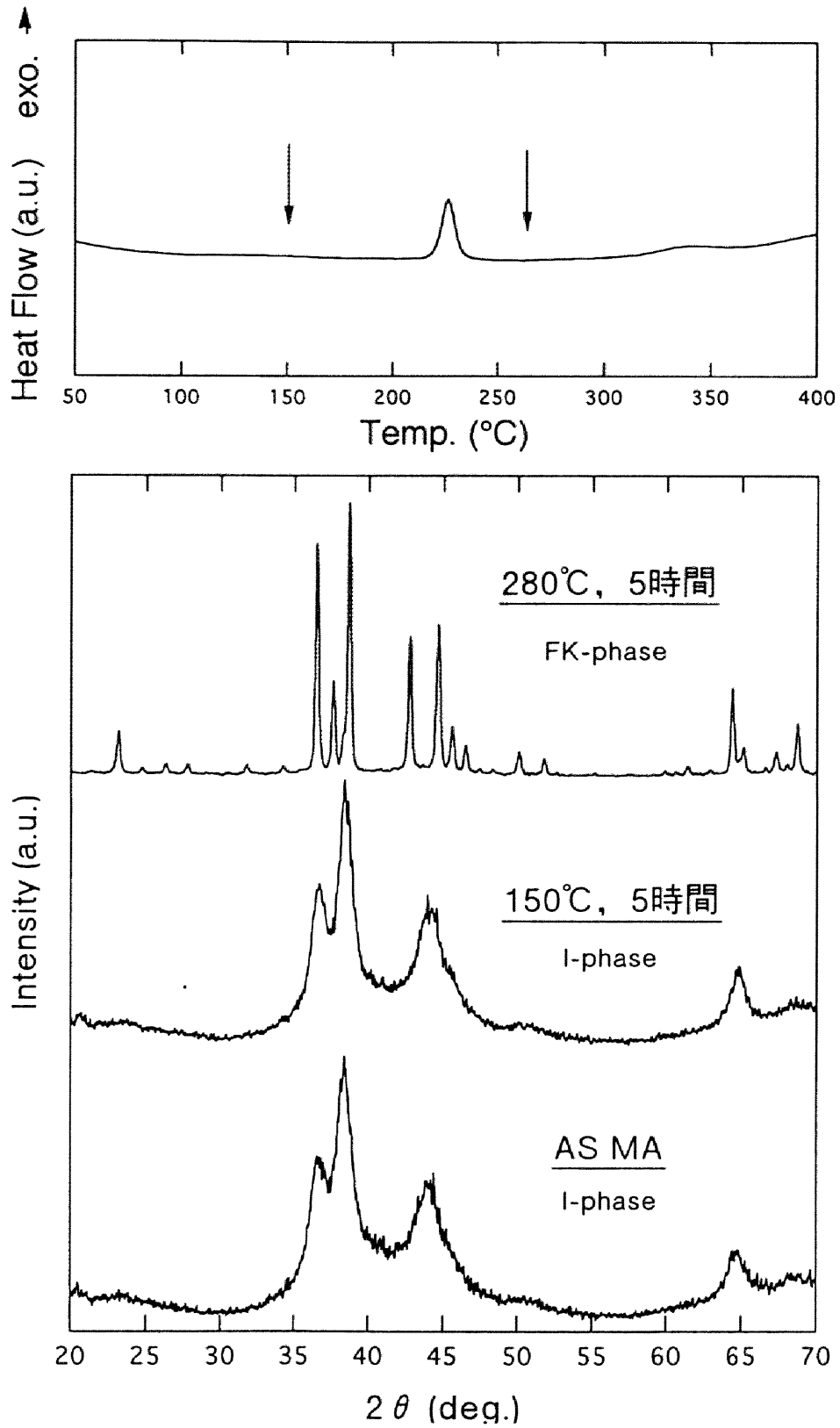


図 5.7 グループ 1 に属する  $\text{Al}_{35.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{25}$  の DSC および X 線回折スペクトル.

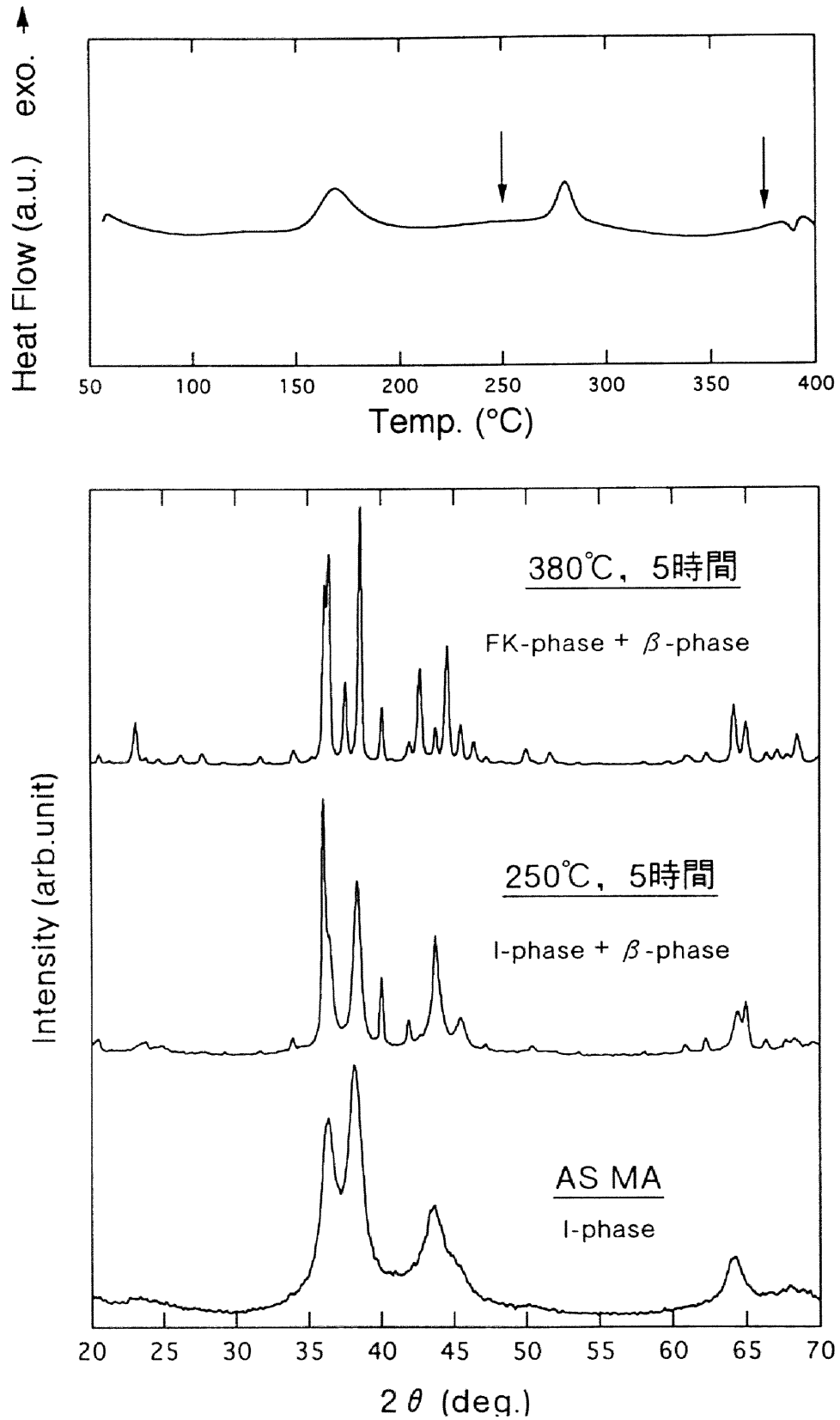


図 5.8 グループ 2 に属する  $\text{Al}_{30.0}\text{Mg}_{50.0}\text{Zn}_{20.0}$  の DSC および X 線回折スペクトル.

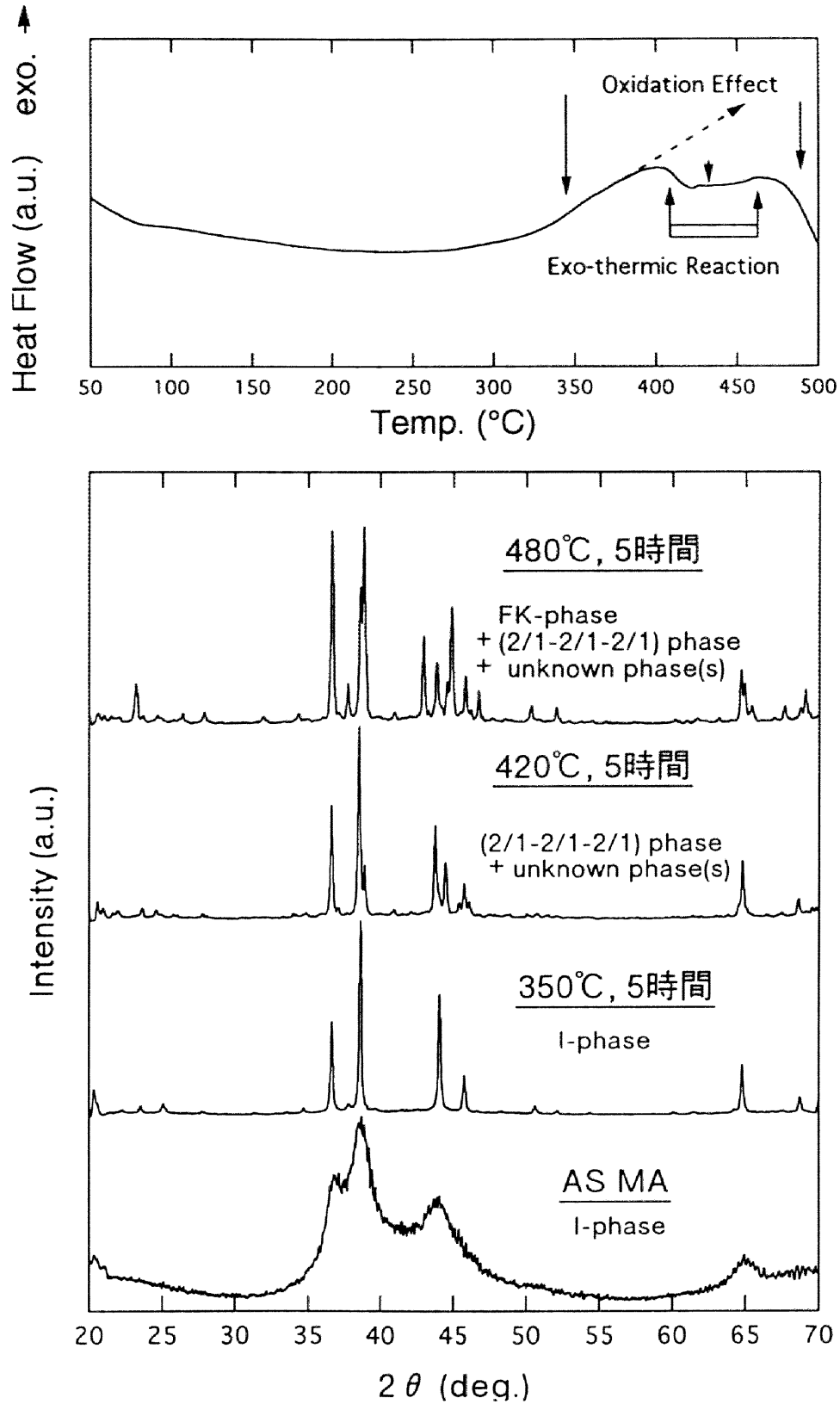


図 5.9 グループ 3 に属する  $\text{Al}_{15.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Zn}_{40.0}$  の DSC および X 線回折スペクトル.

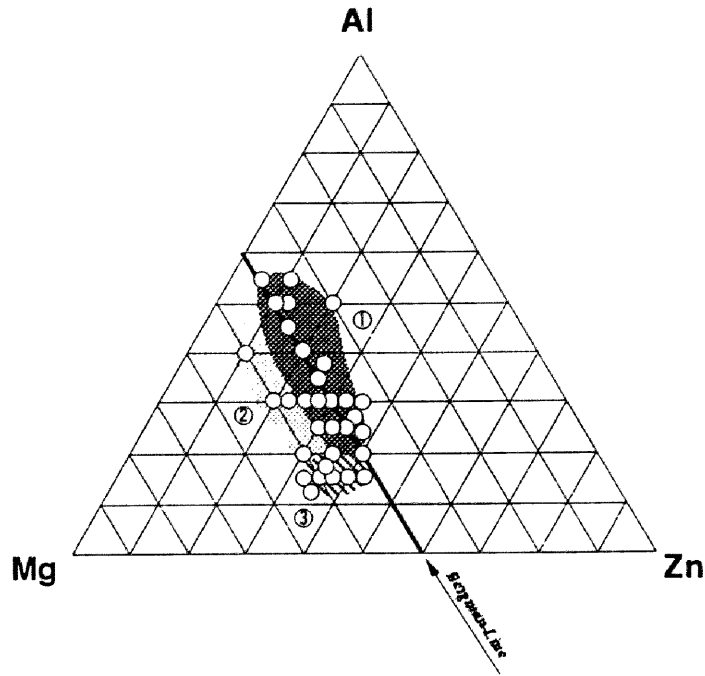


図 5.10 各グループの準結晶が生成する領域.

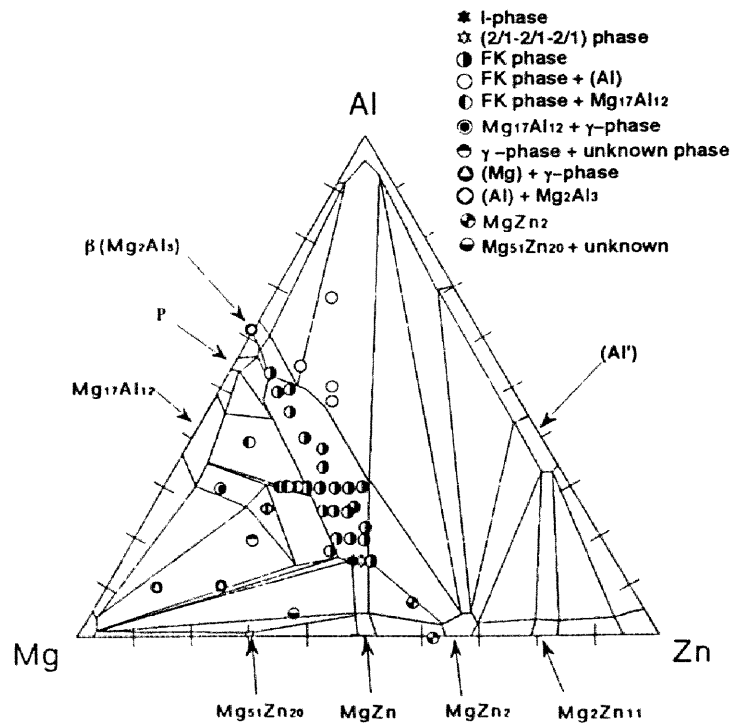


図 5.11 熱処理により得られる安定相

### 5.3.2 考察 (Al-Mg-Zn合金系)

吸熱反応で相分離を伴いながら変態する現象は、包晶系における反応で説明することが可能である。図5.12にMg-Zn系状態図を示した。この合金系には、RT型準結晶の(1/0-1/0-1/0)近似結晶である $Mg_2Zn_{11}$ が存在する。 $Mg_2Zn_{11}$ の組成の液体を冷却した場合、最初に液相と金属間化合物である $MgZn_2$  (C14-Laves相)の2相混合状態になる。このとき、 $MgZn_2$ は液相に浮いている状態であると考えられる。更に温度を下げると、 $MgZn_2$ と液相は体積分率を変化させながら包晶温度に至り、液相は全て固化する。図中に矢印で示したように、冷却速度が十分速ければ液相はZnの固溶体と $Mg_2Zn_{11}$ の混相に変態する。この組成では単相の $Mg_2Zn_{11}$ が熱力学的安定状態であるため、 $MgZn_2$ やZn固溶体が混ざった状態は非平衡状態である。しかし、固相間の反応は極めて遅いことから、最終的に観察される組織は、 $MgZn_2$ をZn固溶体や $Mg_2Zn_{11}$ が囲んだ状態の組織になる。このような反応は包晶反応と呼ばれ、この反応を有する合金系は包晶系と呼ばれる。

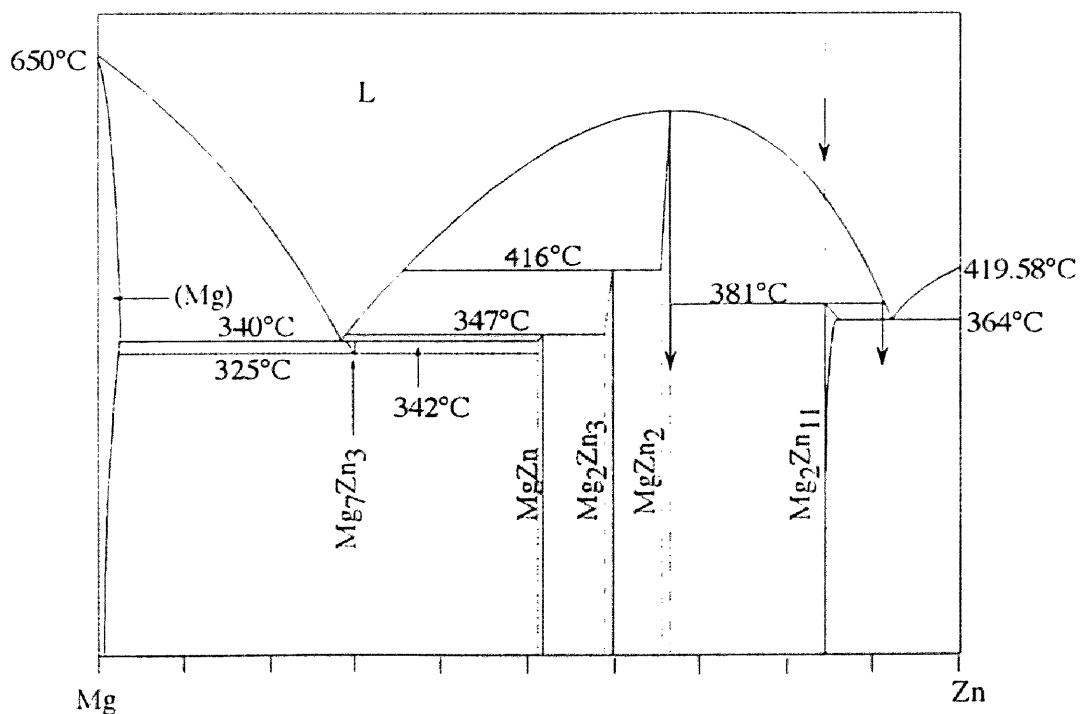


図 5.12 Mg-Zn合金系状態図.

$Mg_2Zn_{11}$ の単相を加熱した場合を考える。温度を $381^{\circ}C$ まで上げると液相と $MgZn_2$ の2相になる。 $Mg_2Zn_{11}$ であった一部は $MgZn_2$ に変態し、残りは溶融するので、融解熱による吸熱反応が観測される。この状態から冷却すると、固相状態であった $MgZn_2$ はそのまま冷却されるが、液相は、 $MgZn_2$ およびZn固溶体が混ざった状態になり、元の $Mg_2Zn_{11}$ 単相には戻らない。この変態過程は、本研究においてグループ③の準結晶において観測された現象と極めてよく一致する。

今迄に得られている安定な準結晶は、すべてこのような包晶系における安定相であることが明らかにされている[24]~[27]。本研究で得られたグループ③の試料は、回折ピークが極めて鋭くなることに加え、吸熱反応に相分離を伴う相変態を呈する。これらの実験事実から判断するとグループ③の準結晶は、包晶系における安定相であると判断される。また、グループ③の準結晶が結晶化することにより得られる2/1-近似結晶もまた、同様に熱力学的安定相である。この合金系では、熱力学的安定な準結晶相は今だ報告されておらず、本研究において初めて準結晶相の安定相を発見したことになる。

MA法により得られた全ての試料について行った熱分析の結果から判断すると、熱力学的に安定な準結晶相の組成は $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$ であり、2/1-近似結晶の組成は $Al_{15}Mg_{43}Zn_{42}$ である。すなわち、安定な準結晶相の組成の極く近傍に、準結晶相より高温まで安定な2/1-近似結晶が存在することになる。そのため、Al-Mg-Zn準結晶を通常の溶解法で作製することは極めて難しく、今迄に発見されなかったと考えられる。熱力学的に安定な準結晶の存在を隠す2/1-近似結晶の融点はもう一つの近似結晶であるFK相より低い。かつ、近似結晶同士であることに起因して回折スペクトルが極めてよく似ているので、2/1-近似結晶相もFK相の影に隠れ発見されなかったと考えられる。

図5.13に $Al_{15}Mg_{45}Zn_{40}$ 組成の母合金を、準結晶の融点以下の $250^{\circ}C$ で約2週間熱処理することにより得られた試料のX線回折スペクトルを示す。残念ながら準結晶単相は得ることができなかったが、FK

相には存在しない準結晶の回折ピークがはっきりと観測されていることが、準結晶が生成していることを裏付けていると考える。今迄に、液体急冷法により作製されたAl-Mg-Zn系準結晶は、必ず非平衡状態であり、熱分析を行うと非常に小さな発熱反応と共にFK相に変態することが報告されている。報告されているこれらの組成は、ほぼ全てがFK相の安定組成上であるために、安定な準結晶が得られなかったことは当然である。これに対し、本研究で安定相を発見した組成は、Bergman-LineよりMg濃度が高い側にある。Mg濃度を変化させることは、第3章において説明したFK相の構造を破壊することに他ならない。Mg濃度の変化によりFK相の構造内に歪みが蓄積され、FK相の安定性を急激に減少

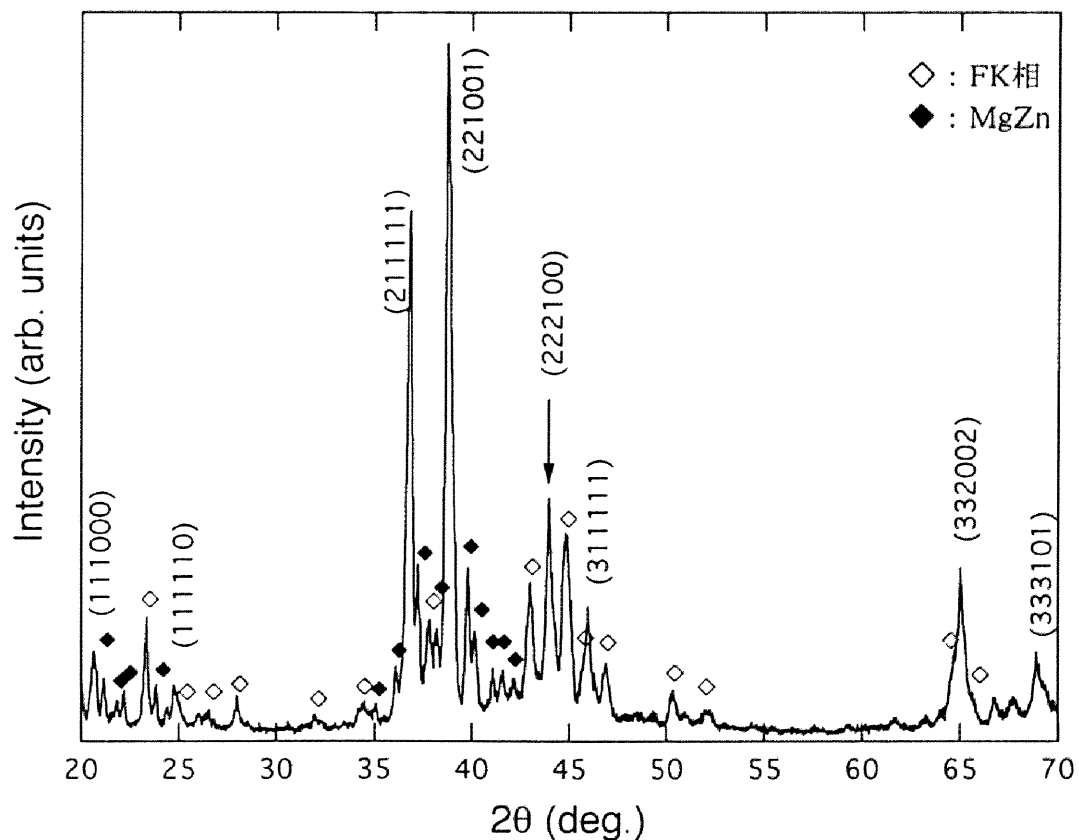


図5.13 Al<sub>15</sub>Mg<sub>45</sub>Zn<sub>40</sub>の組成で作成した母合金を、250℃、2週間熱処理を行った後のX線回折スペクトル。回折線には準結晶とMgZnおよびFK相が混在している。準結晶と近似結晶のX線回折スペクトルは、良く似ているため最強線で判断することはできない。しかし、矢印をつけた(222100)はFK相およびMgZnに固有のピークではなく、のみに現れる回折線である。また、(221001)ピークより、2/1-近似結晶も生成していないと判断できる。



させることが予想される。その結果、その組成におけるFK相の自由エネルギーが増大し、準結晶相の自由エネルギーの方が低くなり、熱力学的に平衡状態として準結晶が存在するようになると考えられる。一方、Mg濃度の低い側では、電子化合物である $MgZn_2$ が広い範囲で存在する。1/1-近似結晶、2/1-近似結晶、準結晶および $MgZn_2$ 構造は、剛体球的な充填をすることにより体積充填率をかせぎ、自由エネルギーを減少させていると考えられる。したがって、各組成のMg濃度を決定している因子は、体積充填率であると考えられる。また、Al-Mg-Zn合金系においてMg濃度（体積充填率）は、準結晶、近似結晶および $MgZn_2$ を安定化させる支配因子になっていると結論される。

次に、小さい原子半径を有する、AlおよびZnの比率について考えてみる。準結晶が得られる組成では、1原子当りのs、p-電子の数（平均

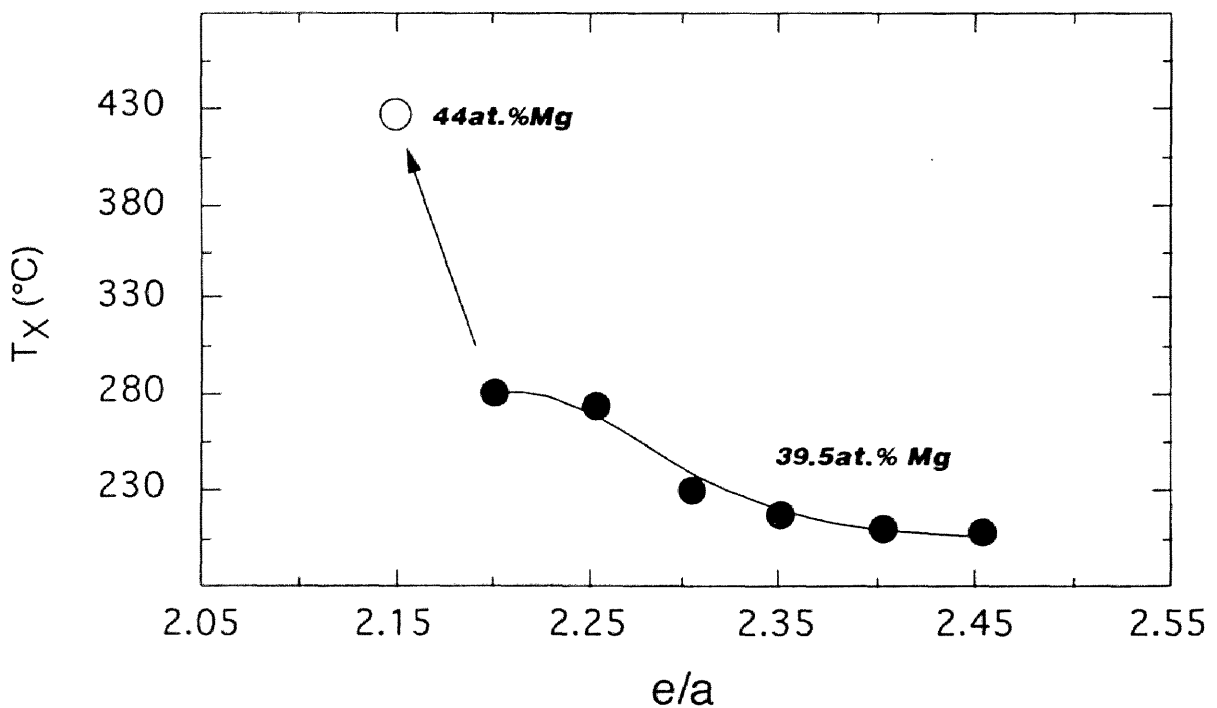


図 5.14 Bergman-Line上に生成した、準安定な準結晶の結晶化温度の  $e/a$  依存性。

価電子濃度： $e/a$ ) は、ほぼ一定であることから準結晶は電子化合物であると認識されている。準結晶が、Hume-Rothery則に従う電子化合物であれば、平均価電子濃度の概念は非常に有効であると考えられる。Al-Mg-Zn合金系で平均価電子濃度を変化させようとするとき、MgおよびZnのs, p-電子は2個、Alのs, p-電子は3個であるので、全体に対するAlの濃度を変化させればよいことがわかる。RT型準結晶相では、安定化する平均価電子濃度は、 $e/a=2.20$ 付近であることが言われている。本研究で得られた熱的に安定な準結晶は15at.%Alであるので $e/a=2.15$ に対応し、この条件に近い値を示している。さらに、平均価電子濃度による相安定性の変化を確認するために、 $e/a$ の値、即ちAl濃度に対する準結晶の結晶化温度 $T_x$ の変化をプロットした。図5.14に、Mg濃度を39.5at.%Mgに固定し、Al濃度を変化させた場合の結晶化温度を示す。その結果、Al濃度の減少と共に結晶化温度 $T_x$ が急激に上昇することがわかった。したがって、これらの化合物を安定化させるもう一つの支配因子は $e/a$ であると結論される。

### 5.3.3. Al-Mg-X (X=Pd, Ag, Cu) 合金系

#### (1) Al-Mg-X (X=Pd, Ag, Cu) 準結晶の形成

図5.15に $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Pd}_{13.0}$ の組成粉を、150Gでミリングすることにより準結晶化する過程を示す。Al-Mg-Zn合金系と同様に、初期粉末の混合状態から次第に準結晶が生成する様子が観察される。ミリング初期段階には、 $2\theta$ が約 $37^\circ \sim 45^\circ$ 付近においてアモルファスが生成しているような盛り上がりを呈し、その後、さらに約30分のミリングにより準結晶のピークが幅広ながら生成してくる。ミリング時間が増加するにつれ、第3元素としてZnの代わりに導入したPd (f.c.c.)の回折ピークの強度は、次第に弱まり、PdがAlとMgの合金内に拡散していく様子が観察される。最終的に2時間ミリングすることによりPdは消失し、準結晶単相が得られた。同様に、Al-Mg-Cu, Al-Mg-Ag系についてMAを行ったところ、全ての系で4時間以内に準結晶の生成が確認された。図5.16に各合金系で得られた準結晶を、熱処理を施すことにより準結晶性を良くした試料のX線回折スペクトルを示す。MA法による準結晶化の速度は、Al-Mg-Zn合金系における30分と比較するとかなり遅くなっていた。この原因として、MgおよびAlに対する高融点貴金属Pd, Ag, Cuの拡散速度が、低融点金属Znの拡散速度より小さいことが考えられる。

#### (2) 準結晶の形成領域および熱力学的安定性

150Gで4時間ミリングすることにより作製した試料について、X線回折実験により相の同定を行った。その結果を図5.17, 図5.18および図5.19に示す。Al-Mg-Zn合金系と同様に、準結晶はBergman-LineよりもMgの濃度が高い側に生成することを確認した。DSCによ

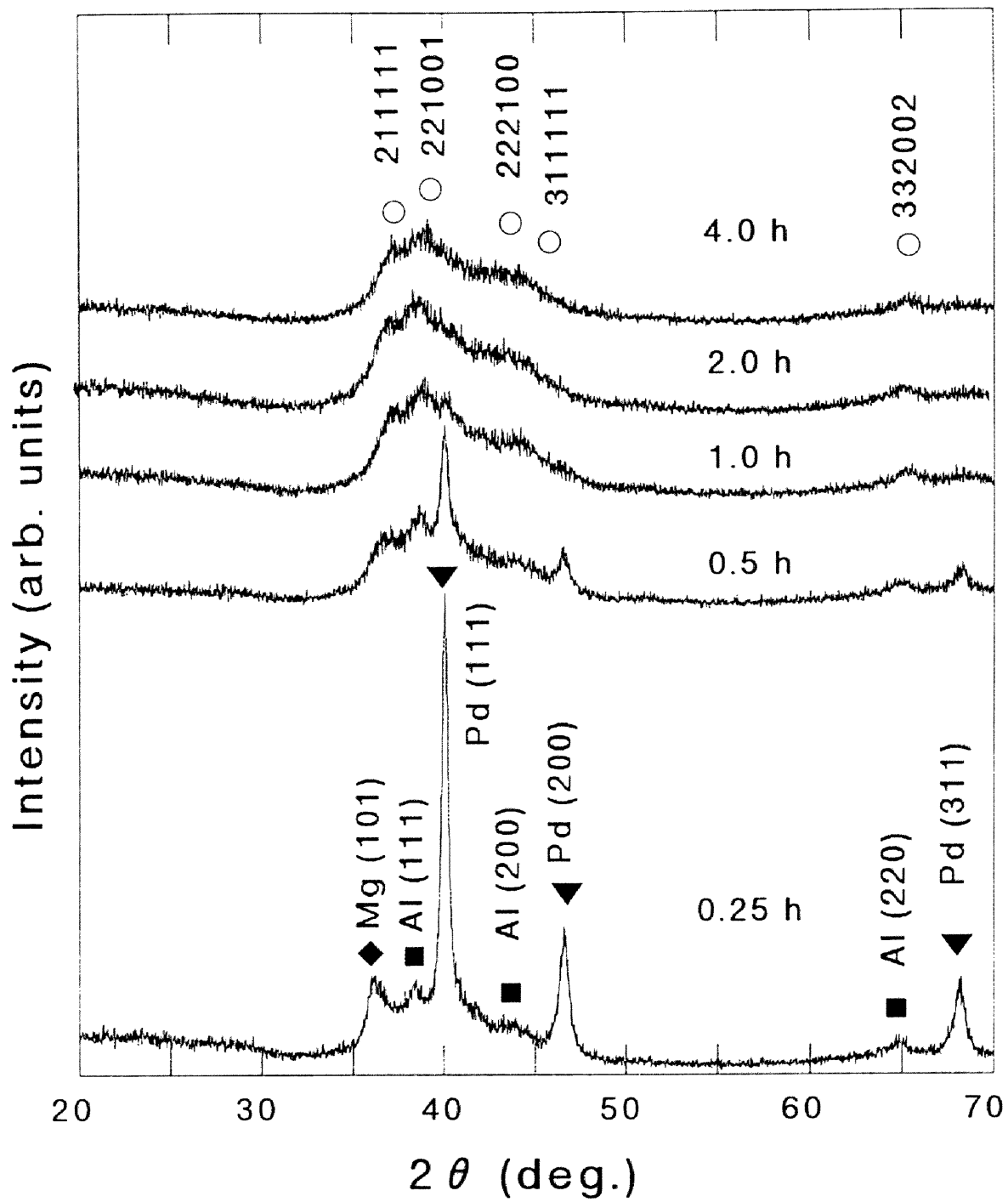


図 5.15  $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Pd}_{13.0}$ の組成粉を150Gでミリングすることにより準結晶化する過程.

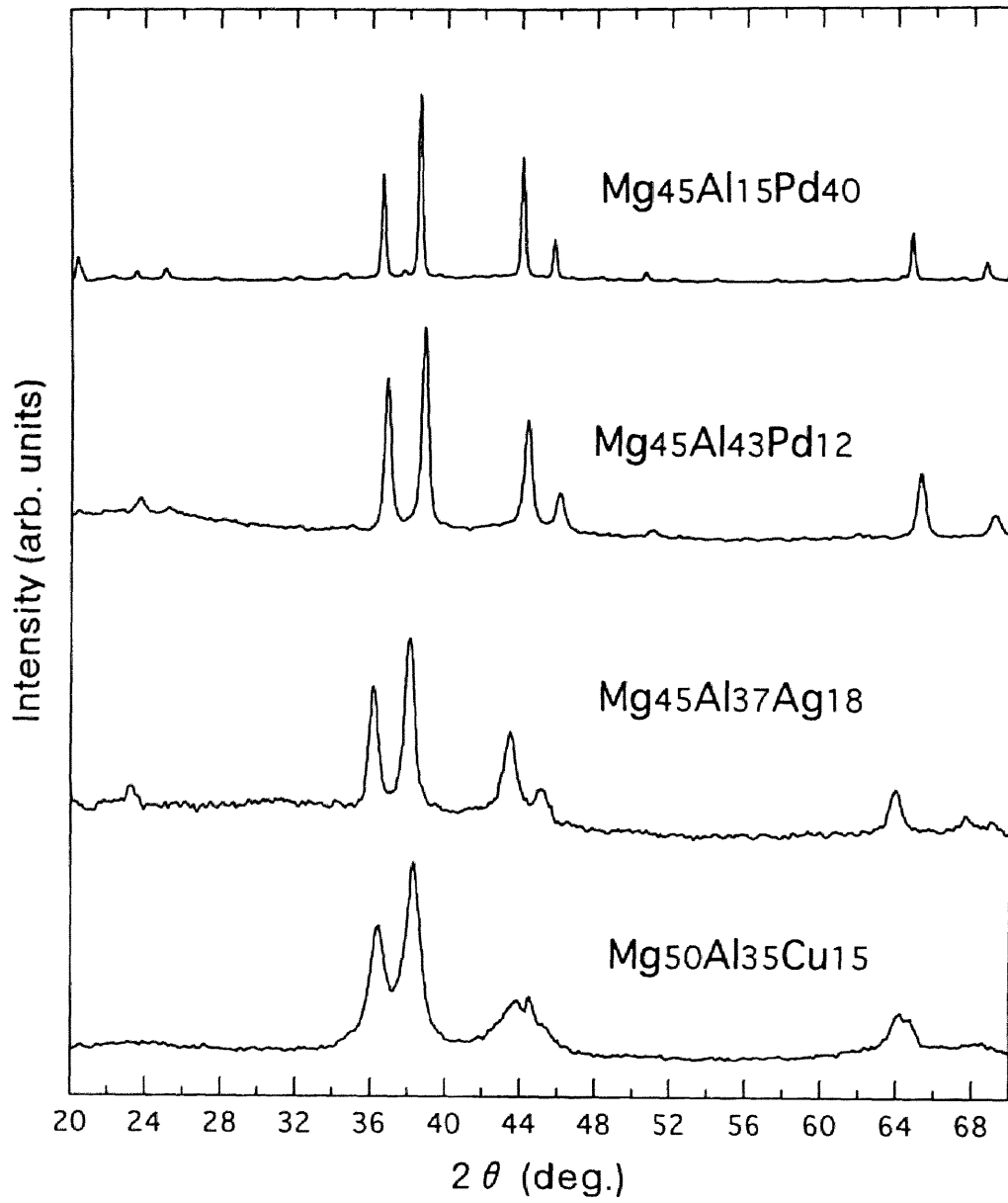


図 5.16 MAと熱処理により得られる各種合金系のRT型準結晶.

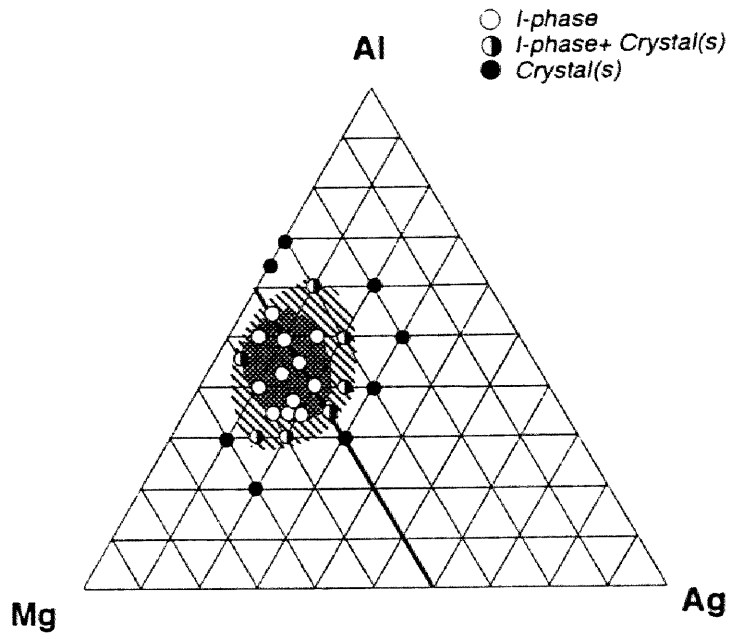


図 5.17 Al-Mg-Ag合金系においてMAにより得られる生成物.

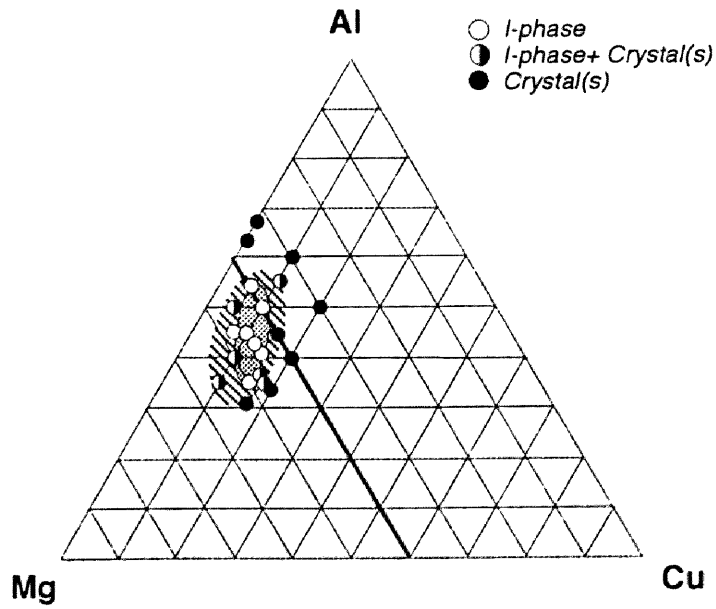


図 5.18 Al-Mg-Cu合金系においてMAにより得られる生成物.

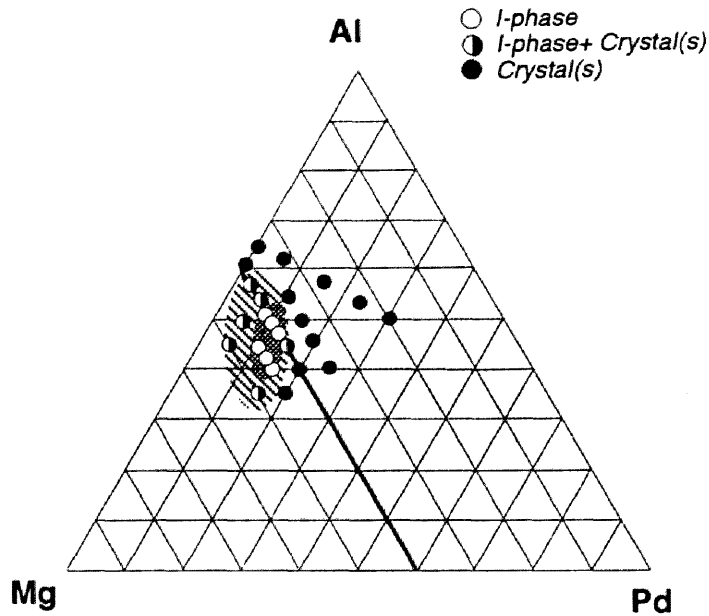


図 5.19 Al-Mg-Pd合金系においてMAにより得られる生成物.

る熱分析の結果，Al-Mg-Cu合金系と，Al-Mg-Ag合金系で得られた全ての準結晶は，発熱反応により結晶化する準安定な準結晶相であった．各合金系で代表的な組成におけるDSC曲線と各温度におけるX線回折スペクトルを，図5.20および図5.21に示す．Al-Mg-Pd合金系では，作製した準結晶はAl-Mg-Zn合金系と同様に，発熱反応で準結晶化する準安定な準結晶と，吸熱反応で結晶化する熱的安定相に分類できることがわかった．図5.22，図5.23に熱力学的安定相と準安定相の代表組成である $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Pd}_{13.0}$ と $\text{Al}_{50.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Pd}_{10.0}$ の各試料について測定したDSCの結果と，図に示した各温度まで上昇した後のX線回折スペクトルを示す．（熱処理後の相の同定には，DSCにより図中矢印の温度まで加熱後冷却した試料を用いた．）特に， $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{44.0}\text{Pd}_{14.0}$ の組成では，Koshikawaら<sup>[28]</sup>により液体急冷法及び徐冷法で準結晶が作製され，安定相が生成することが報告されている．本研究で，MA法により作製した $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Pd}_{13.0}$ 組成の準結晶は，約 $510^\circ\text{C}$ に見られる吸熱反応後に複数の結晶相が混在する状態になっていた．液相を経て相

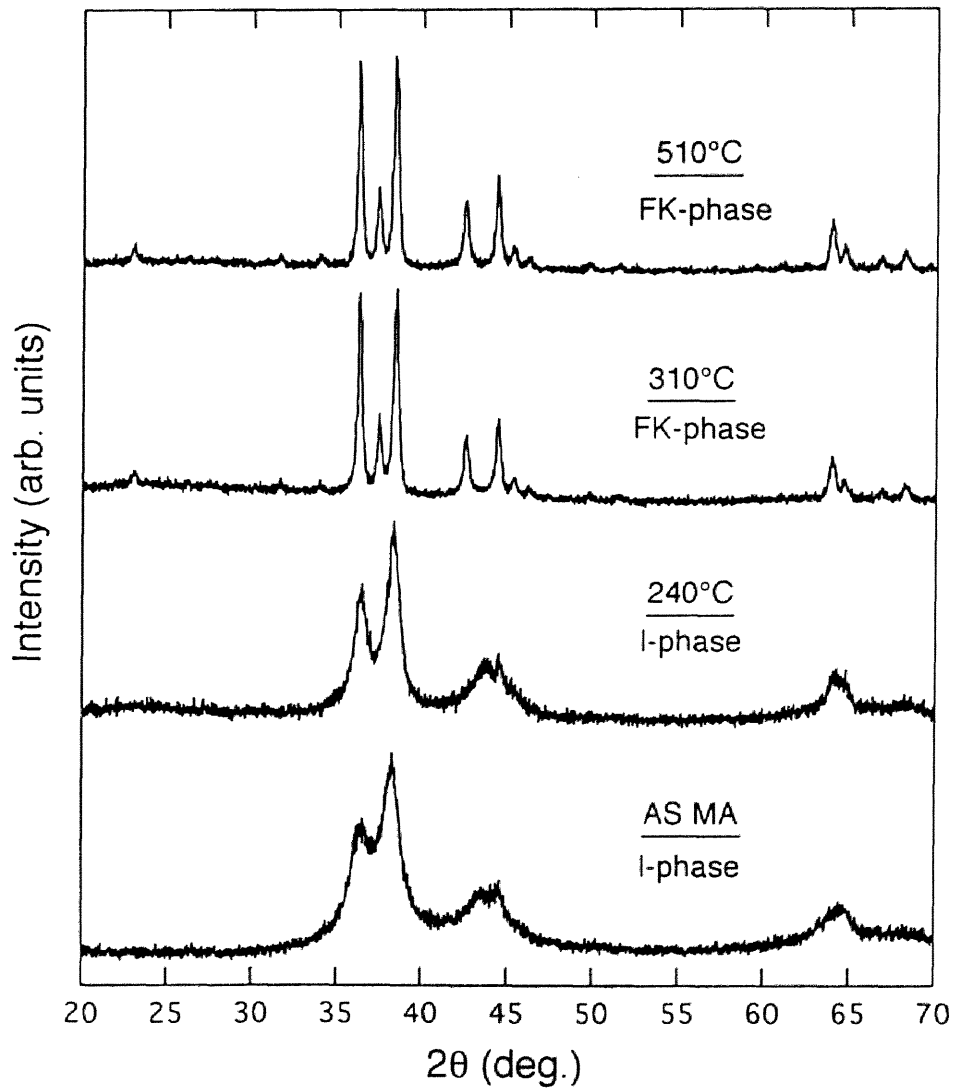
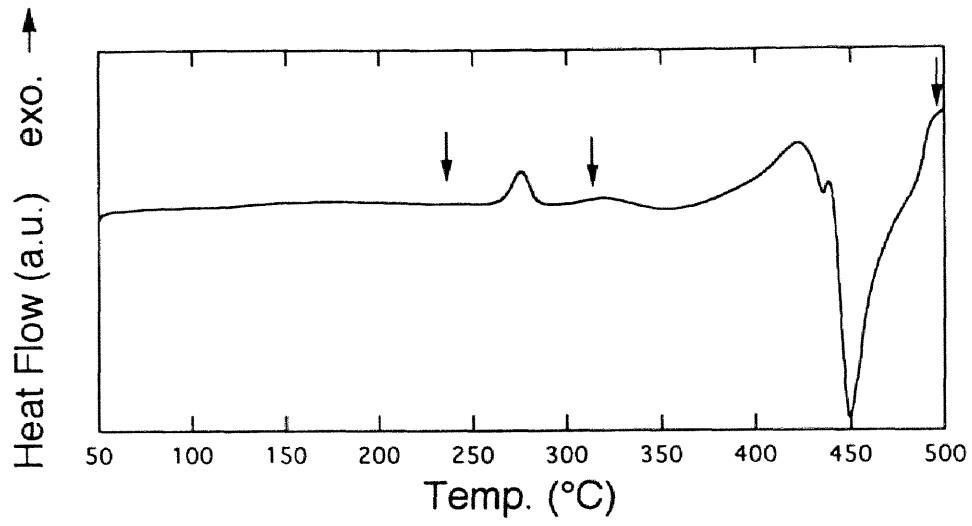


図 5.20  $\text{Al}_{35}\text{Mg}_{50}\text{Cu}_{15}$ の組成において得られた準結晶の熱分析の結果と対応するX線回折スペクトル。



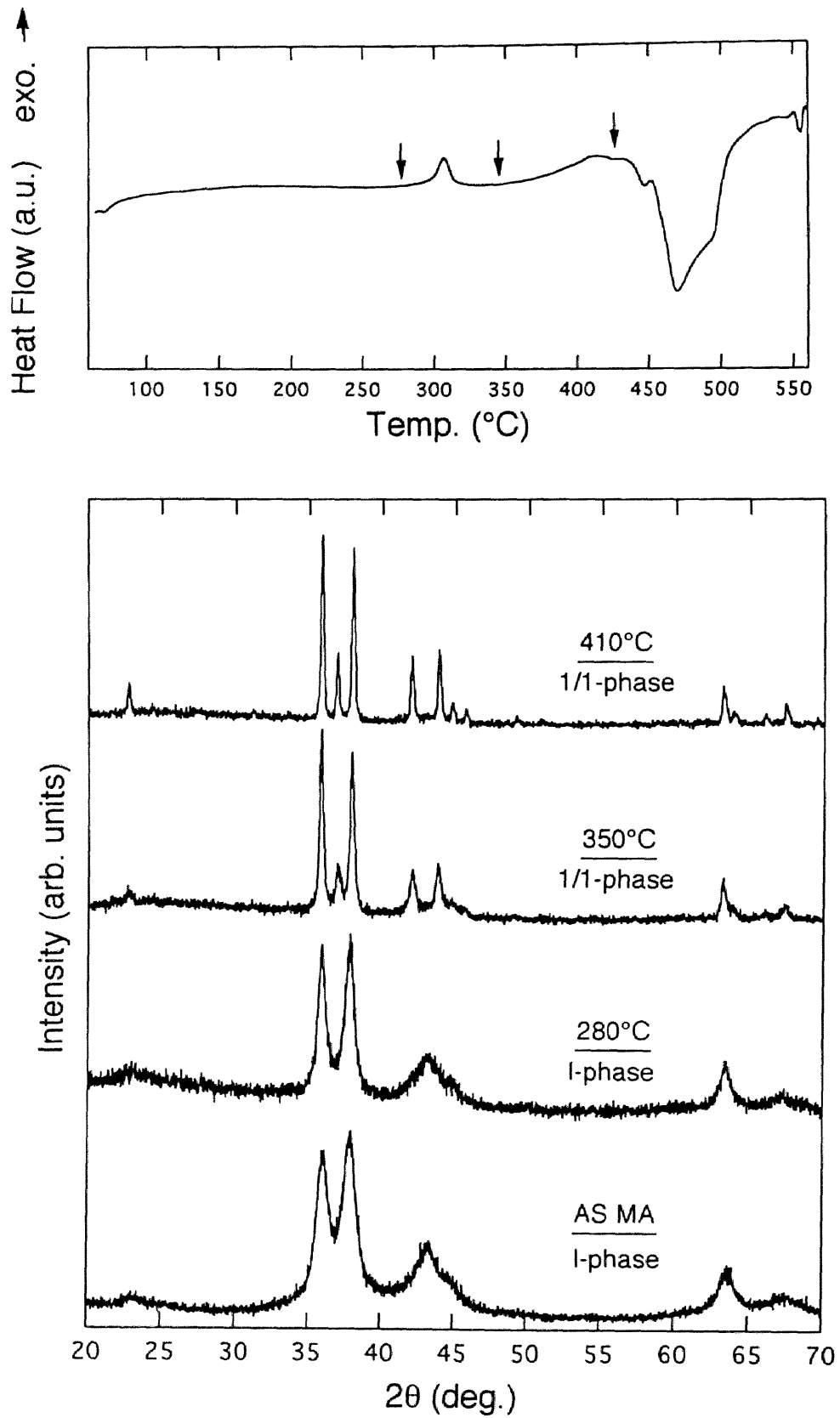


図 5.21  $\text{Al}_{37}\text{Mg}_{45}\text{Ag}_{18}$ の組成において得られた準結晶の熱分析の結果と対応するX線回折スペクトル.

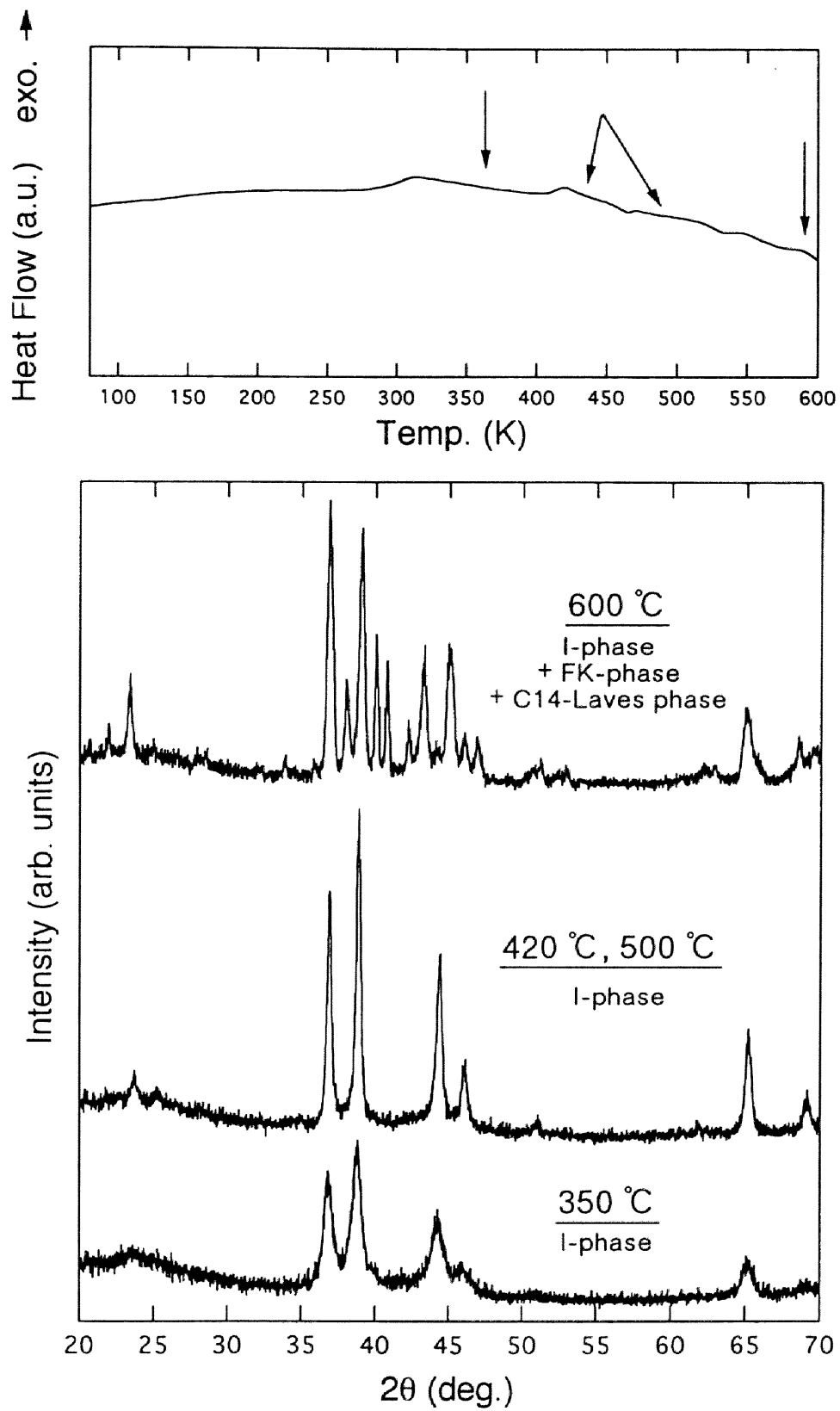


図 5.2.2  $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Pd}_{13.0}$  の D S C の結果と各温度での X 線回折スペクトル

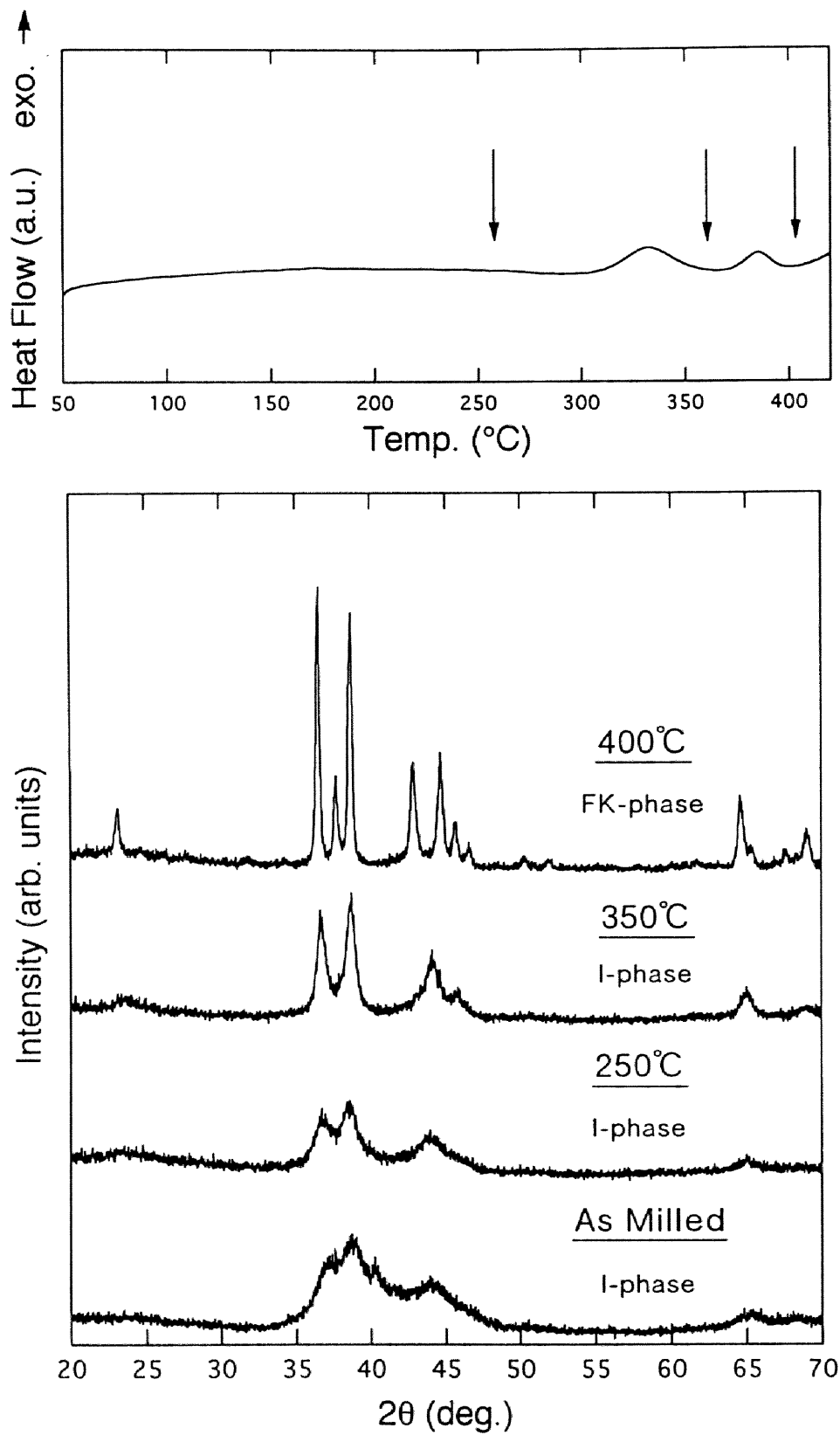


図 5.23  $\text{Al}_{50.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Pd}_{10.0}$  の DSC の結果と各温度での X 線回折スペクトル。

分離を起こしたと考えられるので、この組成 ( $\text{Al}_{42.0}\text{Mg}_{45.0}\text{Pd}_{13.0}$ ) における準結晶は包晶系における安定相であると結論される。

各合金系において、ミリングした試料を熱処理することにより得られる準結晶、近似結晶および関連する結晶相を図 5.24 に示す。全ての合金系で、1/1-近似結晶である F K 相は、39.5at.%Mg の Bergman-Line 上に生成することが確認できる。また、Bergman-Line より Mg 濃度および Al 濃度が低い側では、 $\text{MgZn}_2$  構造の C14-Laves 相が生成している。Bergman-Line 上の Al 濃度が高濃度側で、F K 相の Al 濃度の限界は Al-Mg-Zn まであわせた 4 つの合金系においてほぼ等しく約 50at.%Al であった。これは、全ての合金系において Bergman-Line 上の Al-Mg からなる 2 元系側に、1168 個の原子からなる  $\beta$  相と呼ばれる結晶相<sup>[29]</sup>が存在し、F K 相と安定性を競いあっているためであると考察される。 $\beta$  相は、配位多面体によりその構造が説明されていることから、この金属間化合物も、体積充填率を上げることにより安定化していると考えられる<sup>[29]</sup>。また、 $\beta$  相の中にも、5 回回転軸を持ったクラスターが存在することは大変興味深い事実であり、準結晶および近似結晶と構造的な関係があると思われる。

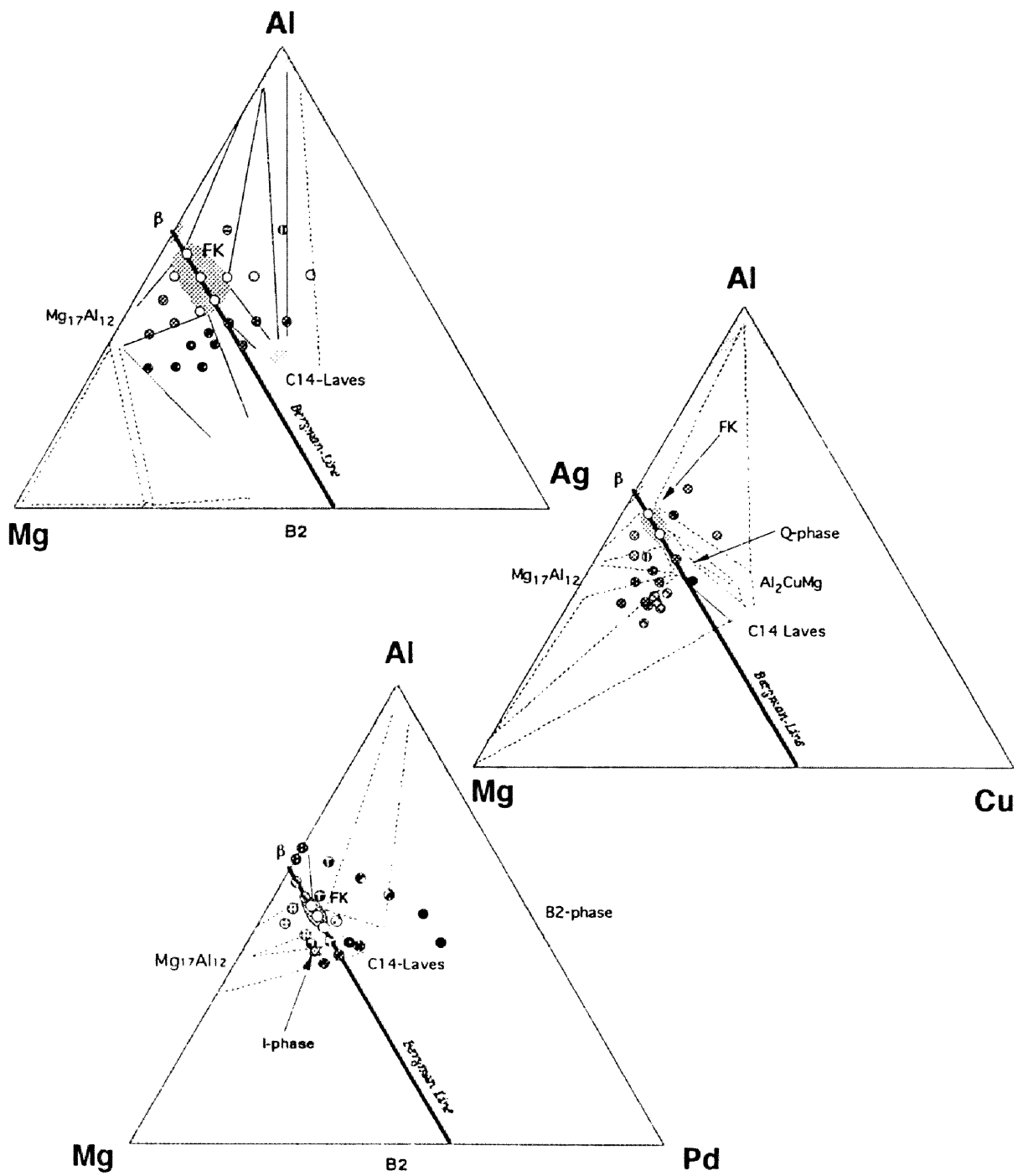


図 5.24 各合金系でMAにより作成された試料を、熱処理することにより得られた熱力学的安定相。

#### 5.3.4 考察 (Al-Mg-X合金系)

5.3.3節では、MA法を用いてAl-Mg-X (Cu, Ag, Pd)合金系における準結晶および近似結晶の熱力学的安定性や、組成領域を明らかにしてきた。5.3.1節において詳しく調べたAl-Mg-Zn合金系とあわせ、Al-Mgを基にした3元合金系で、準結晶と近似結晶に関する情報を系統的に理解するために、何らかの因子による規格化を行い安定性に寄与する因子を抽出することが必要である。Al-Mg-Zn合金系で議論したように、第1の規格化因子としてFK相で重要な役割を果たしているMg濃度を考える。また、準結晶および近似結晶が電子化合物であることを想定して、第2の規格化因子として平均価電子濃度を取り上げる。

図5.25に、組成図の規格化の方法を模式的に示す。全ての合金系で2価のMgと3価のAlが共通に存在している。また、Al(3価)-Mg(2価)-Zn(2価)合金において2価同士のMgとZnを三角形の底辺の両端に、Alを三角形の頂点に置いて組成図を表すと、底辺に平行な線が平均価電子濃度 $e/a$ 一定の線になり、 $e/a = 2 \sim 3$ の範囲になる。一方、他の合金系では第3元素(Cu, Ag, Pd)が、Znとは価数が異なるので、Znと同じ価数になるAl-X2元合金系上の組成を選び出す。第3元素がPd, Cu, Agではそれぞれ、 $Al_{66.7}Pd_{33.3}$ 、 $Al_{50.0}Cu_{50.0}$ および $Al_{50.0}Ag_{50.0}$ の平均価電子濃度 $e/a = 2.00$ になる。この組成点とMgを結んだ線上の組成はすべて $e/a = 2.00$ になり、この線に平行な線が平均価電子濃度一定線になる。各合金系で、この線が水平線になるように、 $e/a = 2.0 \sim 3.0$ の三角形を、正三角形に変形すると、Mg濃度を変化することなしに $e/a$ により規格化された組成図を得る。

図5.26に、MA法による準結晶相の生成領域を各合金系ごとに、上記の2つの因子で規格化した組成図上に示す。準結晶相の生成領域は、全ての合金系で $e/a = 2.1 \sim 2.5$ 、かつ39.5at.%Mg周辺に存在しており、第3元素(X=Zn, Cu, Ag, Pd)の種類に依存しないことがわかる。また、図5.27にはこれらの因子で規格化した組成図上に熱力学的な安

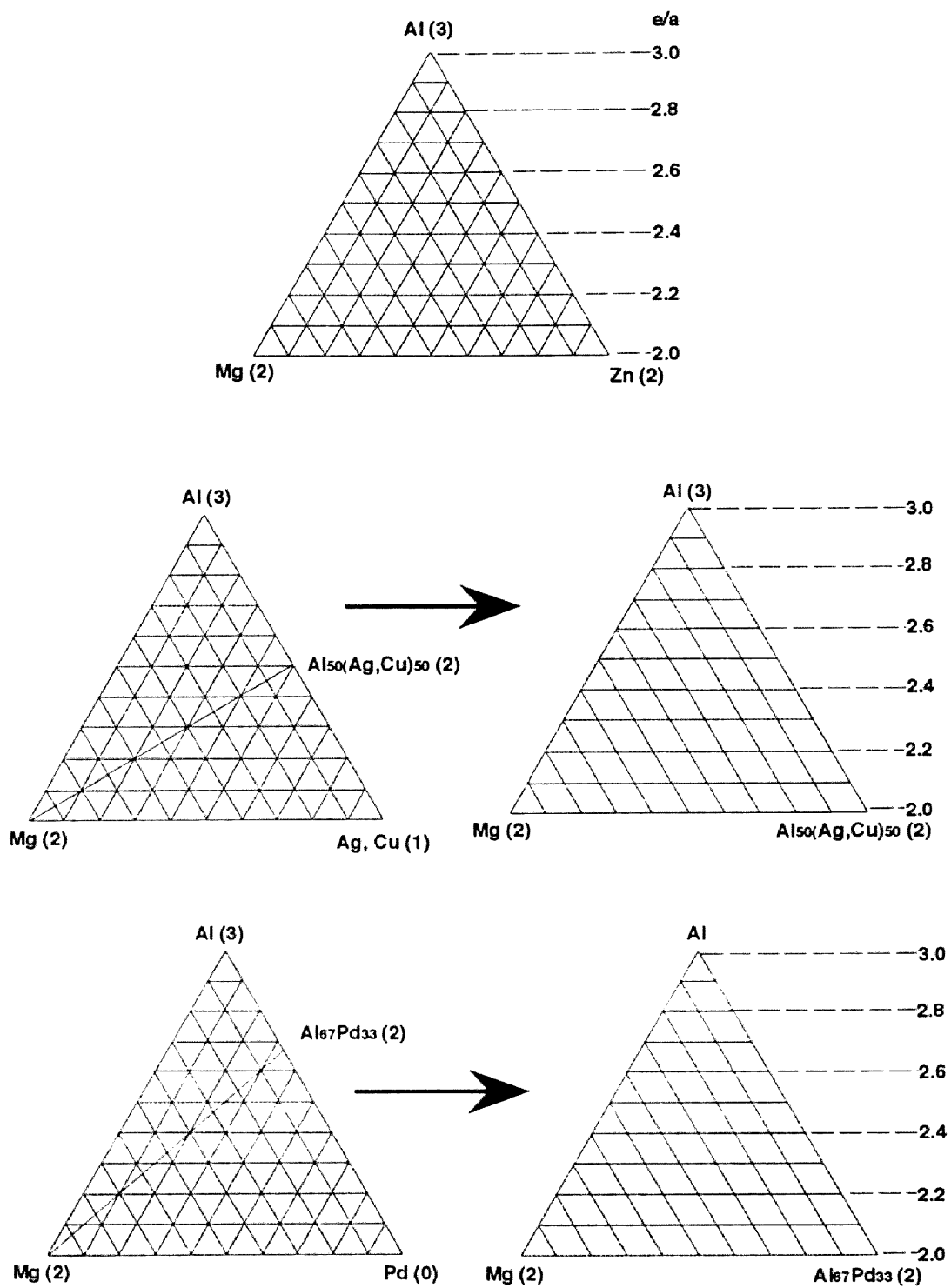


図 5.25 組成図の規格化の方法.

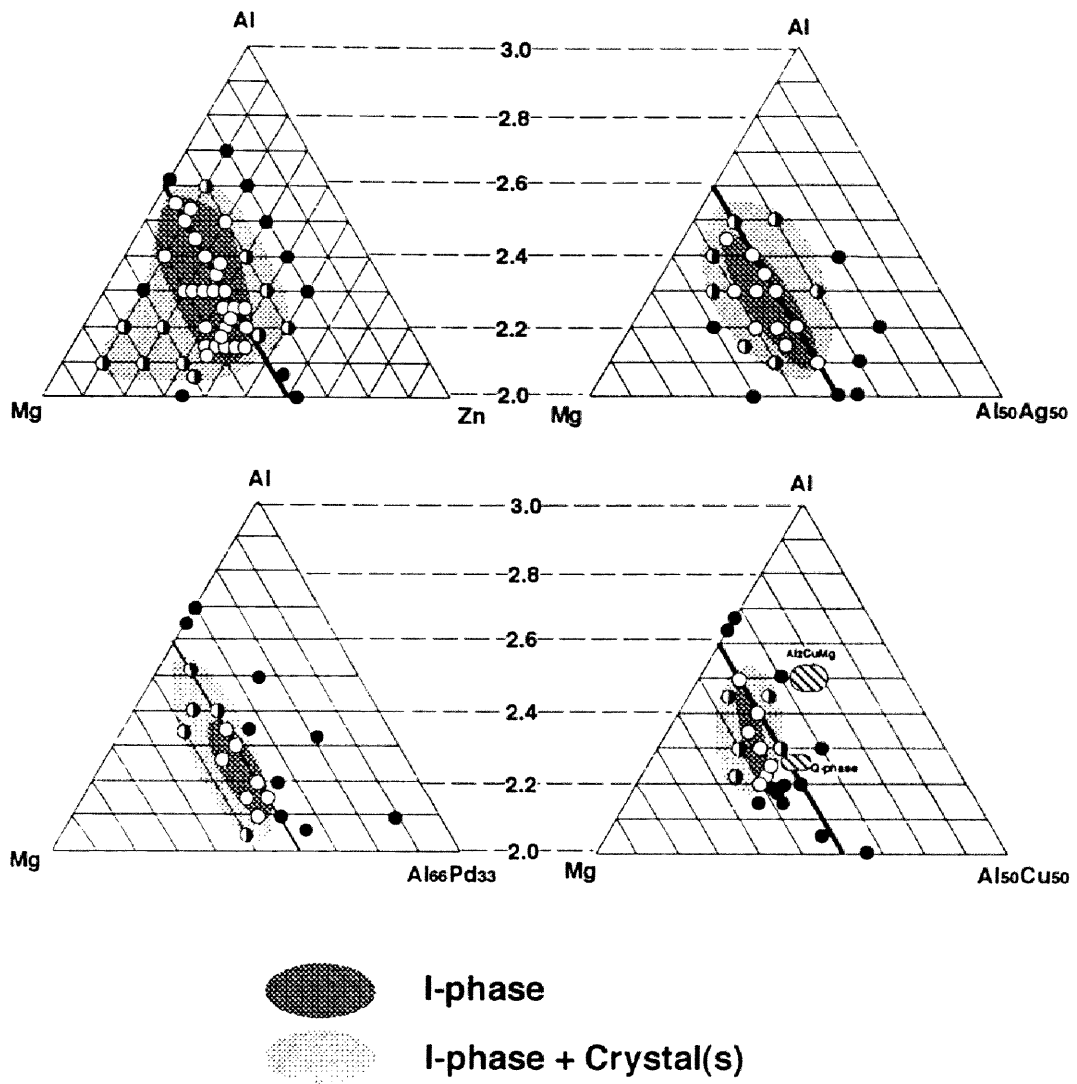


図 5.26 ミリング直後に得られた相のMg濃度およびc/a依存性.



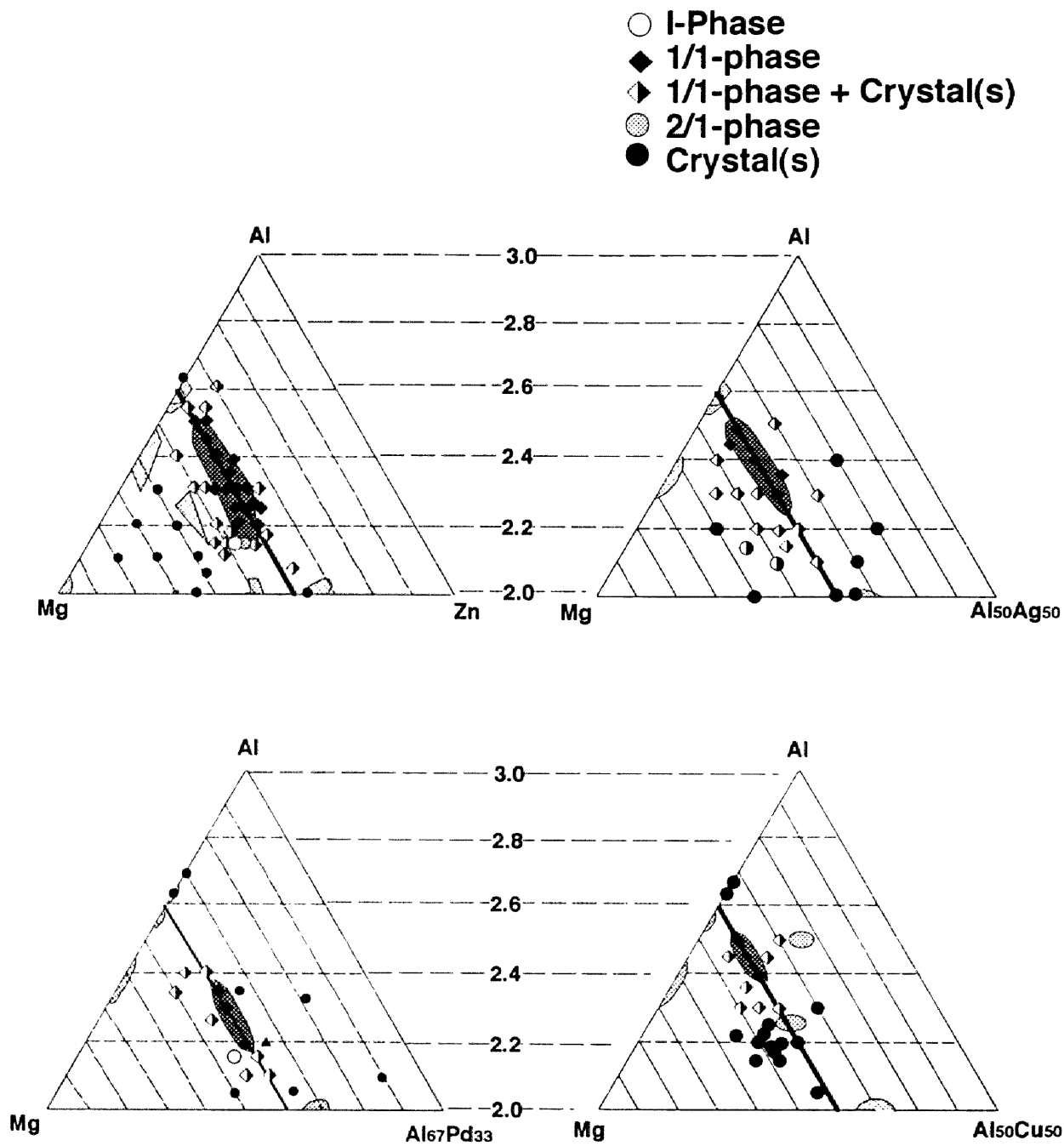


図 5.27 熱処理後に得られた相の Mg 濃度および  $c/a$  依存性.

定相を示す。Al-Mg-Zn合金系とAl-Mg-Pd合金系では、熱力学的な安定相として準結晶相が存在する。両方の合金系で準結晶の安定相は、完全に同じ条件（Mg濃度が約44~45at%.,  $e/a=2.15\sim 2.16$ ）で生成している。全ての合金系で、安定相として存在するFK相も、Bergman-Line上の $e/a=2.20\sim 2.50$ の組成範囲に存在することがわかる。

しかし、Al-Mg-Cu合金系だけは、ミリング直後の準結晶の生成領域とFK相の安定相の生成領域が狭い。Al-Mg-Cu合金系にのみ、他の合金系には存在しない金属間化合物（Q相）が、Bergman-Line近傍に存在する。Alに対しCuは共有結合性が高く<sup>[30]</sup>、Al-Cu合金系では数多くの金属化合物が存在する。また、Cuは小さいほうのGoldschmidt半径を持つ元素（Al, Pd, Zn, Ag）のなかで、さらに10%程度半径が小さい。Q相の構造は明らかになっていないが、この金属間化合物は、Alに対するCuの結合性、選択配向性あるいはCuの原子半径の小ささが原因となり、Al-Mg-Cu合金系にのみ存在し得る結晶相であると考えられる。各相は、各々の自由エネルギーを競い合うことによりその組成範囲を決定していることから、Q相の存在によりAl-Mg-Cu合金系だけ準結晶およびFK相の生成範囲が狭くなっていると考察される。

全ての合金系において、非平衡相である準結晶は、発熱ピークによりその結晶化温度 $T_X$ を決定した。Bergman-Line上の準結晶は、全てが準安定であり、発熱反応を伴いながらFK相に相変態する。すでに、Al-Mg-Zn合金系では、準結晶が安定な電子濃度に向かい結晶化温度 $T_X$ が上昇することを示したが、他の合金系でも同様の測定により解析を行った。図5.28に結晶化温度 $T_X$ の $e/a$ 依存性を示す。得られた全ての準結晶の結晶化温度を測定したが、Mg濃度による影響をなくすために、図5.28に載せたデータは、Al-Mg-Zn合金系における解析をと同様にBergman-Line上の準結晶のデータのみを用いた。また、同図中にはAl-Mg-ZnおよびAl-Mg-Pd合金系における安定な準結晶の融点と、Al-Mg-Ag, Al-Mg-Cu合金系で得られた最も結晶化温度の高い準結晶のデータも載せた。すべての合金系において、Bergman-Line上の準結晶の結晶

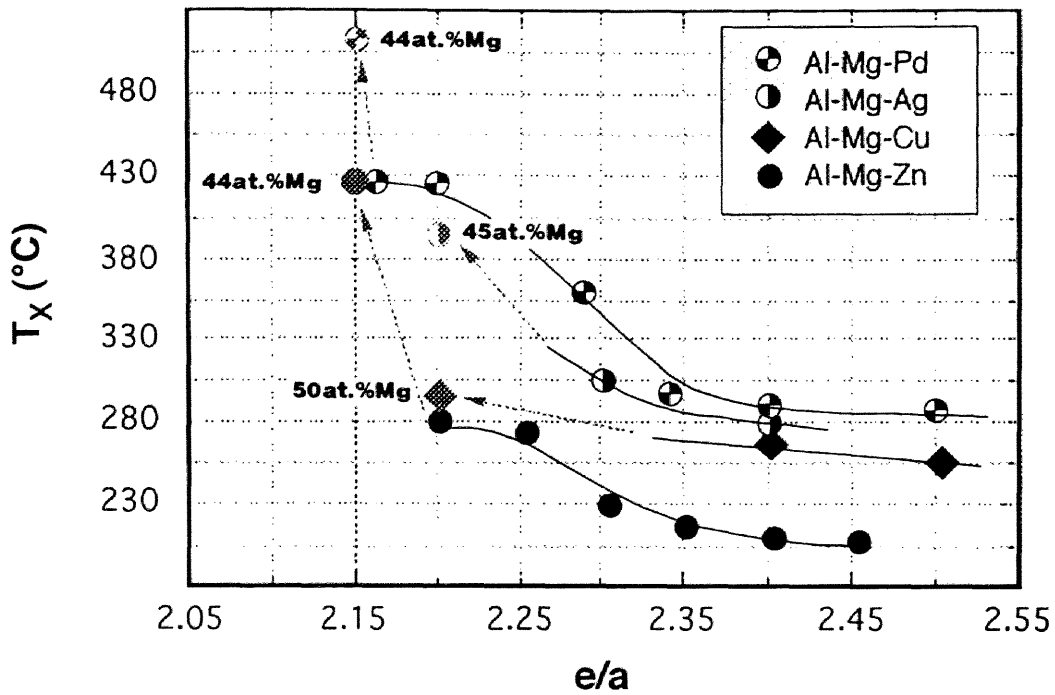


図 5.28 Bergman-Line上に得られる準安定な準結晶の結晶化温度の  $e/a$  依存性.

化温度は、 $e/a$  が大きい領域ではほぼ一定である。 $e/a$  が準結晶の安定相が存在する2.15に近づくに従い結晶化温度は急激に上昇し、準結晶の熱力学的安定性が上昇している様子が観測される。また、Al-Mg-ZnおよびAl-Mg-Pd合金系に見いだされた安定な準結晶の電子濃度とMg濃度の条件（44at.%Mg,  $e/a=2.15$ ）は、一致していることをすでに述べた。Al-Mg-AgとAl-Mg-Cu合金系において準結晶の安定性が最も高い組成も、Mg濃度がBergman-Lineのそれより高く、 $e/a$  が約2.20である。これは、Al-Mg-ZnおよびAl-Mg-Pd合金系に見いだされた傾向と良く対応している。

以上示した結果に基づき、HenleyとElser<sup>[23]</sup>により指摘されモデルをもう一度検証する。彼らのモデルでは、3次元ペンローズ格子を高次元射影法により作成する。このとき、単位胞となる2種類の菱面体の原

子修飾は、図 2.30 に示した F K 相内部に存在する菱面体を使用する。ただし、O R が 3 つと P R が 1 つ重なりることにより、菱形 12 面体 (Rhombic Dodecahedron : R D) を形成した場合、その部分の体積充填率は全体の平均より著しく小さくなってしまふ。彼らの主張したモデルは、それらを全て F K 相内に存在する R D による原子修飾に入れ替えることにより記述される構造である。表 5.2 に彼らのモデルに基づいた配位数の割合を示す。12 および 13 配位のサイトには小さい原子が配置され、14、15 および 16 配位のサイトには Mg が配置される。Henley らの計算によると、準結晶の組成は  $Mg_{37.1} (Al, Zn)_{60.5}$  であるので、Bergman-Line より Al 濃度が低い側に位置する。しかし、実際の安定相はその逆側に存在していることから、彼らのモデルは正しくないことがわかる。しかし、Henley らは、同論文中において、13 配位のサイトは容易に Mg に置き代わる可能性を主張している。その場合には、組成は  $Mg_{46.2} (Al, Zn)_{63.8}$  と表され、本研究で得られた実験結果とよく一致する。したがって、後者がより正しいモデルを与えていると考えられる。

準結晶と、1/1-近似結晶相である F K 相は、平均価電子濃度によりその形成領域が整理されることから、Hume-Rothery 則に従う電子化合物であると考察される。また、準結晶の安定相は、Bergman-Line より Mg 濃度が高く、かつ  $e/a = 2.15$  の条件で発見され、これが Al-Mg-X 合金

表 5.2 F K 相及び 3D P T における配位多面体の割合。

Structure	Z12	Z13	Z14	Z15	Z16	$\bar{Z}$
FK	0.605	0	0.074	0.074	0.247	13.358
3DPT	0.538	0.091	0.064	0.064	0.244	13.385

系における準結晶の安定化の条件であると考えられる。しかし、残念ながら、この条件ではAl-Mg-AgおよびAl-Mg-Cu合金系では安定な準結晶相は発見できなかった。その理由は、これらの合金系では、Hume-Rothery的な条件と体積充填率に関する条件を、双方同時にそろえることができないことに起因すると考える。電子化合物の安定化機構は、フェルミ面（F.S.）とブリルアンゾーン（B.Z.）の相互作用により説明されるが、第3元素を変化させることにより電子濃度を動かすと、必然的に原子寸法の違いからB.Z.の大きさを変化させてしまう。安定相が見つかった2つの合金系の各組成では、Mg濃度と $e/a$ をそろえた時に、その組成における平均原子半径はほぼ一致する（表5.3参照）。R-T型準結晶がF-K相のように剛体球的な充填をしている仮定のもとでは、平均原子半径が同じであることは、準格子定数が同じであることを意味し、結果的にB.Z.も同じ大きさになる。したがって、Al-Mg-ZnおよびAl-Mg-Pd合金系では、大小の2種類の大きさを持った原子の比および電子濃度に加えブリルアンゾーンの大きさまでもそろえていることになる。一方、安定相が見つからなかったAl-Mg-AgおよびAl-Mg-Cu合金系では、大小の2種類の大きさを持った原子の比、電子濃度をそろえただけでは、もう一つの条件である平均原子半径がそろわない。そ

表 5.3 各準結晶の平均原子半径。

Composition	Average Atomic Radius	$e/a$
$Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$	1.484	2.15
$Al_{42}Mg_{44}Pd_{42}$	1.492	2.14
$Al_{35}Mg_{44}Cu_{20.5}$	1.474	2.15
$Al_{35}Mg_{44}Ag_{20.5}$	1.507	2.15

のため、ブリルアンゾーンの大きさが異なり、安定相が得られなかったと考えられる。

この議論をさらに進めて、価電子数が同じで原子半径の異なるCuとAgを置換することを考えた。Mg濃度、平均価電子濃度に加えCuとAgを置換することによって平均原子半径もそろえることが可能となる。これらの条件を満たすAl-Mg-Cu-Ag 4元合金の組成として $\text{Al}_{34.0}\text{Mg}_{47.5}\text{Cu}_{12.95}\text{Ag}_{5.55}$ を選んだ。得られた準結晶のDSCとX線回折の結果をあわせて図5.29に示す。ただし、ここでの熱処理はDSCにより20K/min.の率で温度を上げ、その後すぐ冷却することにより行った。条件をそろえて作製した4元系準結晶は、ミリング直後では単相の準結晶ではなかった。しかし、DSC測定を行った結果、予想通り、吸熱反応を伴いながら相分離する熱力学的に安定な準結晶相が得られていることがわかった。DSCスペクトルを詳しく観察すると3つの吸熱ピークが見られた。第1の吸熱ピーク（約390°C）では準結晶と混在する形で存在していたQ相が溶融して準結晶に吸収されるときの吸熱反応である。このことはこの第1の吸熱ピークの上の温度（400°C）で熱処理を5時間することによりQ相が消失することで確認された。2つめの吸熱ピークが準結晶の融点である。この吸熱ピークを越えると準結晶はFK相とC14-Laves相との混相状態になる。最後の吸熱ピークは完全に溶融する際の吸熱である。以上のことから、 $\text{Al}_{34.0}\text{Mg}_{47.5}\text{Cu}_{12.95}\text{Ag}_{5.55}$ 準結晶が熱力学的に安定な電子化合物であると結論する。

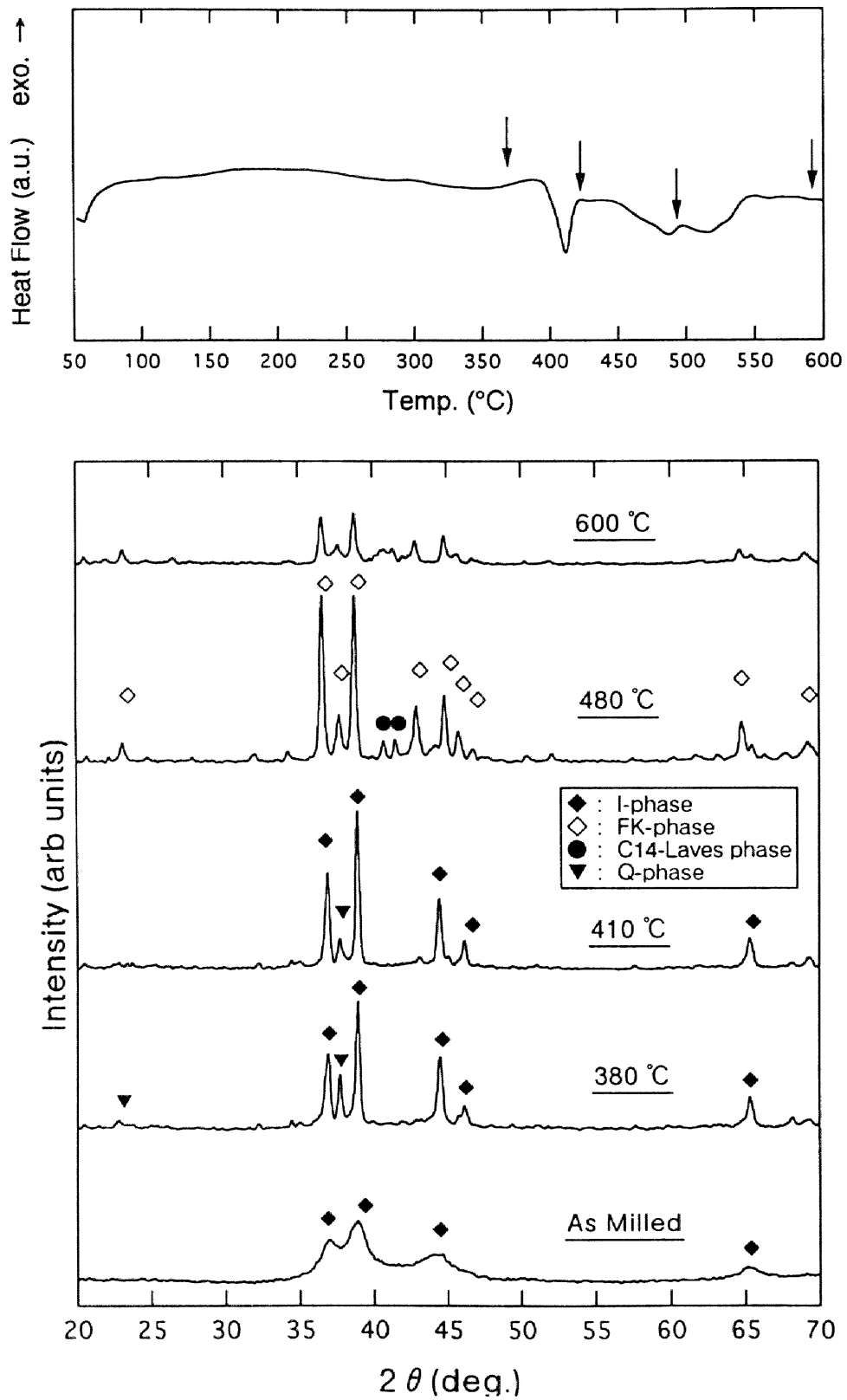


図 5.29 MA 法で作成した  $\text{Al}_{34.0}\text{Mg}_{47.5}\text{Cu}_{12.95}\text{Ag}_{5.55}$  準結晶の熱分析と各温度で得られる X 線回折スペクトル。

## 5.4 結言

本章で行った研究により明らかになった事項を、箇条書きにして以下にまとめる。

- ① MAでは、遠心加速度を150Gにすると30分程度で準結晶を得ることができる。したがって、RT型準結晶の組成領域を探索する方法としてMA法が極めて有効な手段であると結論する。
- ② MA法により、Al-Mg-Zn系で準安定な準結晶の形成を確認した。その組成領域は、FK相の近傍に存在し、液体急冷法により作製できる範囲よりも広い範囲であることを確認した。
- ③ MA法を用いることにより、Al-Mg-X (X=Pd, Ag, Cu)系においても準安定な準結晶を作製することが可能である。このことは全てのMg基RT型準結晶の作製法としてMA法を用いることが出来ること意味している。
- ④ MA法で得た準安定な準結晶に対しDSCにより熱分析を行い平衡相を調べた結果、Al-Mg-Zn, Al-Mg-Pd系において熱的に安定な準結晶相を発見した。また、Al-Mg-Zn系で(2/1-2/1-2/1)近似結晶も発見した。
- ⑤ すべての合金系で準結晶及び(1/1-1/1-1/1)近似結晶は、Mg濃度と平均価電子濃度により系統的に評価することが出来る。Mg-基RT型準結晶が存在する合金系ではこのような整理法が極めて有効である。
- ⑥ 準結晶相と近似結晶相は⑤の様に整理できることから、電子化合物であると結論する。
- ⑦ ⑤を前提にして熱的に安定な準結晶が得られる条件を当てはめることにより、Al-Mg-Cu-Ag系で熱的に安定な準結晶相を発見した。



## 参考文献

- [1] Shechtman, D.Blench, I.Gratias and J.W.Cahn : Phys. Rev. Lett., **53** (1984) 1951.
- [2] E.Ivanov, B.Bokhonov and I.Konatanchuk : J. Mat. Sci., **26** (1991) 1409.
- [3] E.Ivanov, I.Konatanchuk, B.Bokhonov and V.V.Boldyrev : Reactivity of Solids, **7** (1989) 167.
- [4] P.Ramachandrarao and G.V.S.Sastry : Paramana, **25** (1985) L225.
- [5] G.V.S.Sastry, V.V.Rao, P.Ramachandrarao and T.R.Anantharaman : Scripta Metallurgica, **20** (1986) 191.
- [6] A.Inoue, K.Nakano, Y.Bizen, T.Masumoto and H.S.Chen : J.J.A.P., **27** (1988) L944.
- [7] G.Bergman, J.L.T.Waugh and L.Pauling : Acta. Cryst., **10** (1957) 254.
- [8] J.B.Clark : Trans. ASM, **53** (1961) 295.
- [9] T.Takeuchi, S.Murasaki, A.Matsumuro and U.Mizutani : J. Non-Cryst. Solids., **156-158** (1993) 914.
- [10] U.Mizutani, T.Takeuchi and T.Fukunaga : Mat. Trans. JIM, **34** (1993) 102.
- [11] U.Mizutani, T.Takeuchi, T.Fukunaga, S.Murasaki and K.Kaneko : J. Mat. Sci. Lett., **12** (1993) 629.
- [12] U.Mizutani, T.Takeuchi, T.Fukunaga, T.Koyano and K.Kaneko : Proc. of PMP1, (1993), Hawaii, USA.
- [13] T.Takeuchi, K.Kaneko, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : J. Jpn. Soc. Powder Metall, **40** (1993) 307.
- [14] T.Takeuchi, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : J. Jpn. Soc. Powder Metall, **40** (1993) 951.
- [15] K.Chatani, T.Takeuchi, T.Fukunaga and U.Mizutani : J. Jpn. Soc. Powder Metall, **42** (1995) 215.
- [16] T.Takeuchi, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A181/A182** (1994) 828.
- [17] T.Takeuchi, T.Koyano, M.Utsumi, T.Fukunaga, K.Kaneko and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng. **A181/A182** (1994) 224.
- [18] U.Mizutani, K.Chatani, T.Takeuchi, Y.Yamada and N.Tanaka : Proc. of ICQ5, (1995) , Avignon, France.

- [19] R.B.Schwalz and W.L.Jhonson : Phys. Rev. Lett., **42** (1983) 597.
- [20] H.Yamane, K.Kimura, T.Shibuya and S.Takeuchi : Mat. Sci. Forum, **22-24** (1987) 539.
- [21] T.Matsuda, I.Ohara, H.Sato, S.Ohashi and U.Mizutani : J. Phys. Condens. Matter, **1** (1989) 4087.
- [22] A.Niikura, A.P.Tsai, N.Nishikawa, A.Inoue and T.Masumoto : Mat. Sci. Eng. **A181/A182** (1994) 1387.
- [23] C.L.Henley and V.Elser : Phil. Mag. B, **53** (1986) L59.
- [24] W.Ohashi : Ph.D Thesis, (1989), Harvaer University, USA.
- [25] H.S.Chen, A.R.Kortan and J.Parsey : Phys.Rev.B, **36** (1987) 7681.
- [26] C.Dong, M.de Boissieu and J.M.Dubois : J. Mat. Sci. Lett., **8** (1989) 827.
- [27] Y.Yokoyama, A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto and H.S.Chen : Mat. Trans. JIM, **32** (1991) 421.
- [28] N.Koshikawa, S.Sakamoto, K.Edagawa and T.Takeuchi : Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L966.
- [29] S.Samson : Acta Cryst., **19** (1965) 401.
- [30] 田中一英 : 日本金属学会会報, **15** (1976) 753.



## 第 6 章

### Al-Mg-Zn準結晶と近似結晶の 電子構造および電子輸送現象

## 6.1 緒言

準結晶の原子構造と電子構造が電子輸送現象に及ぼす効果を明らかにするために、準結晶が発見されて以来、様々な研究が行われてきた。現在では、正20面体型準結晶（以後、準結晶相）の構造は高次元法により作製される3次元ペンローズ格子（以後3DPT）を骨格にして表現されることがよく知られている。高次元法で準結晶相の構造を作成する場合には、6次元空間にはられた超立方格子に対して物理空間と呼ばれる3次元超平面の傾きを黄金無理数 $\tau$ の逆数にしなければならない。この $\tau$ を有理数に置き換えると、準結晶と同じ構成要素を有し、かつ並進対称性を有する近似結晶が作成できる。さらに、実際に存在する準結晶の原子構造を記述するためには、3DPTを原子により修飾する必要がある。現在発見されている正20面体型準結晶相は、この原子修飾の方法の違いから2種類に分類されている。正20面体対称性を有する2種類の準結晶は、それぞれの(1/1-1/1-1/1)近似結晶（本章では、以後1/1-近似結晶と表現する）の単位胞内に存在するクラスターにより名付けられている。

Mackay (M I型準結晶)型準結晶相に対する、1/1-相の代表は136原子からなるAl-Mn-Si合金系に存在する $\alpha$ 相であり、その中には54原子からなるマックイ20面体クラスターが存在する。一方、菱型30面体 (Rhombic Triacantahedron)型準結晶相（以後、RT型準結晶）の1/1-近似結晶は、162個の原子により構成されるFK相であり、その中には45個の原子から構成される菱型30面体クラスターが存在する。

M I型準結晶の構成要素には必ず遷移金属が含まれるので、価電子帯のフェルミレベル $E_F$ 近傍には幅の狭いdバンドが現れる。一方、RT型準結晶の構成元素は、単純金属かあるいは貴金属元素であるため、 $E_F$ 近傍の価電子帯構造は自由電子的な様相を呈する。

準結晶の研究が数多くなされ、準結晶は平均価電子濃度 $e/a$ がほぼ

一定の組成で安定相として存在することが実験的に見いだされている。第5章で行ったRT型準結晶に関する研究結果はこの議論を裏付け、3つの合金系において $e/a = 2.15$ で安定な準結晶相が生成した。価電子濃度により、相安定性が整理される金属間化合物は電子化合物と呼ばれ、フェルミ面（本章では以後F.S.とする。）とブリルアンゾーン（B.Z.）の相互作用が重要であることが知られている。多くの電子化合物には $E_F$ 近傍の擬ギャップと擬ギャップより高結合エネルギー側に状態密度のこぶが存在し、それらが相安定性に対して極めて重要な役割を果たす。その電子構造を明らかにするために、準結晶の価電子帯構造は、理論研究と実験研究の双方で精力的に行われてきた。

実験的には、様々な合金系における準結晶で、XPS<sup>[1]~[3]</sup>やSXES<sup>[4]~[6]</sup>を用いた価電子帯構造の観察および、電子比熱係数の測定<sup>[7][8]</sup>が行われ、 $E_F$ における擬ギャップの形成が確認されてきた。一方、理論研究では、近似結晶を用いたバンド計算<sup>[9][10]</sup>が行われ、こちらでもまた、 $E_F$ における擬ギャップの形成が確認された。

X線回折スペクトルを比較した場合、近似結晶の回折スペクトルは、準結晶の主な回折線をスプリットさせたスペクトルとして記述できる（第3章参章）。例えば、第5章で取り扱った(2/1-2/1-2/1)近似結晶（以後、2/1-近似結晶）や、Al-Ga-Mg-Zn系で報告されている(3/2-2/1-2/1)近似結晶<sup>[11]</sup>の回折スペクトルは、準結晶の回折スペクトルと極めてよく似ている。このことは、準結晶の代用として近似結晶をバンド計算に用いた妥当性を示しているかのようなものである。しかし、実際にバンド計算に用いられてきた近似結晶は主に1/1-近似結晶である。その格子定数は高々1.4 Åであり、少なくともAl-Mg-Zn合金系では、そのX線回折スペクトルや安定組成は、準結晶のものとは大きく異なっていることを第5章で明らかにした。このような近似結晶を用いて準結晶の電子構造を議論することの有意性は疑問である。

HafnerとKrajci<sup>[12]</sup>は、Al-Mg-Zn合金系に着目し、1/1-近似結晶のみならず、2/1-近似結晶、(3/2-3/2-3/2)近似結晶そして(5/3-5/3-5/3)

近似結晶（以後， $3/2$ -近似結晶， $5/3$ -近似結晶）の構造を作製し，LMTO-Recursion法でそれら価電子帯構造を計算している．また，Al-Li-Cu合金系では $1/1$ -近似結晶から（ $8/5$ - $8/5$ - $8/5$ ）近似結晶までの計算を行った<sup>[13]</sup>．彼らによる双方の合金系における計算の結果，Al-Mg-Zn合金系では $1/1$ -近似結晶から $5/3$ -近似結晶に至るまで，近似結晶の価電子帯構造には顕著な変化は見られず，全ての近似結晶の $E_F$ 上に同程度の擬ギャップが形成していると報告している．彼らはまた，価電子帯構造が近似度と共に変化しないことは，Al-Mg-Zn準結晶が安定相として存在し得ないことを裏付けていると結論している．彼らの報告がなされた1993年には確かにAl-Mg-Zn合金系において熱力学的に安定な準結晶相は発見されていなかった．しかし実際には，第5章で明らかにしたように，Al-Mg-Zn準結晶は熱力学的安定相として存在する．彼らが間違った結論に達した理由は，全ての近似結晶の組成を同じにしたことにある．すなわち，同組成，同温度において，2つ以上の金属間化合物が安定相として存在するはずはないことを無視した結果であると言える．

このように，準結晶の電子構造に関する理論的な研究は，単位胞を有する近似結晶を用いて行われているが，近似結晶に関する系統的な実験研究は，ほとんど行われていないのが現状である．そのため，バンド構造を計算する研究者は，組成や構造に対しモデルを使用せざるを得ず，間違った結論にたどり着くことがある．

前章で，Al-Mg-Zn合金系には $1/1$ -近似結晶が非常に広い組成領域で存在し，さらに高次の $2/1$ -近似結晶や準結晶までもが安定相として存在することを明らかにした．安定相として存在することは，それぞれ結晶性や準結晶性を極めて高くすることができることを意味する．準結晶や近似結晶が有する特徴を知るためには，準結晶と2つの近似結晶が安定相として存在するAl-Mg-Zn合金系は最も適した合金系の一つである．そこで，本章では，Al-Mg-Zn合金系における $1/1$ -近似結晶， $2/1$ -近似結晶および準結晶の電子構造と電子輸送現象に関する系統的な研究を行うことにより，準結晶と近似結晶の本質的な類似点および相違点を明ら

かにすることを目的にした。

なお、本章は論文<sup>[14]</sup>を中心にまとめ、必要に応じてそれに補足説明を行っている。



## 6.2 実験方法

試料の母合金は、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、高周波溶解炉においてBNのるつぼを用いて作製した。出発原料はAl（純度99.99%）、Mg（99.9%）およびZn（99.99%）を用いた。高周波溶解と同様に、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、52m/sec.の周速度で回転する銅の円盤上に熔融した液体を吹き付けることにより、単ロール液体急冷を行った。急冷直後の試料や、熱処理を行った試料は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法により相の同定を行った。

作製した試料の組成は、第5章の考察に基付き、Mg濃度を固定した2種類の組成線を選んだ。1/1-近似結晶の生成組成として、 $Al_xMg_{39.5}Zn_{60.5-x}$ （ $x=20.5, 25.5, 30.5, 35.5, 40.5, 45.5, 50.5$ ）を計7点作製し、一方、準結晶の組成領域として $Al_xMg_{44}Zn_{56-x}$ （ $x=13, 15, 16, 20, 25$ ）を作製した。1/1-近似結晶は全て安定組成であるので、結晶性を向上させるために、300°Cで5時間の熱処理を行った。一方、準結晶の安定組成は $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$ のみであり、他の組成は非平衡な準結晶である。これらの組成の準結晶を熱処理すると、準結晶の中から結晶相が析出してしまい、特に析出物に敏感な電子輸送現象の測定には用いることができない。したがって、 $Al_xMg_{44}Zn_{56-x}$ の試料は、 $x=15$ のみは、300°Cで5時間の熱処理を施し、他の試料は急冷直後の試料を測定に用いた。さらに、第5章で述べたように、この合金系において熱力学的に安定な（2/1-2/1-2/1）近似結晶（以後、2/1-近似結晶）相を発見しているため、比較のため、その安定組成である $Al_{15}Mg_{43}Zn_{42}$ についても試料を作製した。 $Al_{15}Mg_{43}Zn_{42}$ は液体急冷直後には、ほぼ準結晶単相であるが、300°C、5時間の熱処理を加えることにより2/1-相単相に相変態する。そこで、2/1-近似結晶相に変態後の試料を用いた。図6.1に各試料に対する組成を、Clark<sup>[15]</sup>の状態図（335°C）上に示す。1/1-近似結晶の単相を作成した組成点を表す記号が、Clark<sup>[15]</sup>による状態図上の1/1-相の領域からはみだしている。このこと

はClark<sup>[15]</sup>の状態図が誤っていることを意味せず，試料作製温度の違いに起因した結果であると考えられる。

作製した各試料に対し，単色化したAl-K<sub>α</sub>線を励起源としてXPS価電子帯スペクトルを測定した．また，EPMAを用いて加速電圧10kV

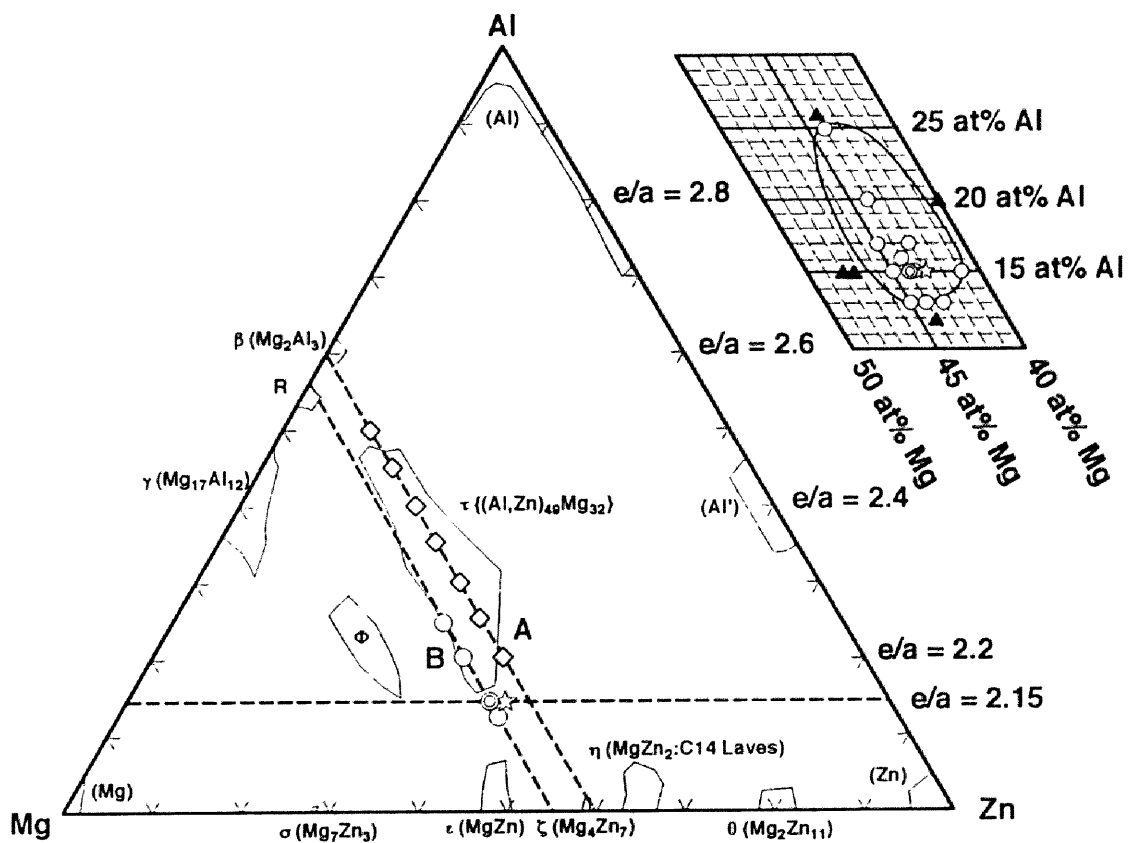


図 6.1 測定に用いた○非平衡準結晶◎準結晶安定相，☆2/1-近似結晶および◇1/1-近似結晶の組成図．▲は急冷後に準結晶単相が得られない組成を表す。

でAl-K<sub>β</sub>線を, 15kVでMg-K<sub>β</sub>線に関するSXSスペクトルを測定した. さらに, 1.6K~6Kの範囲で低温比熱測定実験を行った. 電子輸送現象としては, 2~300Kの温度範囲で比抵抗の測定を行い, 300Kにおいてホール係数の測定を行った. 各実験の数値データは表6.1にまとめる.

表6.1 測定データ

	Mg (at.%)	Al (at.%)	Zn (at.%)	e/a	a (Å)	a <sub>R</sub> (Å)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	γ (mJ/mol·K <sup>2</sup> )	γ <sub>F</sub>	Θ <sub>D</sub> (K)	ρ <sub>300K</sub> (μΩ cm)	ρ <sub>2K</sub> /ρ <sub>300K</sub>	R <sub>H</sub> (10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup> /A <sup>2</sup> s)
1/1-phase	39.5	50.5	10	2.505	14.39	5.23±0.02	2.69	1.48±0.01	0.918	329.3±2.6	38		-9.3±0.9
	39.5	45.5	15	2.455	14.45	5.25±0.04	2.83	1.33±0.01	0.919	346.4±3.7	44	0.835	-12.1±1.2
	39.5	40.5	20	2.405	14.34	5.21±0.01	3.07	1.11±0.02	0.899	368.9±5.7	44	0.813	-16.9±1.7
	39.5	35.5	25	2.355	14.24	5.17±0.02	3.31	1.07±0.01	0.880	373.8±3.9	52	0.843	-28.2±2.8
	39.5	30.5	30	2.305	14.19	5.16±0.03	3.53	1.13±0.01	0.868	388.0±2.5	67	0.906	-35.7±3.6
	39.5	25.5	35	2.255	14.19	5.16±0.02	3.71	1.06±0.01	0.862	380.6±4.8	73	0.872	-39.7±4.0
	39.5	20.5	40	2.205	14.13	5.13±0.02	3.94	1.04±0.01	0.848	358.7±3.4	76	0.835	-35.9±3.6
1-phase (As quenched)	44	25	31	2.250		5.19±0.10	3.48	0.99±0.01	0.873	325.7±2.4	92		-15.3±1.5
	44	20	36	2.200		5.22±0.06	3.70	0.92±0.02	0.860	335.2±3.8	96		-13.8±1.4
	44	16	40	2.160		5.16±0.02	3.87	0.77±0.02	0.851	325.7±3.3	123		-16.3±1.6
	44	15	41	2.150		5.16±0.04	3.90	0.77±0.01	0.851	332.3±2.4	120		-17.0±1.7
	44	13	43	2.130		5.17±0.06	3.98	0.85±0.01	0.847	331.9±2.7	98		-12.9±1.3
Annealed 1-phase	44	15	41	2.150		5.17±0.01	3.90	0.79±0.01	0.851	332.3±2.4	146	1.085	-26.6±2.7
2/1-phase	43	15	42	2.150	22.91	5.14±0.01	3.95	0.84±0.01	0.848	384.6±5.5	140	1.072	-24.4±2.4

1-phase : 準結晶相

a : 格子定数

a<sub>R</sub> : 準格子定数

e/a : 平均価電子濃度

γ : 電子比熱係数

γ<sub>F</sub> : 電子比熱係数 (自由電子近似)

Θ<sub>D</sub> : デバイ温度

ρ : 比抵抗

R<sub>H</sub> : ホール係数

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 準格子定数

図6.2に1/1-近似結晶である $\text{Al}_X\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{60.5-X}$ のX線回折スペクトルを、図6.3には $\text{Al}_X\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{56-X}$ で表される組成で作製した準結晶および $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{43}\text{Zn}_{42}$ の2/1-近似結晶のX線回折スペクトルを示す。各試料に対する回折スペクトルから、容易に準格子定数  $a_r$  および格子定数  $a_{1/1}$ ,  $a_{2/1}$  を決定することができる。また、準格子定数  $a_r$  と近似結晶の格子定数  $a_{1/1}$ ,  $a_{2/1}$  には(3.14)式に示した関係式が成り立つので、相互に計算し直すことができる。ここでは、準格子定数に規格化することにし、図6.4に平均価電子濃度  $e/a$  の関数として示した。

同じ組成で準結晶と近似結晶を作製した場合、構成単位であるORおよびPRの2つの菱面体の大きさは変化しないはずである。それ故、準結晶と近似結晶から計算される準格子定数  $a_r$  は同じになるはずである。この関係は、実際にMizutaniら<sup>[16]</sup>によりAl-Mg-Zn合金系で調べられ、確かに成り立つことが報告されている。しかし、準結晶と近似結晶の安定相生成組成は異なる。その結果、同じ  $e/a$  で比較した場合、1/1-近似結晶より準結晶の  $a_r$  の方が大きくなっている。これは準結晶の方が、AlおよびZnより15%程度Goldschmidt半径が大きいMgの濃度が高い為である。ちなみに、MgのGoldschmidt半径は1.60Åであり、AlおよびZnのGoldschmidt半径1.43Å, 1.38Åである。Mg濃度が準結晶とほとんど変わらない2/1-近似結晶の準格子定数は、準結晶の準格子定数と誤差範囲で一致している。

$e/a=2.15$ 以外の準結晶に対する準格子定数の測定誤差が大きいことは、非平衡相であるが故に熱処理を行えなかったことに依存する。これらの試料の準結晶性を高めるために熱処理を行うと、低温で結晶相が析出して来るために単相の準結晶相ではなくなってしまう。しかし、たとえ誤差大きくても、全体の傾向を見て取ることができる。準結晶と1/1-

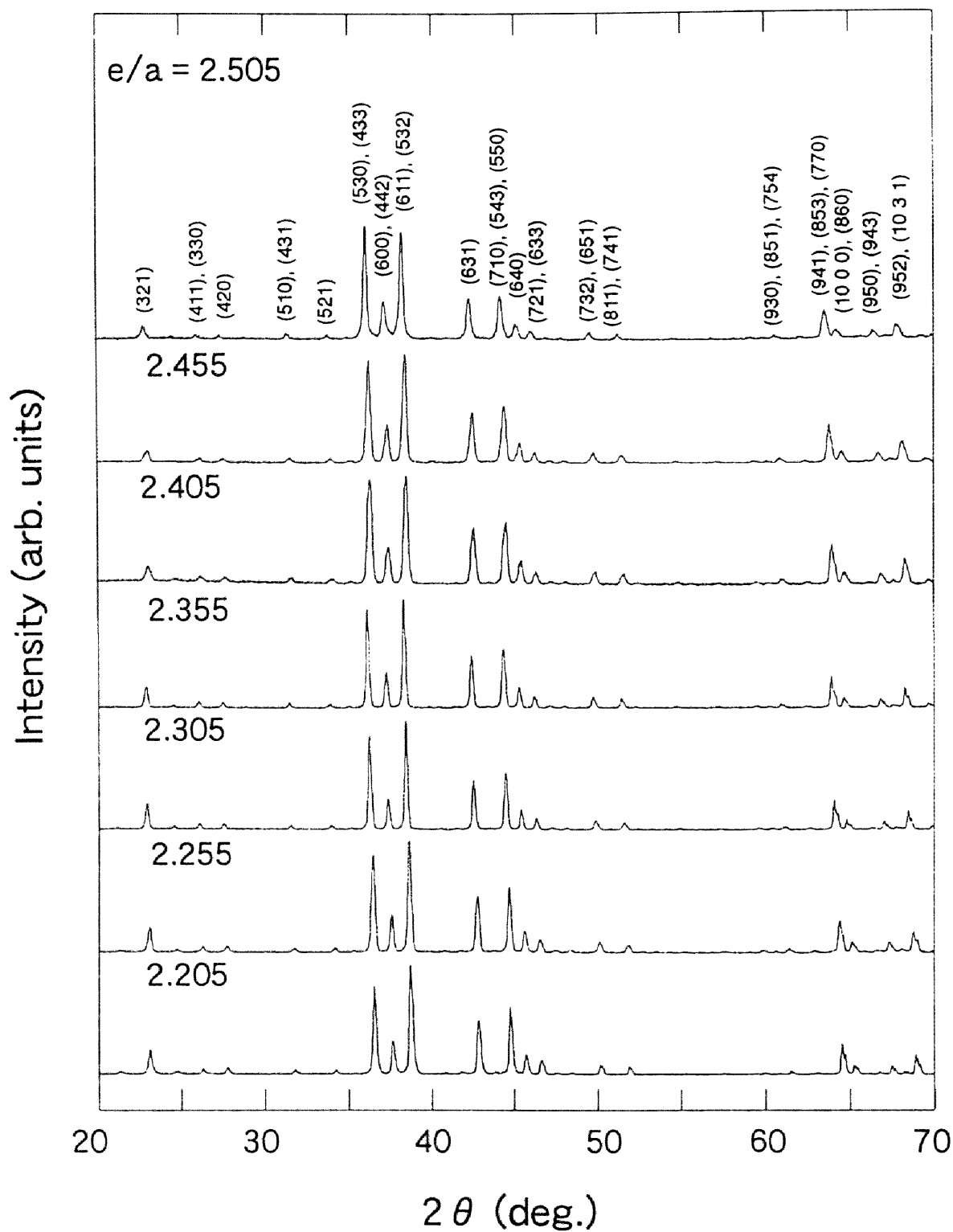


図 6.2  $\text{Al}_X\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{60.5-X}$  ( $X=20.5\sim 50.5$ ) 1/1-近似結晶の X線回折スペクトル。  
 $e/a=2+X/100$ で示した。すべて急冷後に  $300^\circ\text{C}$  で 5 時間の熱処理を加えてある。

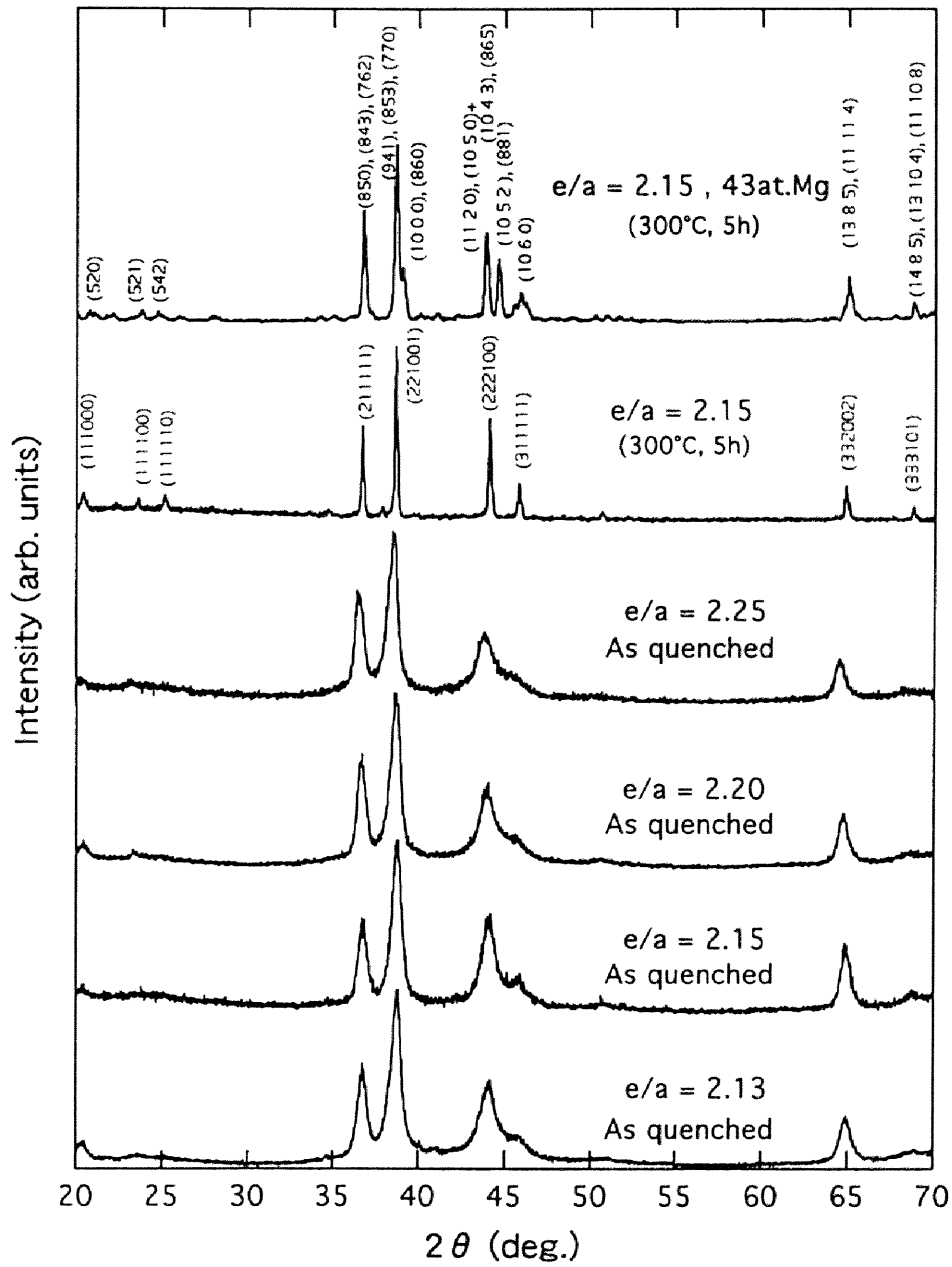


図 6.3 測定に用いた準結晶 ( $\text{Al}_X\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{56-X}$ :  $X=13, 15, 20, 25$ ) と 2/1-近似結晶 ( $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{43}\text{Zn}_{42}$ ) の X 線回折スペクトル. 準結晶の  $c/a$  は,  $c/a=2+X/100$  の関係式で与えられている.

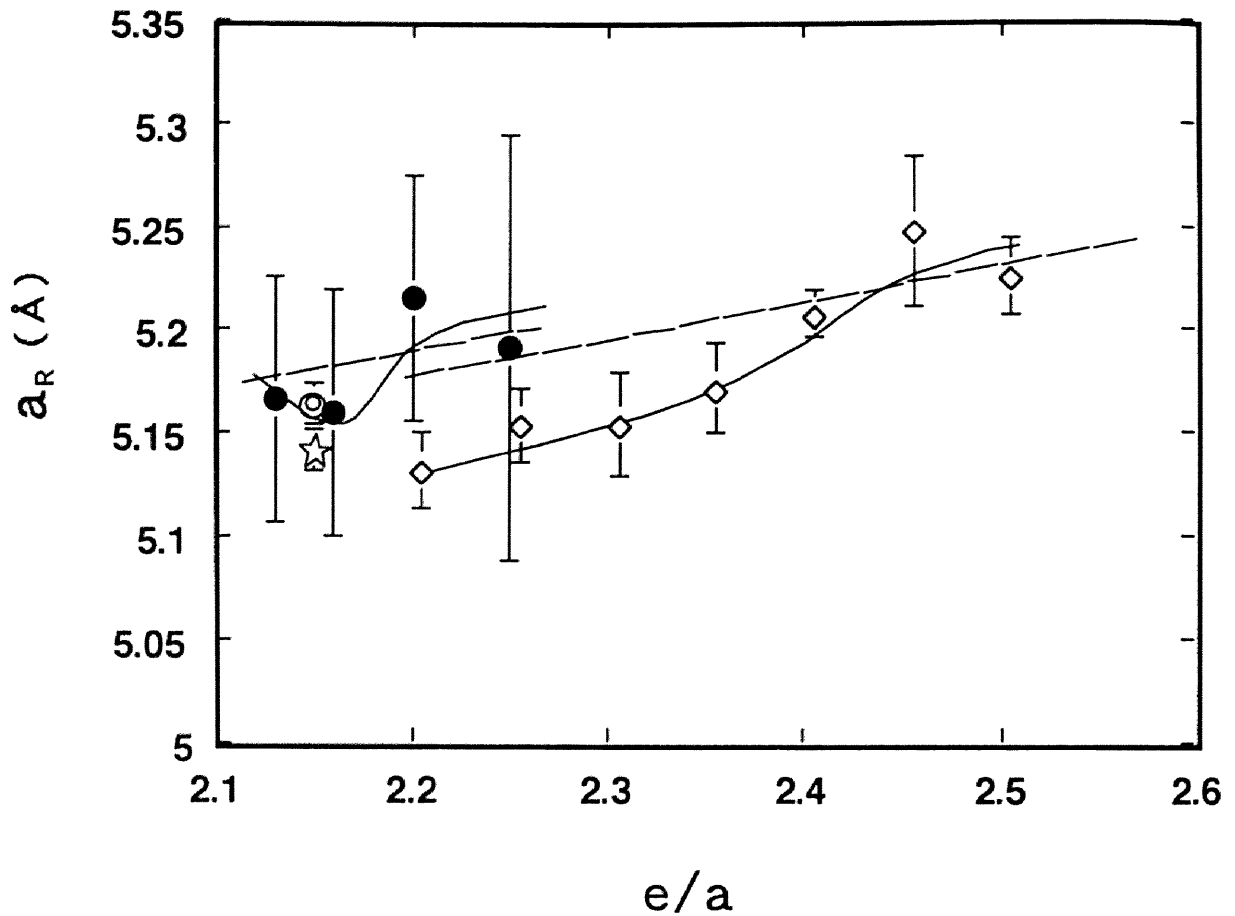


図 6.4 Al-Mg-Zn系準結晶および近似結晶の準格子定数の  $e/a$  依存性. 記号はそれぞれ○安定準結晶, ●非平衡準結晶, ☆2/1-近似結晶および◇1/1-近似結晶を表す.

近似結晶の準格子定数の値はいずれも, 平均価電子濃度  $e/a$  が減少するに従い, 次第に小さくなることが確認できる.  $e/a$  の変化はAlとZnの入れ替えにより生じていることを考慮に入れると, 平均価電子濃度の減少に伴う準格子定数の減少は, わずかに大きなAl原子がZn原子に置き代わることにより, 構成元素の平均的な大きさが減少していることが原因であると考えられる. 図中の点線は, Goldschmidt半径を組成平均したときの準格子定数の変化を表している. 1/1-近似結晶および準結晶では, おおよそこの直線に平行に準格子定数が変化している. このことは, R T型準結晶と近似結晶において構成原子が, 完全ではないが, 剛体球的

に充填していることを示唆している。しかし、1/1-近似結晶では  $e/a = 2.35 \sim 2.45$  において傾きの変化が、また、準結晶では  $e/a = 2.15$  において顕著な変化が観察される。フェルミ面 (F.S.) とブリルアンゾーン (B.Z.) の相互作用ある場合、このようなVegard則からの格子定数のずれが起こることが観測されている<sup>[17]</sup>。後で述べるが、準格子定数の変化が生じた組成では、ちょうど自由電子近似から求められるフェルミ波数  $k_F$  と、特定の面間隔から計算される逆格子ベクトル  $\bar{g}_p$  が  $2k_F = |\bar{g}_p|$  の条件式を満たしている。従って、観察される準格子定数  $a_R$  の変化は、F.S.とB.Z.が相互作用する結果であると考察される。

### 6.3.2 電子構造

図6.5に熱力学的に安定な準結晶  $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$  と、 $Al_{25.5}Mg_{39.5}Zn_{35}$  1/1-近似結晶に対する価電子帯のXPSスペクトルを示す。結合エネルギー9~11eVにかけて観察される幅の狭いバンドは、Znの3dバンドを表している。結合エネルギー9eV~フェルミレベル  $E_F$  の範囲では、s, p-電子から構成される極めて平坦なバンド構造が観察される。このバンド構造の特徴は、測定を行った全ての試料のXPSスペクトルに現れた。したがって、価電子帯の電子は極めて自由電子的であると結論される。準結晶がHume-Rothery則に従う電子化合物であり、その安定性を決定している因子がF.S.とB.Z.の相互作用によるならば、 $E_F$  近傍に図6.6に示すようなバンド構造が観察されるはずである。しかし、 $E_F$  から結合エネルギーが10eVの範囲で観測した価電子帯を見るかぎり、 $E_F$  近傍において自由電子モデルから外れることを裏付ける電子構造は観測されなかった。そこで、 $E_F$  から結合エネルギーが2eVまでの狭いエネルギー領域においてXPSスペクトルの詳細な観察を行った。

図6.7および図6.8にそれぞれ準結晶と1/1-近似結晶の観察結果を



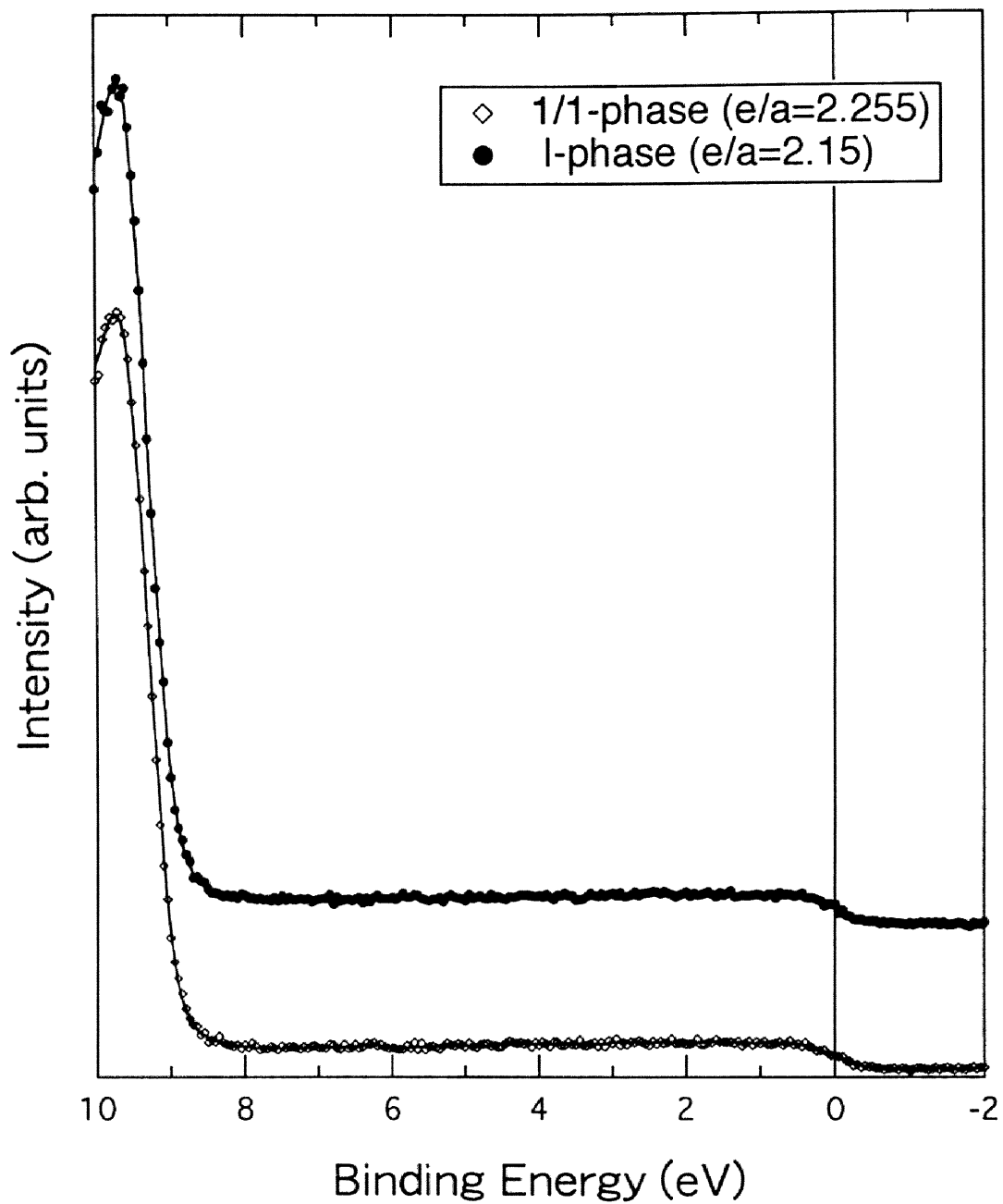


図 6.5  $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{41}$  準結晶と  $\text{Al}_{25.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{35}1/1$ -近似結晶の XPS 価電子帯スペクトル. 8eV以上の高結合エネルギーに観測されるピークはZn3dバンドである.

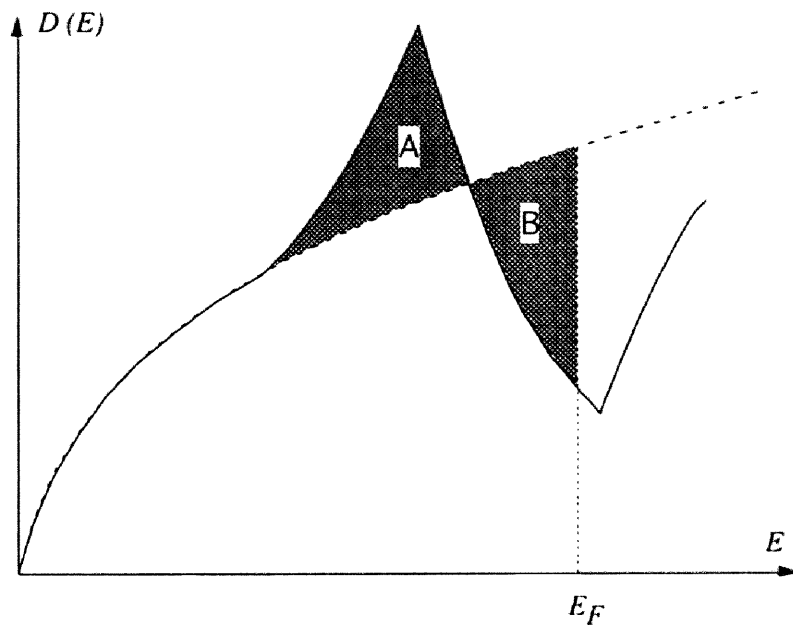


図 6.6 F.S.-B.Z.相互作用により形成される価電子構造. 自由電子モデルからのずれを考えると, Aの面積がBの面積と等しくなったときに, 自由電子モデルと比較して全電子系の運動エネルギーの和がもっとも小さくなる.

示す. XPSにより観測される価電子帯構造は, 装置の分解能 (0.5eV程度) によりぼけるので,  $E_F$  における結合エネルギーのフェルミ分布や, 特徴的な電子状態密度の微細構造の観測を難しくしてしまう. そこで, ほぼ自由電子的な価電子帯構造を有するPure-AlのXPSスペクトルを測定し, 準結晶と近似結晶の価電子帯構造と比較してみた. 結合エネルギーが1eV以上の領域では, 全ての試料がPure-Alと全く区別ができず, 極めて平坦であった. ところが, 準結晶と1/1-近似結晶の各スペクトルをフェルミ準位を合わせPure-Alのスペクトルと重ねてみたところ, 図に示したようにスペクトルのずれが  $E_F$  近傍において観察された. ずれた部分に影を付けてみると,  $E_F$  付近に擬ギャップと考えられる状態密度の窪みが形成していることが判明した. 1/1-近似結晶 ( $Al_xMg_{39.5}Zn_{60.5-x}$ ) の場合,  $e/a=2.505$  ( $X=50.5$ ) の試料のスペクトルはPure-Alのスペクトルとほとんど一致し, 擬ギャップの形成は

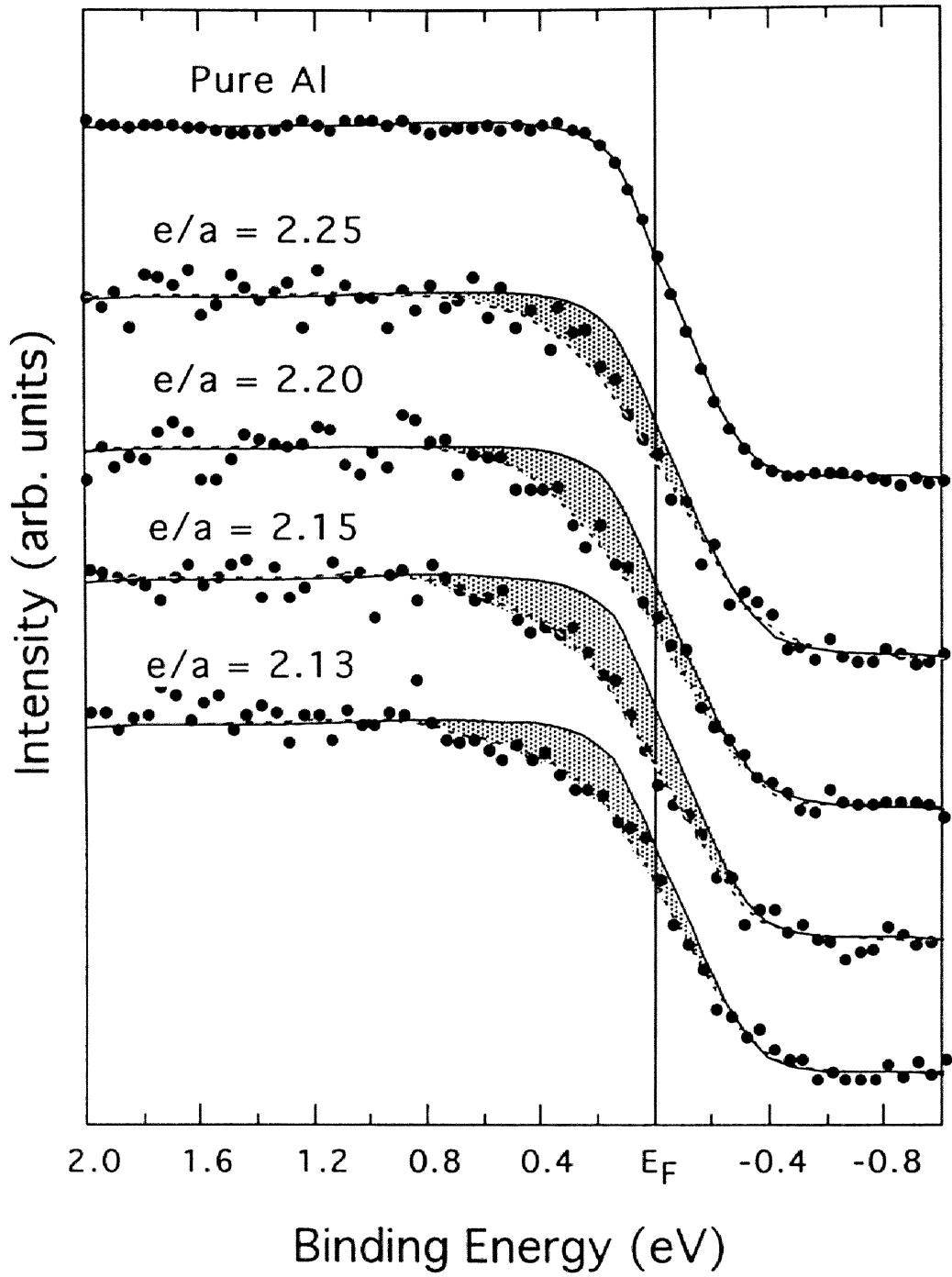


図 6.7 Al<sub>x</sub>Mg<sub>44</sub>Zn<sub>56-x</sub> (X=13, 15, 20, 25) 準結晶のフェルミレベル近傍における XPS スペクトル. 影をつけた領域は Pure Al との差を表す. 平均価電子濃度は,  $e/a = 2 + X/100$  で得られる.

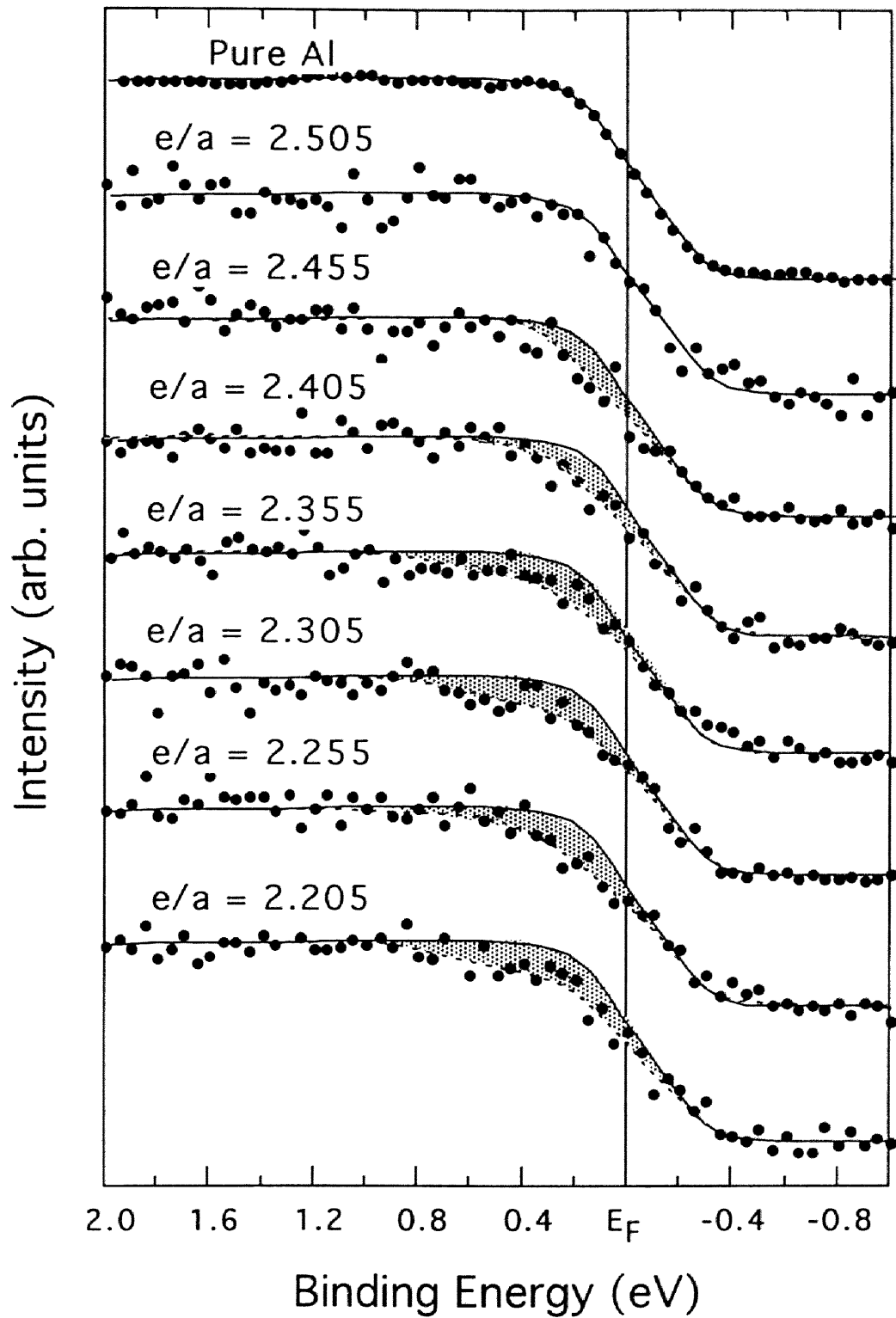


図 6.8  $\text{Al}_X\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{60.5-X}$  ( $X=20.5\sim 50.5$ ) 1/1-近似結晶のフェルミレベル近傍における XPS スペクトル. 影をつけた領域は Pure Al との差を表す. 平均価電子濃度は,  $e/a=2+X/100$  で得られる.

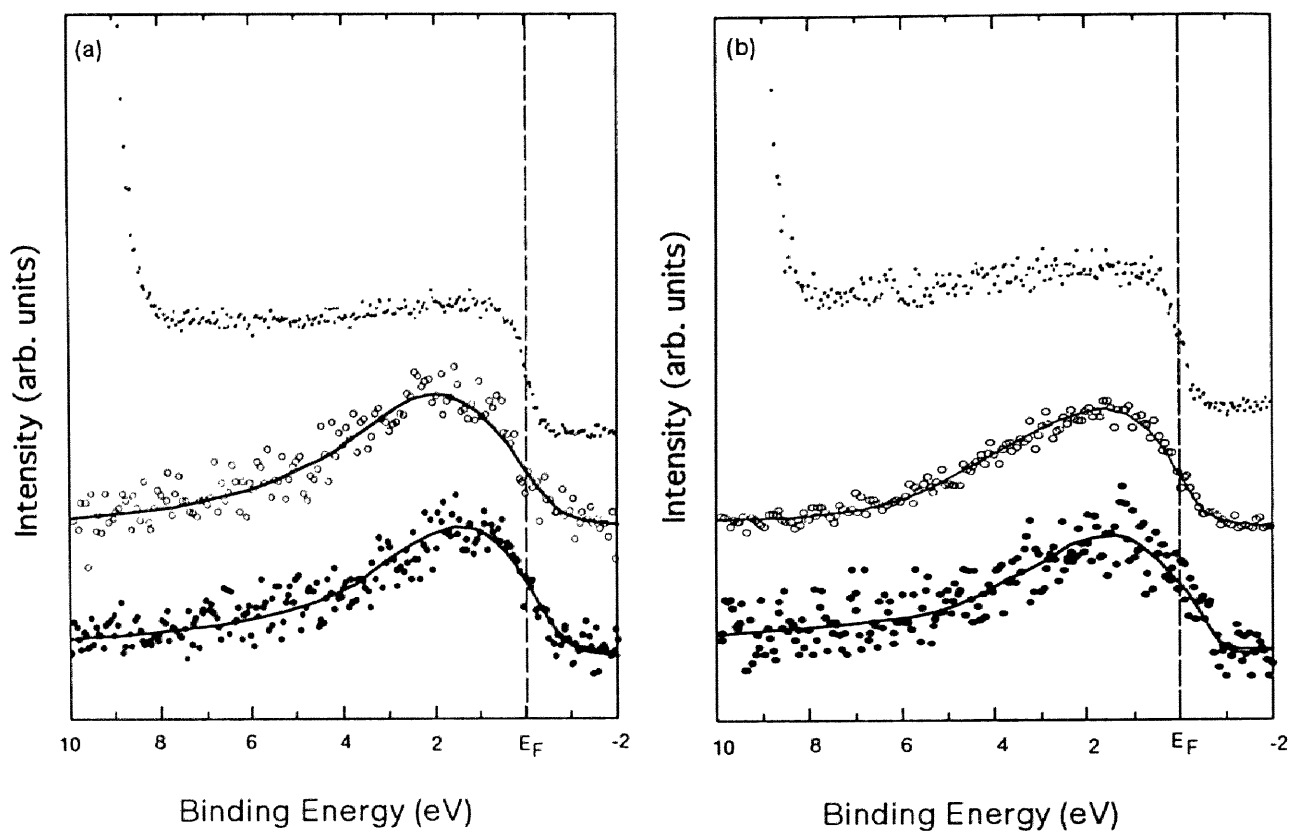


図 6.9 (a) $Al_{1.5}Mg_{4.4}Zn_{4.1}$ 準結晶および(b) $Al_{2.5}Mg_{3.5}Zn_{3.51/1}$ -近似結晶の XPSおよびSXPSスペクトル. 上から順にXPS,  $AlK_{\beta}$ および $MgK_{\beta}$ スペクトルを表す.

見られない。  $e/a$  の減少に伴い、擬ギャップは  $E_F$  近傍に徐々に現れ始め、  $e/a = 2.405 \sim 2.305$  ( $X = 40.5 \sim 30.5$ ) にかけて急激に大きくなることがわかる。  $e/a = 2.305 \sim 2.205$  では全ての試料で擬ギャップが顕著に観察された。以上より、  $e/a = 2.205 \sim 2.455$  の電子濃度を有する全ての1/1-近似結晶相は、フェルミレベル近傍に擬ギャップを有すると結論できる。

一方、準結晶 ( $Al_XMg_{44}Zn_{56-X}$ ) では、擬ギャップと考えられる状態密度の減少は、安定相のみならず準安定相において、全ての試料に観察できる。特に、  $e/a = 2.15$  ( $X = 15$ ) である安定相の組成において、  $E_F$  におけるずれが最も大きくなっていることを確認した。1/1-近似結晶と準結晶スペクトルに現れたそれぞれの擬ギャップの形状を比較すると、準結晶の擬ギャップは、近似結晶の擬ギャップよりも深いことも確認した。

$Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$  準結晶と  $Al_{25.5}Mg_{39.5}Zn_{35}$  1/1-近似結晶の  $AlK_{\beta}$  および  $MgK_{\beta} SXS$  スペクトルを図6.9に示す。  $AlK_{\beta}$  および  $MgK_{\beta}$  スペクトルはそれぞれAlとMgの3p電子の部分状態密度を反映する。XPSスペクトルの観測では、  $E_F \sim 9eV$  程度までの結合エネルギーの範囲における価電子帯構造は極めて平坦であった。したがって、この範囲にはAlの3s、3p電子、Mgの3s、3p電子、そしてZnの4s電子が共通バンドを形成していると考えられる。実際、自由電子近似により価電子帯の深さを計算すると約  $8 \sim 9eV$  になる。AlおよびMgの3p電子は、各元素の3s電子より低結合エネルギー側に分布しているはずであるが、SXSにより測定されたそのスペクトルは価電子帯の底と考えられる  $9 \sim 10eV$  にまで広がっている。このことは、AlおよびMgのs、p-電子が一体となって価電子帯を構成していることを示唆している。また、XPSスペクトルと同様に、顕著な構造の見られないスペクトルなので、元素間の共有結合による準位の形成は無視できるほど小さいと考える。これは、RT型準結晶の特徴である。価電子帯に元素間の強い結合、反結合準位が現れるMI型準結晶<sup>[1][18][19]</sup>とは対照的である。

XPSおよびSXESで得られたスペクトルについてまとめると、Al-Mg-Zn合金系では、準結晶および1/1-近似結晶の価電子帯は極めて自由電子的である。しかし、 $E_F$ の極く近傍には擬ギャップが存在する。1/1-近似結晶では、擬ギャップが観測されない組成 ( $e/a = 2.505$ )と擬ギャップが顕著に観察される組成 ( $e/a = 2.205 \sim 2.305$ )があり、その中間の組成領域 ( $e/a = 2.455 \sim 2.355$ )では、電子濃度の低下に伴い擬ギャップの大きさが連続的に増大している。一方、準結晶では  $e/a = 2.13 \sim 2.25$ の全ての組成の試料において1/1-近似結晶より深い擬ギャップが形成していることがわかった。単相の準結晶をこの領域以外で作製することはできないので、準結晶は擬ギャップを必ず有していると言える。逆に、 $E_F$ 近傍に擬ギャップが存在しないと準結晶が安定化しないとも考えられる。

$E_F$ における電子状態密度  $D(E_F)$  がわかれば、擬ギャップの深さを定

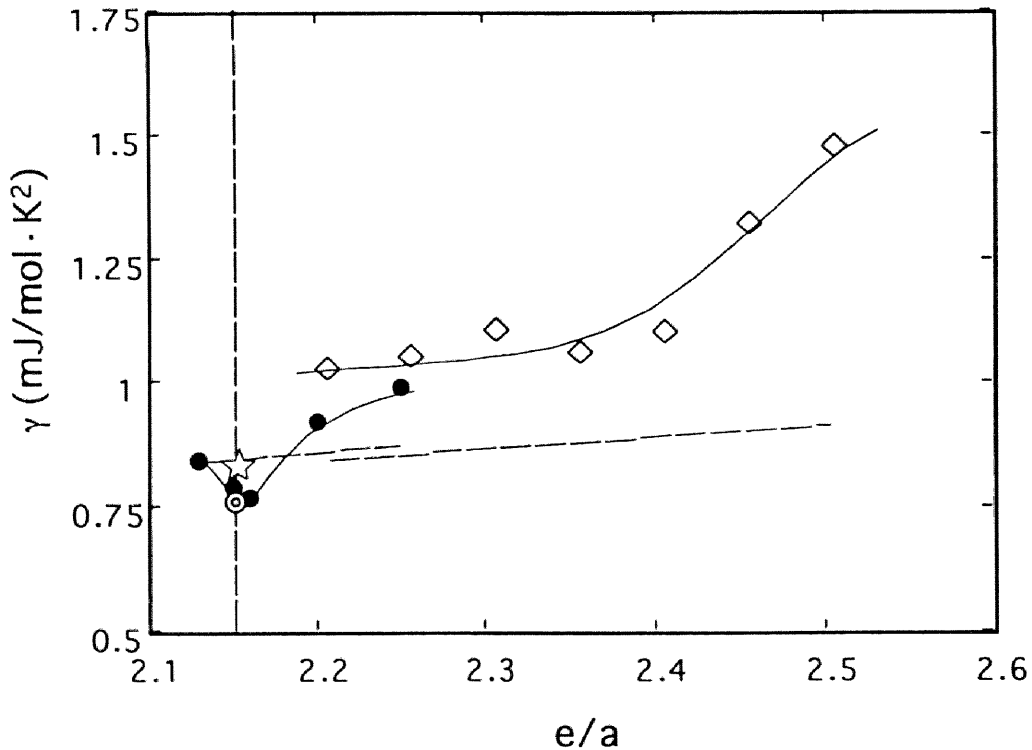


図 6.10  $Al_xMg_{44}Zn_{56-x}$  ( $x=13, 15, 17, 20, 25$ ) 準結晶,  $Al_xMg_{39.5}Zn_{60.5-x}$  ( $x=20.5 \sim 50.5$ ) 1/1-近似結晶および  $Al_{15}Mg_{43}Zn_{42}$  2/1-近似結晶の電子比熱係数  $\gamma$  の  $e/a$  依存性. 記号はそれぞれ ⊙ 安定準結晶, ● 非平衡準結晶, ☆ 2/1-近似結晶および ◇ 1/1-近似結晶を表す.

量的に評価することができる。  $D(E_f)$  は、電子比熱係数を測定することにより求められるので、低温比熱の実験を行い電子比熱係数を測定した。図 6.10 に電子比熱係数  $\gamma$  の  $e/a$  依存性を示す。比較のために、自由電子近似により求めた電子比熱係数の値を直線にして示す。1/1-近似結晶  $\text{Al}_{50.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{10}$  ( $e/a = 2.505$ ) に対する  $\gamma$  の測定値は、自由電子近似値と比較すると 40~50% 程度大きくなっている。同様の現象は自由電子的な Pure-Al や Pure-Mg にも約 30~40% 程度観測され、電子がフォノンと相互作用することにより、その有効質量が変化することにより起因すると考えられる<sup>[20]</sup>。測定誤差と XPS により観測されたスペクトルを考慮に入れると、1/1-近似結晶  $\text{Al}_{50.5}\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{10}$  ( $e/a = 2.505$ ) は極めて自由電子的であると考えられる。1/1-近似結晶の  $\gamma$  の測定値は、 $e/a$  の減少に伴い、 $e/a = 2.455 \sim 2.355$  の範囲で大きく減少し、 $e/a = 2.205 \sim 2.305$  では、ほぼ一定値になる。このことは、XPS で観測された電子構造とよく対応する。一方、準結晶では、1/1-近似結晶の  $\gamma$  値より更に小さな値が測定されたことから、擬ギャップがより深いことがわかる。しかも、 $e/a = 2.15$  で最も深くなり、全ての組成で小さな  $\gamma$  値を有する。これもまた、XPS スペクトルの測定結果と良く対応する。 $e/a = 2.15$  では準結晶や、2/1-近似結晶が熱力学的安定相として生成するが、擬ギャップがこの組成で最も深くなる実験事実は、電子構造と相安定性が深く関連していることを示唆している。

### 6.3.3 電子輸送現象

室温におけるホール係数を図 6.11 に示す。電子比熱係数の場合と同様に自由電子近似から求めた値を図 6.11 上に測定点と共に示す。

準結晶相の場合、電子比熱係数が極小値を示す  $e/a = 2.15$  の試料で、ホール係数もまた極小値を呈する。この組成の準結晶は安定相であるので、熱処理により準結晶性を向上させることができる。それに対応し、



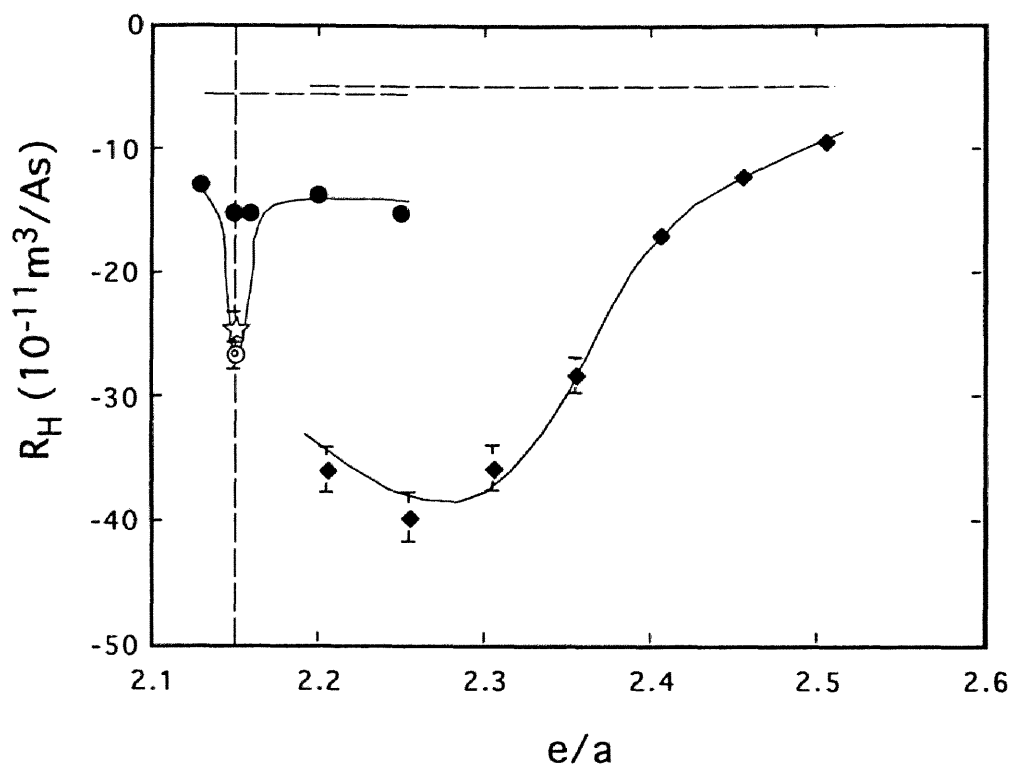


図 6.1.1  $\text{Al}_X\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{56-X}$  ( $X=13, 15, 17, 20, 25$ ) 準結晶,  $\text{Al}_X\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{60.5-X}$  ( $X=20.5\sim 50.5$ ) 1/1-近似結晶および  $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{43}\text{Zn}_{42}$  2/1-近似結晶の室温におけるホール係数の  $e/a$  依存性. マーカーはそれぞれ◎安定準結晶, ●非平衡準結晶, ☆2/1-近似結晶および◇1/1-近似結晶を表す.

準結晶性が向上すると同時に、ホール係数の絶対値が約 2 倍になる。この結果は、擬ギャップの形成により伝導に寄与するキャリアー数が減少することに対応している。2/1-近似結晶もまた、熱処理を行っており、そのホール係数は熱処理を行った安定相の準結晶とほぼ同じ値を呈する。

1/1-近似結晶の場合、 $e/a = 2.505$  の試料は X P S による価電子帯構造の観察と電子比熱係数から、 $E_F$  における電子状態は自由電子的であると結論した。その結果に対応し、 $e/a = 2.505$  の試料のホール係数は極めて自由電子的な値を示す。 $e/a$  が減少するとホール係数の絶対値は急激に大きくなる。その結果、1/1-近似結晶のホール係数の絶対値が準結晶のホール係数の絶対値よりも大きくなる。ホール係数が単純にキャリ

ア数の逆数を反映するならば，ホール係数の測定結果はX P Sスペクトルで観測した準結晶と1/1-近似結晶の相対的な擬ギャップの深さの関係と矛盾する．4章で説明したが，ホール係数の値はキャリアとしてホールと電子が混在している場合，そのバランスにより決定する．複雑なB.Z.の影響を受けていることが予想される準結晶と近似結晶では，電子とホールの双方が存在すると考えられる．特に，6.3.4節で詳しく議論するが，準結晶のB.Z.は，正20面体型の配向秩序により極めて球的になっている．一方，1/1-近似結晶は，より対称性の低い歪んだB.Z.を形成するはずである．結果的に，1/1-近似結晶の構造は，キャリアとして多くの部分にホールを作り出す可能性が示唆され，その影響でホール係数の絶対値が大きくなっていると考察される．いずれにしろ，1/1-近似結晶のフェルミ面を，各 $e/a$ に対して計算あるいは実験により求め

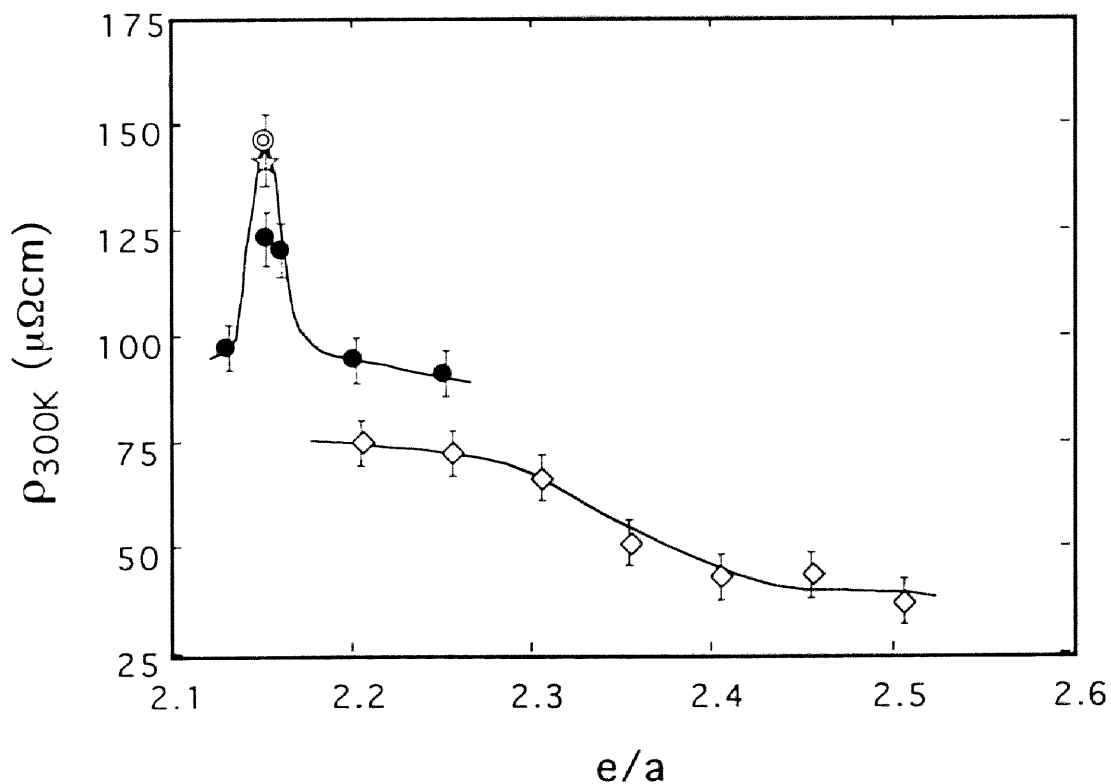


図 6.1.2  $\text{Al}_x\text{Mg}_{44}\text{Zn}_{56-x}$  ( $x=13, 15, 17, 20, 25$ ) 準結晶,  $\text{Al}_x\text{Mg}_{39.5}\text{Zn}_{60.5-x}$  ( $x=20.5 \sim 50.5$ ) 1/1-近似結晶および $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{43}\text{Zn}_{42}$  2/1-近似結晶の室温における比抵抗の $e/a$ 依存性. 記号はそれぞれ◎安定準結晶, ●非平衡準結晶, ☆2/1-近似結晶および◇1/1-近似結晶を表す.

ることが必要である。

図 6.12 に室温で測定した比抵抗の  $e/a$  依存性を示す。  $e/a = 2.505$  の 1/1-近似結晶が示す比抵抗は高々  $40 \mu\Omega\text{cm}$  であり、この小さな値は、この組成における 1/1-近似結晶において伝導に寄与するキャリア数が多いことを反映している。  $e/a$  が減少することにより、  $E_F$  での電子状態密度  $D(E_F)$  が減少し、伝導に寄与できるキャリアが減少することを観測した。上述したキャリア数の減少を反映して、比抵抗の値は  $e/a = 2.455 \sim 2.305$  で上昇している。準結晶の比抵抗値についても同様の議論ができることが図 6.12 より判断される。しかし、準結晶の安定相が存在する  $e/a = 2.15$  の組成では、電子比熱係数から考えられる比抵抗の上昇率を遥かに越える比抵抗の値を示す。準結晶を熱処理すると、試料の準周期性は向上する。  $e/a = 2.15$  の準結晶の比抵抗値は、  $D(E_F)$  が減少する効果に加え、より完全性の高い準周期性が生まれた効果が顕著に現れた結果である解釈する。2/1-近似結晶の比抵抗の値も、熱力学的に安定な準結晶の比抵抗の値とほぼ同じであった。

熱力学的に安定な  $e/a = 2.15$  の準結晶と、2/1-近似結晶および1/1-近似結晶の比抵抗の温度依存性を  $2 \sim 300 \text{ K}$  の温度領域で測定した。その結果を図 6.13 に示す。1/1-近似結晶は、通常の金属の比抵抗と同様に、全温度領域で正の抵抗の温度依存性 (Temperature Coefficient of Resistivity: TCR) を有する。ところが、1/1-近似結晶の残留抵抗は、室温における比抵抗の  $80 \sim 90\%$  程度あり、金属結晶としては極端に大きい。1/1-近似結晶の構造は、同一サイトに Al と Zn が不規則に入れ替わることが特徴であるので、この大きな残留抵抗は、Al と Zn の入れ替えによる結晶構造の不規則性に起因すると考察される。

一方、2/1-近似結晶と準結晶は、1/1-近似結晶の比抵抗の温度依存性とは異なり、全温度領域において負の TCR を示す。このような比抵抗の温度依存性は、比抵抗値が  $50 \mu\Omega\text{cm}$  以上を示す非晶質相において観察されている<sup>[7]</sup>。2/1-近似結晶は、約  $23 \text{ \AA}$  の格子定数を有している結晶相であるにも関わらず、測定を行った全ての電子物性は、準結晶とほとん

ど同じであった。このことは、電子が感じることのできる周期性が23 Å以下であり、それより大きな近似結晶の電子物性は、準結晶の電子物性で見分けがつかないことを示唆している。

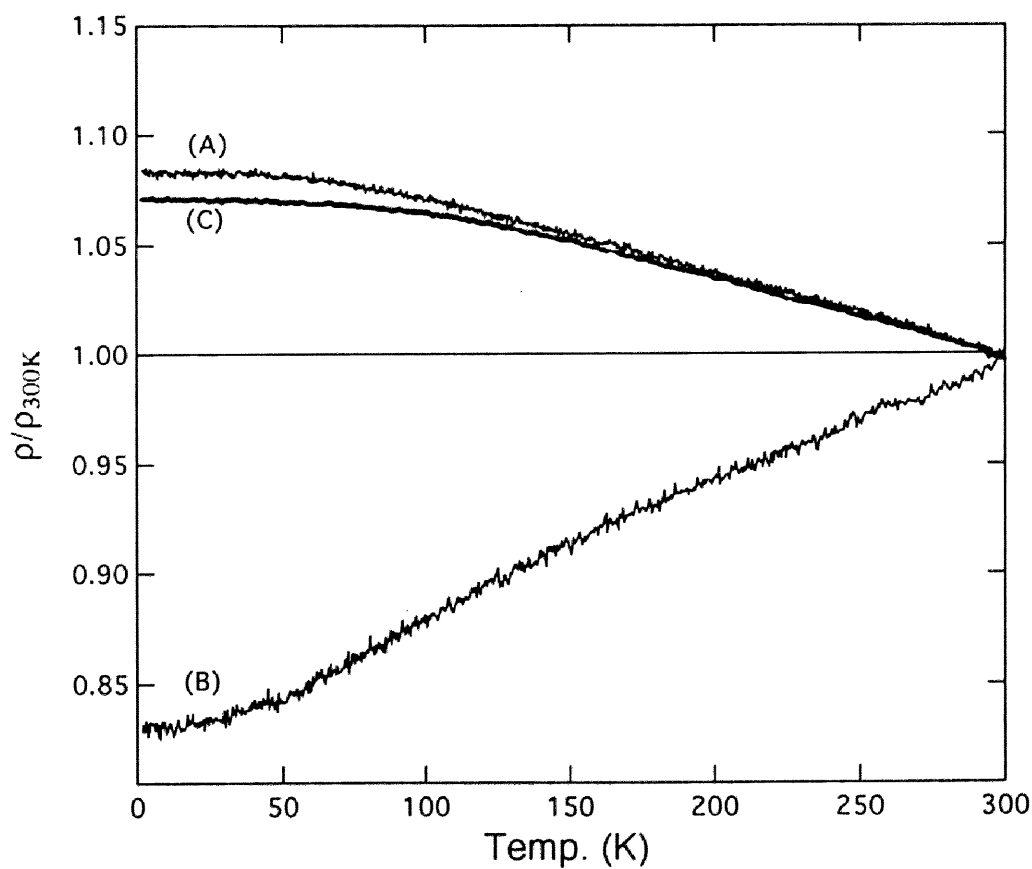


図 6.13 (A) 準結晶, (B) 1/1-近似結晶および(C) 2/1-近似結晶の比抵抗温度依存性.

## 6.4 考察

### 6.4.1 準結晶のフェルミ面

本節では、準結晶の F.S. や B.Z. の形状を考察する。第 2 章において議論した準結晶の回折現象について再考し、準結晶の F.S. を考えることにする。

6 次元実空間上における超立方格子は、6 次元逆空間において再び超立方格子を形成する。逆格子点は、B.Z. の中心である  $\Gamma$  点に他ならない。高次元法では、直交補空間方向に伸ばした格子点を用いたり、直交補空間を窓関数で制限することにより、物理空間方向の格子点の位置を決定した。その影響は、逆空間における各逆格子点を  $\delta$  関数的なピークから、逆格子点を中心とし、直交補空間方向に減衰しながら広がる  $\frac{\sin x}{x}$  型の分布に変化させる。その結果、6 次元空間の切断面として与えられる 3 次元物理空間で観測される回折強度は、全ての波数で値を持ち得るが、観測される強度の高いピークは、6 次元空間において 3 次元物理空間（超平面）に近い位置にある逆格子点からの寄与のみであり、それらは  $\delta$  関数的に離散的にかつ準周期的に配列する（式 (2.50) および図 2.20 ~ 図 2.22 参照）。物理空間上に現れた各逆格子点には、各逆格子点ごとにそれぞれ独自の強度が付随することに注意しなければならない。

準結晶のフェルミ球を理解するため、2 次元から 1 次元準格子を作成する場合を例にして考える。図 6.14 (a) に、2 次元正方格子に対して、傾きがない長さ  $l$  の周期境界条件を有する物理空間を用いて、1 次元結晶格子を実空間と逆空間を対比して示す。(b) および (c) は 1 次元物理空間が 2 次元正方格子に対して  $\tan \theta = 1/\tau$  の傾きを有している構造である。(b) では A.S. が与えられていないが、(c) では、有限の長さ  $l$  の A.S. を与えてある。電子は、各図において物理空間方向にの

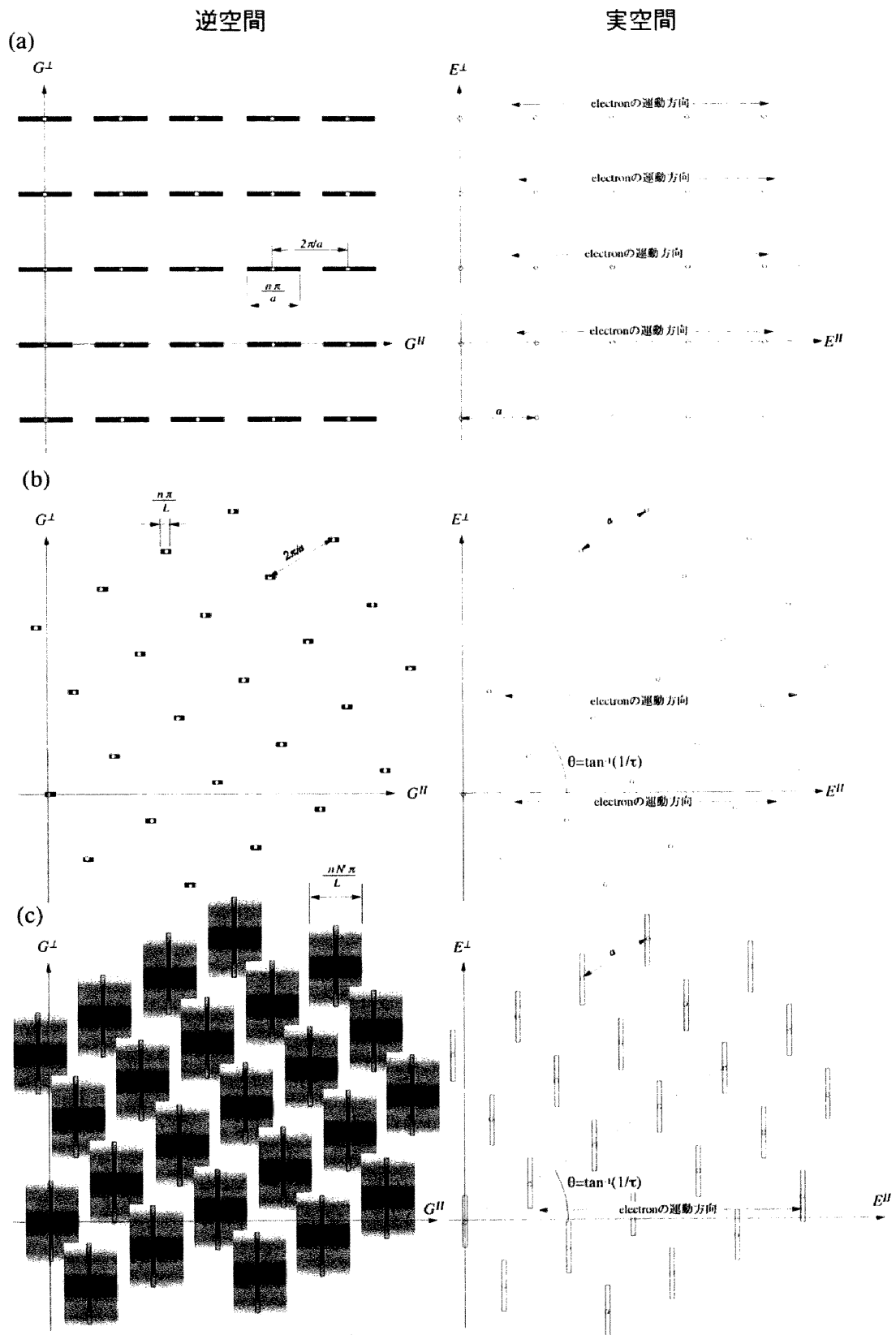


図 6.14 準結晶のフェルミ面の模式図。(本文参照)

み運動する。(我々が、実際に観測する空間は物理空間であることに注意)したがって、(a)では逆空間の各逆格子点 $\Gamma$ を中心に1次元の「フェルミ線」を描くことができる。電子は補空間方向には運動できないことから、このフェルミ線は補空間方向には幅を持たない。物理空間方向の系の有限の長さを $L$ とすると、「フェルミ線」の中には $2\pi/L$ きざみで伝導電子の量子状態が密に並んでいる。補空間方向の有限の長さを $L'$ とすると、 $2\pi/L$ ごとに並んだ各量子状態点は、 $2 \times \frac{L'}{a}$ 重に縮退しているので、総電子数が $N$ 個のとき「フェルミ線」の半分の長さすなわち「フェルミ波数」は $\frac{aN\pi}{2LL'}$ で与えられる。総電子数 $N$ は、各格子点に有る原子が1原子当り $n$ 個の伝導電子を提供し、全格子点の数を $N_A$ とすると $N = nN_A$ で与えられる。また周期境界条件は $\frac{L}{a} \times \frac{L'}{a} = N_A$ と書き改められるので、「フェルミ波数」は $\frac{n\pi}{2a}$ になる。これは、高次元法を用いない1次元周期構造による「フェルミ波数」とまったく同じである。

次に図6.14 (b) および (c) を用いて準結晶のフェルミ面を考える。(b)は2次元正方格子に対し1次元物理空間を $\tan\theta = 1/\tau$ だけ傾けた場合を示す。電子は物理空間方向にのみ動けること、無理数の傾きを設定したことを考慮すると、1つの格子点から供給された電子は、その格子点を通り物理空間に平行に描かれた線上を運動する。また、その線上に他の格子点は存在しないことがわかる。電子は1つのポテンシャル場のみを感じるので、ブロッホ波にならず、ほぼ自由電子として取り扱うことができる。したがって、それに対応した「フェルミ線」は各逆格子点を中心に描くことができる。「フェルミ線」の中に存在する量子点密度は、物理空間方向の境界条件にのみに依存し $2\pi/L$ になる。各格子点が1原子当り $n$ 個の伝導電子を提供しているとする、 $2\pi/L$ 間隔で並んだ量子状態点は、 $2N_A$ 重に縮退しており、「フェルミ波数」は $\frac{n\pi}{2L}$ に

なる。

図 6.14 (c) では、物理空間上に準結晶構造を得るために、長さ  $l$  の A.S. を各格子点に設けた様子を示す。重要なことは、(b) の場合と比較すると「フェルミ線」の長さ  $k_F$  が変化することであるので、以下にその機構を説明する。

物理空間による切断面には、物理空間に接触する A.S. により、準周期的に並んだ原子構造が生まれる。系の物理空間方向の有限長を  $L$  とし、物理空間に切断される A.S. の数を  $N'_A$  とする。また、各 A.S. 上の電荷密度は一定であり、その切断面に  $n$  個の電子が存在すれば、物理空間上には  $nN'_A$  個の電子が存在することになる。物理空間と平行な全ての 1 次元空間についても同様の構図が成り立つ。A.S. 上の電子の線密度を  $\rho$  とすると、量子状態を表す点の縮退度は、全電子数にスピンを考慮し、それを  $nN'_A$  で割ることにより  $\frac{2N_A}{nN'_A} \int_{-l/2}^{l/2} \rho dr^1$  で与えられる。物理空間方向の量子点密度は、その方向の境界条件にのみに依存し  $2\pi/L$  で与えられる。したがって、 $\frac{2\pi}{L} : \frac{2N_A}{nN'_A} \int_{-l/2}^{l/2} \rho dr^1 = 2k_F : N_A \int_{-l/2}^{l/2} \rho dr^1$  により「フェルミ波数」は  $\frac{nN'_A \pi}{2L}$  になる。これは、長さ  $L$  の 1 次元直線内に  $N'_A$  個の  $n$  個の原子が存在する系（周期系であっても非周期であってもよい）に、自由電子近似を当てはめたときの「フェルミ長」に一致する。このことから、準周期構造の自由電子近似による「フェルミ波数」を考える場合には、高次元空間を考慮する必要はないことを示唆している。

2 章の第 4 節で議論したように、逆空間における  $\Gamma$  点は補空間方向に広がりをもつ。波数ベクトルの原点が広がりをもつことに対応して、「フェルミ線」も補空間方向に広がりを持ち、図 6.14 (c) に描かれたような「フェルミ帯」になる。その起源は、実空間上で一つの A.S. から供給される電子が、物理空間に平行な幅  $l$  のウィンドウの中に等確率に分布していることにある。このウィンドウは、電子の縮退度を補空間



方向に拡散させる。この効果を考慮しなかった場合、幅を持たない場合の1つの「フェルミ線」の中には  $\frac{2N_A}{nN'_A} \int_{-l/2}^{l/2} \rho dr^\perp$  重に縮退した量子状態点が  $2\pi/L$  間隔で詰まっている。量子状態点の密度  $2\pi/L$  は、物理空間の有限長である  $L$  にのみ依存するので、A.S.の大きさに起因した「フェルミ線」が「フェルミ帯」になる効果による影響を全く受ない。その結果、「フェルミ波数」は  $\frac{nN'_A\pi}{2L}$  のままで変化しない。「フェルミ線」が「フェルミ帯」になることは、縮退度が補空間方向に分布を持つことで説明される。「フェルミ帯」の中で縮退度の分布は、ウインドウのフー

リエ変換で与えられ  $\frac{1}{\pi} \left| \int_{-l/2}^{l/2} \exp(ig^\perp r^\perp) dr^\perp \right| = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \frac{g^\perp l}{2}}{\frac{g^\perp l}{2}}$  になる。  $\int_0^\infty \frac{\sin x}{x} dx = \frac{\pi}{2}$  で

あるので、ウインドウのフーリエ変換により得られる関数を補空間方向に積分すると1が得られることがわかる。このことは、量子点の中に存

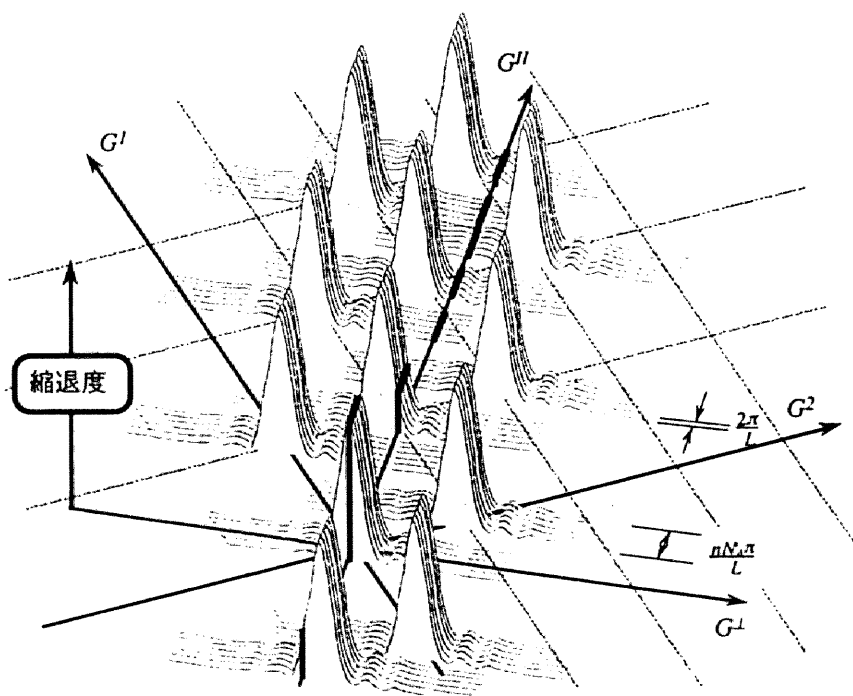


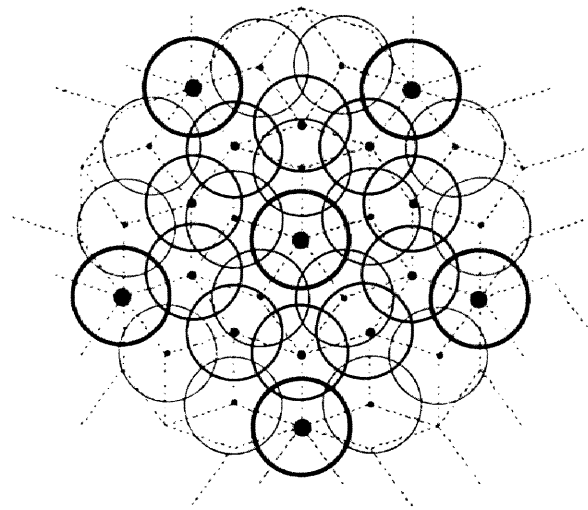
図 6.15 1次元準周期構造により逆格子空間に生まれるフェルミ面。物理空間方向に  $2\pi/L$ 間隔で並んだ量子状態点の縮退度が補空間方向に広がりをもつ。その結果、1次元物理空間に各  $\Gamma$ 点を中心に同じ大きさのフェルミ面が現れる。物理空間上のそれぞれのフェルミ面の縮退度は異なるが、量子状態を表す点密度およびフェルミ波数は同じになる。

在する電子の数が保存されることを保証している。

$\Gamma$  点は 2 次元空間における逆格子点であるが、物理空間上に射影して得られる点もまた物理空間  $G''$  上の  $\Gamma$  点と呼ばれる。1 次元物理空間  $G''$  上では、各逆格子点 ( $\Gamma$  点) を中心に、その強度に比例した縮退度を有する  $2\pi/L$  間隔で並んだ量子状態点から構成される「フェルミ線」が得られる。(図 6.15 参照)

以上の議論は、2 次元および 3 次元でも適用できる。図 6.16 には、2 次元空間準格子における F.S. の様子を模式図にして示す。各  $\Gamma$  点の

(a)



(b)

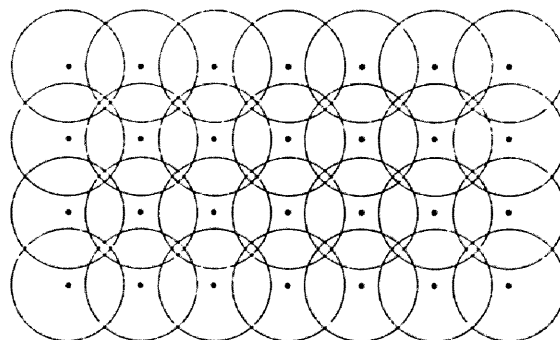


図 6.16 (a) 4 次元から 2 次元空間に射影することにより得られるペンローズ格子の逆格子点とフェルミ円。各  $\Gamma$  点を中心に同じ大きさのフェルミ円が配置している。各フェルミ面の中に存在する一様な密度で分布する量子点の縮退度は一定ではなく、 $\Gamma$  点の強度に比例している。図では縮退度をフェルミ面を現す線の太さとして描いた。(b) は比較のために 2 次元結晶のフェルミ面の様子を示した。

周りに同じ大きさの F.S. が存在するが，その F.S. の各量子点の縮退度は各  $\Gamma$  点の強度に依存している．図 6.16 には縮退度を「フェルミ円」の太さで模式的に示している．

Hafner と Krajici は，Henley と Elser<sup>[21]</sup> による 3 D P T の原子修飾モデルを用いて，Al-Mg-Zn<sup>[12]</sup> 準結晶および Al-Li-Cu<sup>[13]</sup> 準結晶の (5/3-5/3-5/3) 近似結晶を作成し，強束縛近似を用いて  $E-|\bar{k}|$  関係を計算している．5/3-近似結晶は 12380 個の原子からなり約 60 Å の格子定数を有することから，ほぼ準結晶の電子構造を表していると考えられる．図 6.16 に Hafner ら<sup>[12]</sup> により計算された，Al-Mg-Zn 系 5/3-近似結晶の 5 回軸方向の  $E-|\bar{k}|$  関係を示す．結晶に N.F.E. 近似を仮定した場合，逆空間上で各  $\Gamma$  点は放物線的な分散関係の頂点になる．Hafner らにより計算された  $E-|\bar{k}|$  関係は，準周期的に分布した各  $\Gamma$  点を中心にして，結晶の場合と同様に，自由電子的な放物線型の分散関係として表される．このことは，F.S. が各逆格子点を中心に球状になっていることを意味する．物理空間  $G''$  上の各  $\Gamma$  点の強度に差が生じることに比例して，物理空間  $G''$  上のそれぞれの  $\Gamma$  点から広がる放物線的な  $E-|\bar{k}|$  関係にも強度差が生まれる．このことは， $\Gamma$  点の強度に比例した各量子点に対する縮退度の異なるフェルミ球を想像すれば良い．

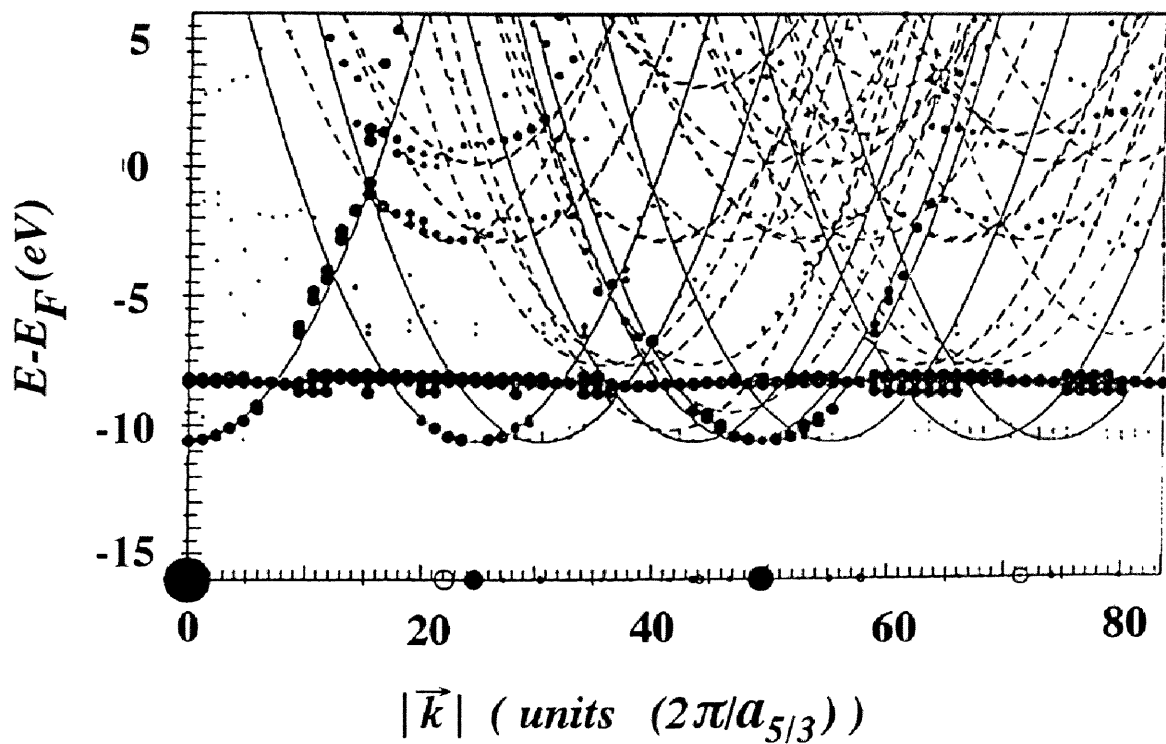


図 6.17 Hafner<sup>[21]</sup>により計算された $\text{Al}_{13}\text{Mg}_{32}\text{Zn}_{36}5/3$ 近似結晶における5回軸方向の $E-k$ 関係。横軸は波数を示し、横軸上の黒い点は射影により得られる $\Gamma$ 点を現す。約-8 eVに現れる直線はZnの3dバンドを現す。それ以外では、各 $\Gamma$ 点を中心に自由電子的な放物線上に多くの状態が存在することが確認される。その量子状態の強さは、グラフ上の黒丸の大きさと表されており、横軸上に現れている $\Gamma$ 点の強度に比例している。

## 6.4.2 準結晶のブリルアンゾーン

フェルミ面に関する記述に続き、高次元超立方格子を用いることにより、高次元空間におけるブリルアンゾーン (B.Z.) が物理空間上にどのように現れるかを考える。

B.Z. は、電子が格子によりブラッグ散乱される条件を表している。図 6.18 (a) に 2 次元正方格子から 1 次元準結晶を作成する様子を示す。電子は、各 2 次元格子点を中心とした長さ  $l$  の A.S. から提供される。電子は、補空間方向に幅  $l$  を持ち物理空間方向に広がる帯の中を物理空間に平行に運動している。(補空間方向には運動量を持たない。) A.S. がなく格子点のみの場合、電子の進路には格子点は最初の 1 つしか存在しないが、図 6.18 (a) の矢印で示した電子の運動する線上には、明らかにいくつもの A.S. が局所周期として存在している。その局所周期を表す 2 次元格子ベクトルは、物理空間にほぼ平行である。その条件は、2 次元正方格子に対する傾き  $\tau$  の近似としてフィボナッチ数を用いて表される。しかもこの周期の連続は、物理空間に平行な線上のいたる所に平均的に存在するため、その周期が半波長になるような電子波は強くブラッグ散乱を受け、局所的な定在波を形成する。図 6.18 には、近似数  $2/1$ -に対応する  $(1, 2)$  面群を示した。同様に、 $(F_{n-1}, F_n)$  面群はブラッグ散乱の条件になる。

逆空間においてこの効果は、B.Z. として記述される。B.Z. の境界面は、2 つの任意の逆格子点の垂直二等分面として定義される。図 6.17 (b) に (a) の条件に対応する B.Z. の境界面を示す。(a) において電子をブラッグ散乱する条件は、2 次元正方格子における格子面 (結晶面) として完全に書き表すことができる。その格子面 (結晶面) は物理空間にほぼ垂直な結晶面であることから、B.Z. を形成する逆格子ベクトルは、物理空間にほぼ平行になる。

前節の議論から、電子の取り得る量子状態は  $\Gamma$  点を中心としたフェルミ波数  $k_F$  の線分「フェルミ線」として表された。物理空間  $G''$  上に現れ

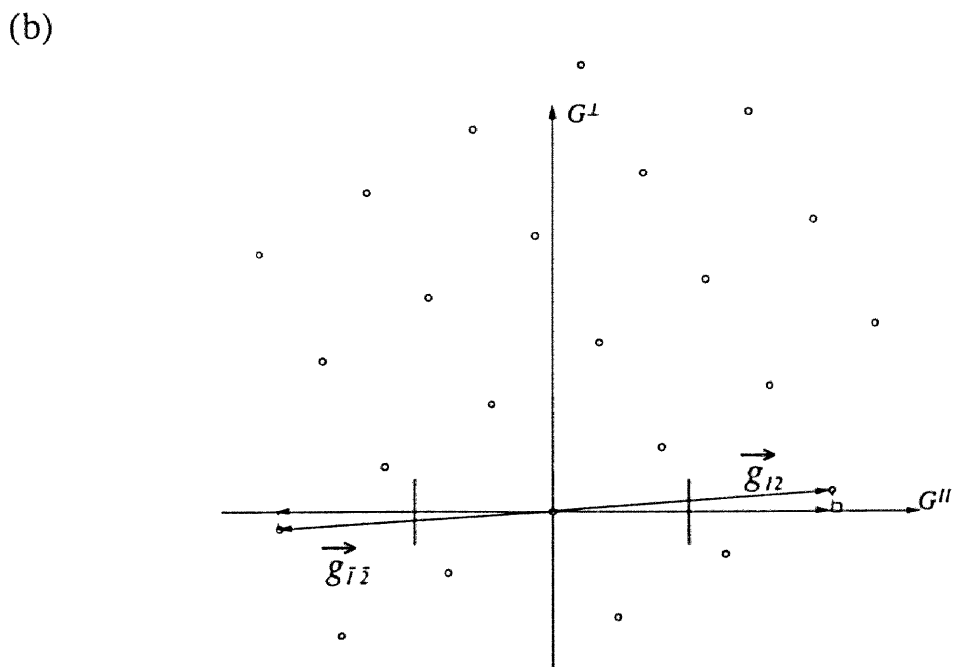
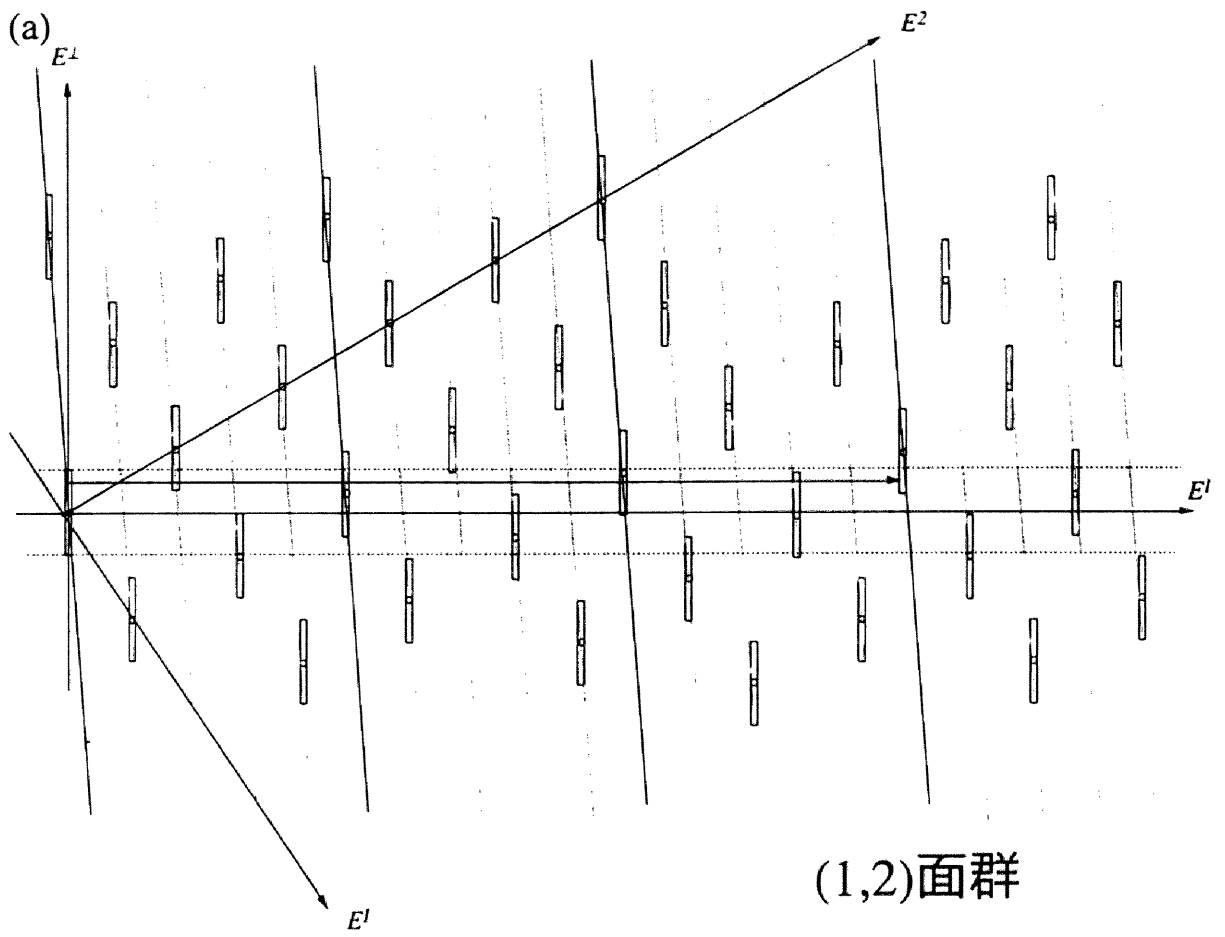


図 6.18 1次元準結晶のブリルアンゾーンを形成する結晶面群と対応する逆格子ベクトル。(a)実空間，(b)逆格子空間を表す。(a)において帯の中の矢印として描かれた電子は，周期的に並ぶA.S.によりブラッグ散乱を受ける。その結果，(b)に示したブリルアンゾーンが形成される。

る B.Z. が「フェルミ線」と重なる場合には、電子は局所周期的な格子ポテンシャルの影響を受けブラッグ散乱を起こす。結晶の場合には、各  $\Gamma$  点を中心に F.S. と B.Z. が拡張ゾーン形式で描かれる。同様のことが準結晶の場合にも当てはまるが、 $\Gamma$  点強度に依存して分布する特徴を有する。したがって、結晶の場合と同様に還元ゾーンで考えることが許されることになり、① N.F.E. 近似が比較的良くなり立つ合金系の場合、強度の強い 1 つの  $\Gamma$  点を中心にした F.S. と B.Z. に注目し、拡張ゾーンを用いれば十分であると判断される。 このように、準結晶の B.Z. の概念は拡張ゾーン形式でのみ議論されることになる [22]。

次に、有効な B.Z. を産み出す逆格子ベクトルに対する条件を考察する。6次元空間から3次元準結晶を記述する場合に議論を戻す。高次元空間において B.Z. の条件を出す為に用いられる高次元逆格子ベクトルは、以上述べてきた議論から考えて、物理空間にほぼ平行である。6次元逆格子空間におけるそれら逆格子ベクトルを  $\bar{g}_{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6}$  と記述すると、物理空間方向、補空間方向の成分は明らかに次式を満たしている。

$$\left| \bar{g}_{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6}^{\parallel} \right| \approx \left| \bar{g}_{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6} \right| \quad (6.1)$$

$$\left| \bar{g}_{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6}^{\perp} \right| \approx 0 \quad (6.2)$$

(6.2) の条件は X 線回折で観測される各回折点のうち、回折強度が極めて大きい回折ピークの条件に他ならない。このことから、② N.F.E. 近似が比較的良くなり立つ合金系では、X 線回折などにより観測される強度の強い回折ピークの波数と自由電子近似によるフェルミ波数を計算することにより、F.S. - B.Z. 相互作用を評価することができる。

アンダーラインで示した 2 点を考慮に入れ、準結晶と近似結晶の各試料に対し、自由電子モデルから計算したフェルミ波数の 2 倍と、フェルミ波数に近い波数ベクトルを有する逆格子ベクトルを X 線回折スペクトルより換算し図 6.19 にプロットした。準結晶では、強度の最も強い回

折線の一つである (222100) から計算される逆格子ベクトルが,  $e/a = 2.15$ においてフェルミ波数と交差することが確認できた. 2章の議論から回折強度が強いことは, (6.2) 式に示した条件を満たしていることに他ならない. しかも, この組成の準結晶は安定相であり, 擬ギャップが最も深くなっている. 図 6.19 に示したフェルミ波数と B.Z. の波数の一致により, フェルミレベルにおける価電子帯構造に擬ギャップを産み出され, 電子系のエネルギーを低下させることにより準結晶構造を安定化させていると解釈できる.

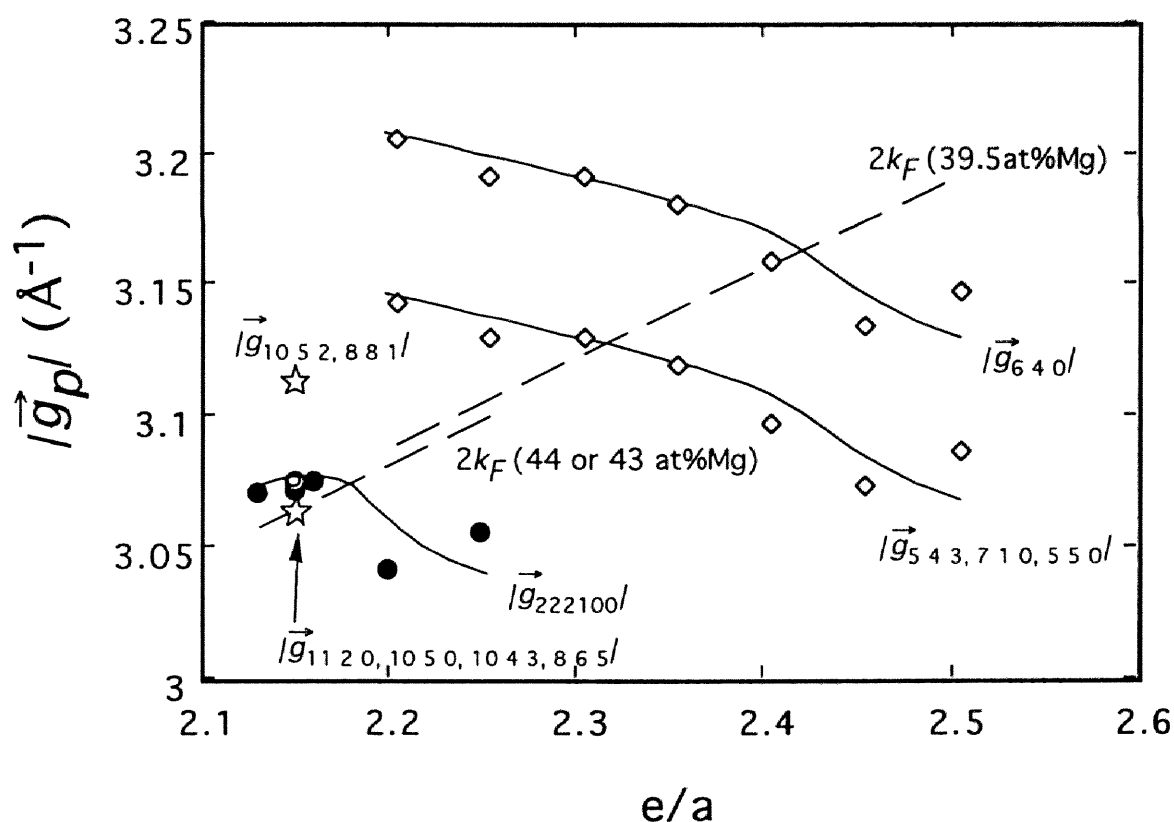


図 6.19 X線回折スペクトルから計算した各逆格子ベクトルとフェルミ波数の価電子濃度依存性. 記号は◎安定準結晶, ●非平衡準結晶, ☆2/1-近似結晶および◇1/1-近似結晶を表す.



### 6.4.3 ブリルアンゾーンの形状

ここまで、準結晶におけるB.Z.に対する形成条件を述べてきた。この節では、準結晶のB.Z.の大きな特徴により、準結晶と近似結晶の電子構造が、互いに異なった様相を呈することについて言及する。準結晶のB.Z.の特徴とは、準結晶の逆格子ベクトルが、正20面体の対称性を反映して、最大で60に達する多重度を有することである。この大きな多重度により、準結晶のB.Z.は極めて球対称的になる。球対称的なB.Z.に起因して、1/1-近似結晶と準結晶におけるF.S.-B.Z.相互作用による状態密度への効果は決定的に異なる。2次元逆空間において、対称性が高い準結晶の場合（10回回転対称）と、それが歪んで対称性が落ちた場合のF.S.とB.Z.の接触の様子を模式的に図6.20に示す。準結晶が近似結晶になる場合、同一波数を有していた逆格子点が、基本ベクトルの変形によりいくつかの波数を持ったグループに分裂する。準結晶と近似結晶のX線回折スペクトルを比較したときに、準結晶の回折線をスプリットさせることにより、近似結晶の回折スペクトルを再現できることに対応している。特に低次の近似結晶である1/1-近似結晶では、逆格子ベクトルの変化は大きく、多重度に起因したB.Z.の対称性は著しく低下する。

具体的に1/1-近似結晶と準結晶について考えてみる。本研究で取り扱ったAl-Mg-Zn準結晶では、(222100)面がフェルミ面と干渉した。この(222100)面は多重度が60であり、ブリルアンゾーンは60面体を形成する。1/1-近似結晶では準結晶の(222100)面を決定する60個の逆格子ベクトルが、24本の(631)ベクトルと、計36本の(543) + (710)ベクトルに変化する。また、準結晶の(311111)ベクトルから派生した、12個の(604)ベクトルと共に、非常に複雑な、かつ数層に別れたB.Z.を形成する。

ホール係数の測定において、準結晶の値に比べて1/1-近似結晶の値が負に大きかった。準結晶と比較すると、1/1-近似結晶に対するB.Z.の

対称性が低い。したがって、1/1-近似結晶の場合、F.S.の様々な部分にホールのF.S.が生じている可能性が高い。したがって、1/1-近似結晶のフェルミ面を計算で求めることは非常に興味深い。

近似結晶と準結晶におけるF.S.-B.Z.相互作用は、以上述べたB.Z.の対称性の違いにより、2つの効果となって現れる。まず第1に、準結晶がフェルミ面と相互作用を起こす波数領域は、近似結晶のそれと比較すると狭くなる。第2に、準結晶の場合、一度に多数の面と相互作用を起こすことから、F.S.-B.Z.の相互作用が電子状態密度に及ぼす効果は近似結晶より強くなる。この二つの効果を考慮すると、F.S.-B.Z.の相互作用により、フェルミレベル近傍に形成される擬ギャップは、準結晶の場合には深く狭く、近似結晶の場合には浅く広くなる。このように考えると、XPSにより観測された価電子帯スペクトルの $e/a$ 依存性を良く説明している。準結晶と1/1-近似結晶のX線回折スペクトルを比較することによってもこのことが確認できる。また、2/1-近似結晶が安定化する電子濃度が、準結晶と同じであることは、準結晶と2/1-近似結晶のX線回折スペクトルが非常によく似ていることからB.Z.も似ていることに起因していると考えられる。電子物性が良く似ていることも、電子構造および原子構造が極めて類似したからであると理解できる。

#### 6.4.4 準結晶と近似結晶の相安定性

準結晶と近似結晶において、前節までに述べたF.S.-B.Z.相互作用こそ、XPS, SXPS, 電子比熱係数およびホール係数の $e/a$ 依存性で指摘された電子構造（擬ギャップ）を産み出した原因であると考えられる。擬ギャップの形成は図6.6に示したような高結合エネルギー側に状態密度のこぶを生むはずであるが、電子状態密度のこぶは観測されなかった。しかし、仮に観測された擬ギャップの起源がF.S.-B.Z.相互作用であるならば、擬ギャップの大きさに比例して状態密度の膨らみが生じるはずであり、このこぶ構造により電子系のエネルギーを稼げざるは

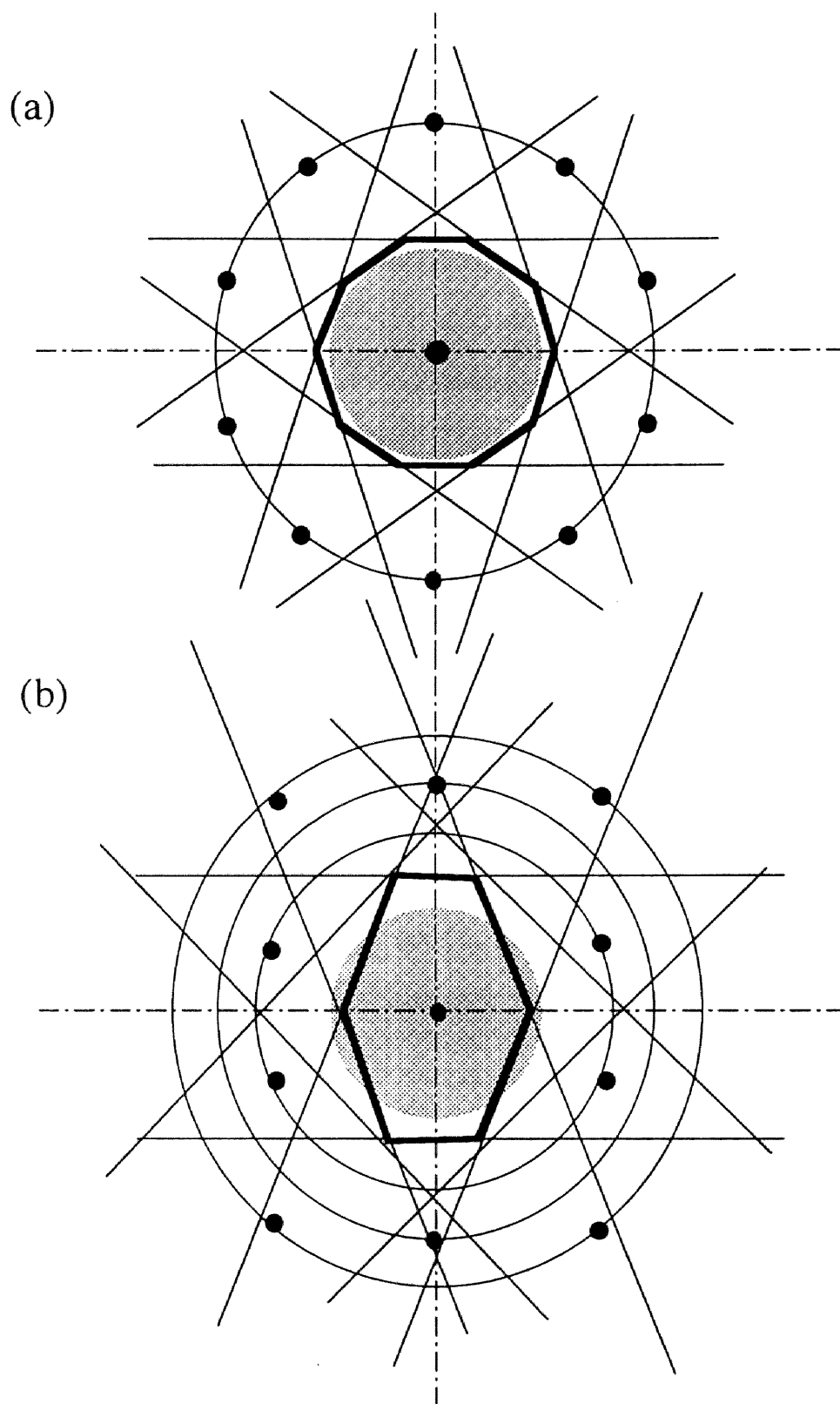


図 6.20 (a)準結晶と(b)近似結晶のB.Z.の模式図.

ずである。今後、より精度の高いXPSの実験や計算によりこの点を明らかにしていく必要がある。

準結晶の擬ギャップは明らかに深く狭く、1/1-近似結晶の擬ギャップは広く浅い。このことから、準結晶と1/1-近似結晶の相安定性に対して以下に示す説明がなされる。準結晶は電子系のエネルギーをより多く稼ぐことはできるが、その電子濃度に対する適応範囲はかなり狭い。一方、1/1-近似結晶では、より広い電子濃度の領域で電子系のエネルギーの低下による安定化機構が働く。準結晶の安定相の形成領域が極めて限られた電子濃度で実現する事実と、1/1-近似結晶が広い電子濃度で安定相として存在する事実は、B.Z.の対称性に起因した電子構造の形状の違いに大きく依存した結果であると考察する。

準結晶と近似結晶に関する安定性の議論は、電子構造による議論だけでは十分でない。第5章では準結晶と近似結晶の相安定性には、Mg濃度が重要であることを指摘した。何度も主張してきたように1/1-近似結晶は、39.5at.%Mgで表現されるBergman-Line上に生成している。特に、 $e/a = 2.505$ である組成では、電子系のエネルギーを稼いでいる証明になるはずの擬ギャップが、価電子帯スペクトル上に全く現れていない。このことは、この組成の1/1-近似結晶では電子系のエネルギーは、相安定性に大きな寄与をしていないことを示唆している。一方、MgのAl+Znに対する濃度の比は依然として一定であり、このことが1/1-近似結晶の相安定性に大きな影響力を及ぼしていると考えられる。

Al-Mg-Zn合金系には、この1/1-近似結晶の他に、1/0-近似結晶である $Mg_2Zn_{11}$  (15.4at.%Mg)と、第5章でその存在を発見した2/1-近似結晶 (43at.%Mg)がある。1/0-近似結晶、1/1-近似結晶、2/1-近似結晶さらに準結晶 (44at.%Mg)になるに従い、Mg濃度が次第に多くなっていることに気がつく。図6.2.1に各近似結晶のMg濃度を、格子定数の逆数に対する関数として示す。おそらく、近似結晶の近似度が上昇し、構造がより準結晶に近づくために、Mg濃度が増加しなければならないの機構が存在すると考察される。

3 D P Tモデルでは、近似結晶の構造はP RあるいはO Rのフリップで作成でき、それらの数の比は準結晶とそれほど変化しないはずである。このことは、図 6.2 1 に示した実験事実と矛盾する理論であるかのように思われる。しかし、HenleyとElser<sup>[21]</sup>により報告された3 D P T原子修飾モデルでは、3つのO Rと1つのP Rが組み合わさることによりできるR Dは密度が極端に低くなるので、より体積充填率が高いR Dに入れ替える操作を行う。この操作が3 D P TにおいてMg濃度を変化させる要因となる。HenleyとElserは、図 6.2 1 に示したMg濃度の変化を有る意味で予言していたことになると言える。

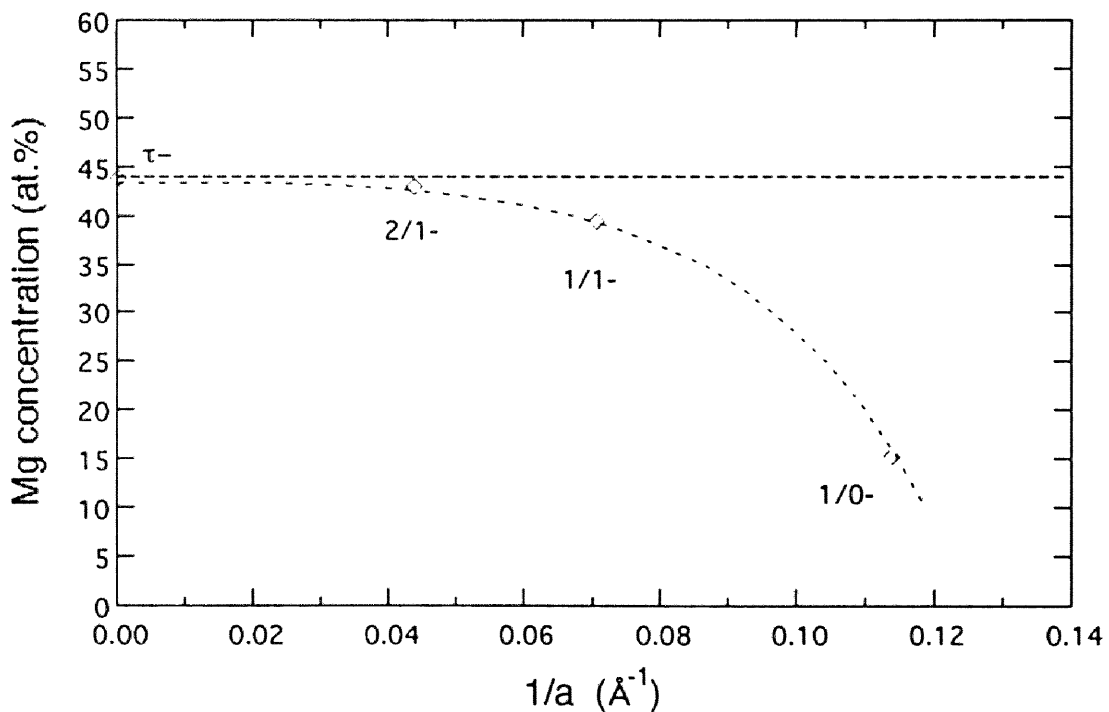


図 6.2 1 Al-Mg-Zn合金系における熱力学的に安定な準結晶と種々の近似結晶のMg濃度の格子定数依存性。

## 6.5 結言

本章で行った研究により明らかになった結果を、箇条書きにして以下にまとめる。

- ① Al-Mg-Zn合金系では、1/1-近似結晶，2/1-近似結晶および準結晶相で，フェルミレベル近傍に擬ギャップが形成されていることを明らかにした。
- ② フェルミレベル上に現れた擬ギャップは，フェルミ面とブリルアンゾーンの相互作用により説明できた。
- ③ 1/1-近似結晶と準結晶のギャップの形態は，それぞれのブリルアンゾーンの形態に依存する．対称性が高いブリルアンゾーンを有する準結晶のギャップは深く狭く，対称性が低い1/1-近似結晶のB.Z.は浅く広いギャップを産み出す。
- ④ 準結晶と近似結晶は，フェルミ面とブリルアンゾーンとの相互作用より擬ギャップを有する価電子帯構造を持つ．それにより電子系のエネルギーの低下させ，安定性を向上させるHume-Rothery相と結論した。
- ⑤ 準結晶と近似結晶の安定性には，電子系のエネルギーが低下することのみではなく，体積充填率に関連したMg濃度が極めて強く影響する．その結果，1/0-近似結晶，1/1-近似結晶，2/1-近似結晶さらに準結晶になるに従い，徐々にMg濃度が増大することがわかった。
- ⑥ 1/1-近似結晶と準結晶の電子構造と電子輸送現象は明らかに異なることを見いだした．しかし，2/1-近似結晶では，その電子構造は，準結晶とほとんど区別がつかない．その結果，2/1-近似結晶は準結晶安定組成の近傍に同じ  $e/a$  の条件で安定相として存在する．また，電子輸送現象も，2/1-近似結晶相と準結晶相とでは，ほとんど区別がつかない．このことから，Al-Mg-Zn合金系において伝導電子が感じる格子周期は， $23 \text{ \AA}$  以下であると判断した。

## 参考文献

- [1] U.Mizutani, Y.Yamada, T.Takeuchi, K.Hashimoto, E.Belin, A.Sadoc, T.Yamauchi and T.Matsuda : J. Phys. Condensed Matter, 6 (1994) 7335.
- [2] G.W.Zhang, Z.M.Stadnik, A.P.Tsai and A.Inoue : Phys.Rev.B, 50 (1994) 66963.
- [3] Z.M.Stadnik, G.W.Zhang, A.P.Tsai and A.Inoue : Phys.Rev.B, 51 (1995) 4023.
- [4] E.Belin and Z.Dankhkazi : J. Non-Cryst. Sol., 153&154 (1993) 298.
- [5] P.A.Bruhwieler, J.L.Biggs, Y.Shen, K.M.Wong, S.E.Schnatterry and S.J.Poon : Phys. Rev. B, 15 (1988) 6538.
- [6] E.Belin, Y.Miyoshi, Y.Yamada, T.Ishikawa, T.Matsuda and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng., A181/A182 (1994) 730.
- [7] T.Matsuda, I.Ohara, H.Sato, S.Ohashi and U.Mizutani : J. Phys. Condensed Matter, 1 (1989) 4087.
- [8] U.Mizutani : Mat.Sci.Eng., B19 (1993) 82.
- [9] T.Fujiwara, Phys. Rev. B, 40 (1989) 942.
- [10] T.Fujiwara and T.Yokokawa : Phys. Rev. Lett., 66 (1991) 333.
- [11] K.Edagawa, K.Suzuki, M.Ichikawa, Stakeuchi, A.Kamiya and U.Mizutani : Phil. Mag. Lett., 64 (1991) 95.
- [12] J.Hafner and M.Krajci : Phys.Rev.B, 47 (1993) 11795.
- [13] M.Windisch, M.Krajci and J.Hafner : J. Phys. Condensed Matter, 6 (1994) 6995.
- [14] T.Takeuchi and U.Mizutani : Phys.Rev. B., 52 (1995) 9300.
- [15] J.B.Clark : Trans. ASM, 53 (1961) 295.
- [16] U.Mizutani, K.Chatani, T.Takeuchi, Y.Yamada and N.Tanaka : Proc. of ICQ5, (1995), Avignon, France.
- [17] T.B.Massalsky and U.Mizutani : Prog. Mater.Sci. 22 (1978) 151.
- [18] T.Takeuchi, Y.Yamada, U.Mizutani, Y. Honda, K.Edagawa and S.Takeuchi : Proc. of ICQ5, (1995), Avignon, France.

- [19] S.Yamaguchi, T.Takeuchi, Y. Yamada, U.MIzutani, T.Nakashima and T.Matsuda: Proc. of ICQ5, (1995), Avignon, France.
- [20] 水谷字一郎 : (1995), 金属電子論, 内田老鶴圃.
- [21] C.L.Henley and V.Elser : Phil. Mag. B. 53 (1986) L59.
- [22] K.Niizeki and T.Akamatsu : 2 (1990) 2759.





## 第 7 章

### R T型準結晶の電子構造

## 第 7 章 R T 型準結晶の電子構造

### 7.1 緒言

第 5 章では、Al-Mg-X (X=Zn, Cu, Ag, Pd) 合金系における R T 型準結晶の生成領域と相安定性を調べた。また、第 6 章ではそれらの合金系の中で、Al-Mg-Zn 合金系の準結晶と近似結晶の電子構造を調べた。その結果、準結晶の安定化機構は、フェルミ面 (F.S.) - ブリルアンゾーン (B.Z.) の相互作用で電子構造が変化し、伝導電子系の運動エネルギーが減少することにより、相が安定化すると考える説明がよく当てはまることを示した。このような Hume-Rothery 則は、単純金属や貴金属原子からなる合金系で N.F.E. 近似を用いて議論された。R T 型準結晶の特徴は、構成元素が単純金属や貴金属原子であるので、Hume-Rothery 則による説明が可能である。Mizutani ら<sup>[1]</sup>により報告されてきた様々な R T 型準結晶に対する比熱および比抵抗の測定結果もまた、Hume-Rothery 則が R T 型準結晶安定化機構であることを示唆している。

しかし、R T 型準結晶の中にも N.F.E. 近似からの外れが比較的大きい場合が存在する。遷移金属である Pd を含有する Al-Mg-Pd 準結晶や、Al-Mg-Zn 準結晶の約 5 倍の比抵抗が報告されている Al-Li-Cu 準結晶<sup>[2]</sup>がその例として挙げられる。

Koshikawa ら<sup>[3]</sup>により発見された Al-Mg-Pd 準結晶は、熱力学的に安定な R T 型準結晶である。Al-Mg-Pd 合金系の特徴は、R T 型準結晶のみならず、同一合金系内に M I 型準結晶までも生成することである。同一合金系内で、R T 型と M I 型準結晶が生成するのは、これまで報告された合金系のなかでこの合金系のみである。したがって、R T 型と M I 型準結晶の比較をする目的には最適の合金系であると判断される。実際、Al-Mg-Pd 準結晶の電子構造および電子輸送現象に関する研究が

Mizutaniら<sup>[4]~[7]</sup>により行われてきた。彼らの報告によると、R T型準結晶とM I型準結晶の最も大きな差は、単純金属のAlおよびMgと遷移金属のPd間の結合状態に現れる。具体的には、R T型と比較するとM I型の方が共有結合性が強く現れ、M I型準結晶の電子構造には、Al-PdおよびMg-Pdの原子対間に顕著な結合準位が観測されている。またM I型の方がR T型より電子比熱係数の値は10~20%程度小さい。さらに、M I型準結晶の比抵抗はR T型準結晶の比抵抗の約4倍の値を呈する。電子比熱係数の差以上に比抵抗の差が大きい事実は、Al-PdおよびMg-Pd間の高い共有結合性に起因するものと報告されている<sup>[5]</sup>。

本研究で取り扱ったAl-Mg-Pd合金系R T型準結晶においても、弱いながらAl-PdおよびMg-Pd間には結合準位が確認されている<sup>[4]</sup>。しかも、Al-Mg-Pd合金系R T型準結晶の比抵抗は約220 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、Al-Mg-Zn準結晶の比抵抗値（約150 $\mu\Omega\text{cm}$ ）と比較すると、50%程度高くなっている。この違いはAl-PdおよびMg-Pdの共有結合性に起因すると考えられるが、それを確かめるためにはこの合金系の電子構造を詳しく知る必要がある。そこで、本章における第1の研究目的として、Al-Mg-Pd合金系R T型準結晶におけるPdの効果を調べることにした。

AlとMgを基本元素とするAl-Mg-Zn, Al-Mg-Cu, Al-Mg-AgおよびAl-Mg-Pd準結晶は、いずれも(1/1-1/1-1/1)近似結晶すなわちF K相を有していた。F K相の構造は、大きな原子半径を有するMgと残りの小さな原子が、数層からなる正20面体的クラスターを形成し、それがb.c.c.の各格子点に配置した構造であった(第3章参照)。一方、Mgを含まないAl-Li-Cu系R T型準結晶に対する(1/1-1/1-1/1)近似結晶の構造は、わずかながら、F K相とは異なっている<sup>[8]</sup>。Al-Li-Cu系の(1/1-1/1-1/1)近似結晶はR相と呼ばれている。大きな構成元素としてLi(1.55 Å)を、小さな構成元素としてAlおよびCu(それぞれ1.43 Å, 1.28 Å)を有している。空間群はF K相と同じであるが、構造の違いは、菱型30面体クラスターの外側に配置するサッカーボールクラスターに現れる(図3.8)。F K相ではサッカーボールクラスター上にMg 12

個からなるサイトが存在するが、R相ではそのサイトが小さいAlに置き代わる。その結果(1/1-1/1-1/1)近似結晶の組成は異なる。大きい原子の濃度で比較すると、FK相が39.5at.%Mgであったのに対し、R相は32.1at.%Liになる。FK相とR相では、生成領域に対する平均価電子濃度( $e/a$ )も異なる。FK相の安定相が存在する電子濃度が2.20~2.50であるのに対し、R相の形成領域は極めて狭く、 $Al_{56.6}Li_{32.1}Cu_{11.3}$ ( $e/a=2.566$ )としてのみ表現される。1/1-近似結晶に特徴的な大小2種類の構成元素比を準結晶にも当てはめると、Al-Li-Cu準結晶のLi濃度(30~35at.%)は、他のRT型準結晶のMg濃度(44at.%)と比較するとかなり低くなっている。以上のことから、RT準結晶という枠組みの中で、Al-Li-Cu準結晶は特殊であると言える。そこで、本章の第2の目的は、Alを含有する安定な準結晶合金の電子状態を調べることにより、Al-Li-Cu合金系の特徴を考察することである。

Al-Li-Cu準結晶の安定相の組成は、一般的に $Al_{60}Li_{30}Cu_{10}$ で与えられ、Alが60at%程度含まれる。熱力学的に安定でかつAlを含有するRT型準結晶としては、第5章および第6章で登場した $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$ と、第5章で説明した $Al_{34.0}Mg_{47.5}Cu_{12.95}Ag_{5.55}$ と本節で説明した $Al_{42}Mg_{44}Pd_{14}$ が挙げられる。それぞれのAl濃度は、15at.%, 34at.%および44at.%であり、Al-Li-Cu準結晶を含めると、合金系によりそれぞれ特徴的に異なる。それらの中で、Al-Li-Cu準結晶は、Al濃度が最も高いにも関わらず、比抵抗の値がRT型準結晶としては最大の $870\mu\Omega\text{cm}$ であることが報告されている<sup>[9]</sup>。このように大きな比抵抗を有する原因を知るためには、Alの電子状態を知ることが非常に役に立つと考えられる。また、Al濃度が高く、比抵抗値が高いことはMI型準結晶の特徴であり、Al-Li-Cu準結晶の特徴を考察することにより、RT型準結晶のみならずMI型準結晶に関する情報が得られると考える。

本章は、本論文中において第5章および第6章に対し補足的な研究と位置付けられる。

## 7.2 実験方法

試料の母合金は、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、高周波溶解炉においてBNるつぼを用いて作製した。出発原料はAl（純度99.99%）、Mg（99.9%）、Zn（99.99%）、Cu（99.99%）、Ag（99.99%）およびPd（99.99%）とAlLi（住友軽金属製：Al18.5wt.%Li）母合金を用いた。液体急冷法により、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、52m/sec.の周速度で回転する銅の円盤上に溶融した液体を吹き付けることによりリボン状試料を得た。急冷直後の試料や、熱処理を行った試料について、X線回折法により相の同定を行った。

作製した試料の組成は、Al-Mg-Pd準結晶に対して $Al_xMg_{44}Pd_{56-x}$ （ $x=42, 43, 44$ および $45$ ）であり、他の準結晶はそれぞれ、 $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$ 、 $Al_{57}Li_{33}Cu_{10}$ および $Al_{35}Mg_{44}Cu_7Ag_{14}$ である。液体急冷直後の試料は、すべて準結晶相であることを確認した。 $Al_{35}Mg_{44}Cu_7Ag_{14}$ は液体急冷直後は準結晶単相であった。DSCによる熱分析の結果、第5章で作製した安定相と組成を変えたために、残念ながら安定な準結晶相ではないことが判明した。この準結晶を用いて行う実験の目的は、各準結晶におけるAlの効果を調べることであるので、そのままこの組成 $Al_{35}Mg_{44}Cu_7Ag_{14}$ の準結晶を熱処理を行わずに用いて比較することにした。作製した各試料に対し、単色化したAl-K $_{\alpha}$ 線を励起源としてXPS価電子帯スペクトルを測定した。また、EPMAを用いて加速電圧10kVでAl-K $_{\beta}$ 線に関するSXSスペクトルを測定した。

### 7.3 実験結果および考察

#### 7.3.1 Al-Mg-Pd合金系におけるPdの効果

図7.1に $Al_xMg_{44}Pd_{56-x}$  ( $x=42, 43, 44$ および $45$ )における急冷直後の試料に対するX線回折スペクトルを示す。全ての組成で準結晶がほぼ単相で得られた。今回、測定を行い議論するのは、析出物に敏感な電子輸送現象でなく、試料全体の平均的な情報を得る電子構造であるので、わずかに残っている結晶相の影響は無視した。

図7.2に、熱処理を施さない $Al_xMg_{44}Pd_{56-x}$  ( $x=42, 43, 44$ および $45$ )準結晶に対して測定した比抵抗の測定結果を $e/a$ の関数として示す。また、その数値は表7.1に示す。図7.2には比較のために、他のRT型準結晶に関する比抵抗の測定値と、各合金系に於て報告されている電子比熱係数 $|11(5)110|$ をプロットした。 $Al_xMg_{44}Pd_{56-x}$ 準結晶の急冷試料では、 $x=42$ でC14-Laves相が、 $x=43, 44$ では未知相がわずかに含まれるていたが、それらの比抵抗の値は、熱処理を施したAl-Mg-Zn準結晶の比抵抗値よりも高くなっていることを確認した。また、電子比熱係数は、Al-Mg-Pd合金系の値がAl-Mg-Zn準結晶の値より約10～

表7.1 比抵抗測定値

sample	$\rho_{300K}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
$Al_{35}Mg_{44}Cu_7Ag_{14}$	$159 \pm 15$
$Al_{45}Mg_{44}Pd_{11}$	$103 \pm 9$
$Al_{44}Mg_{44}Pd_{12}$	$143 \pm 13$
$Al_{43}Mg_{44}Pd_{13}$	$148 \pm 8$
$Al_{42}Mg_{44}Pd_{12}$	$176 \pm 10$

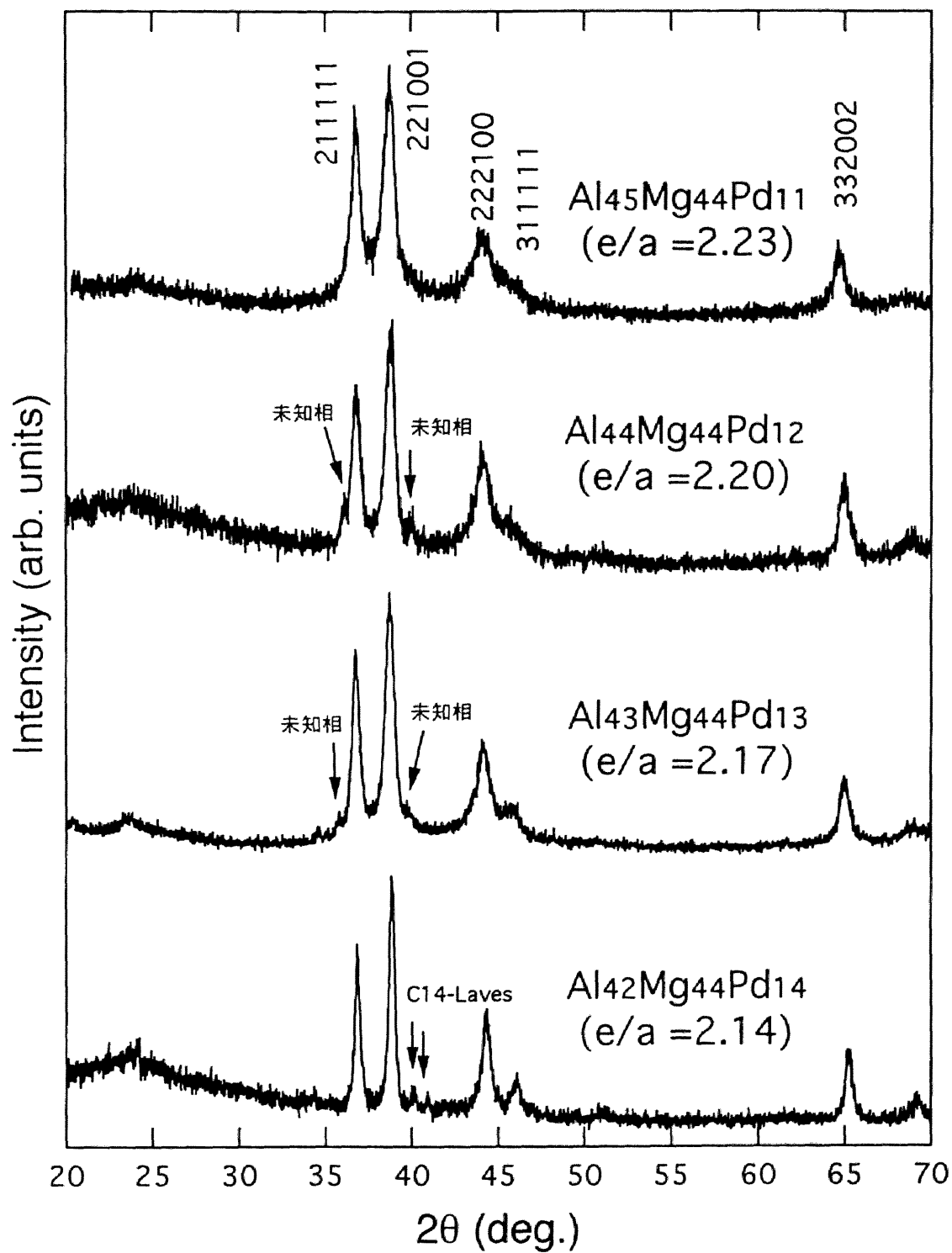


図 7.1 Al-Mg-Pd 準結晶の X 線回折スペクトル.



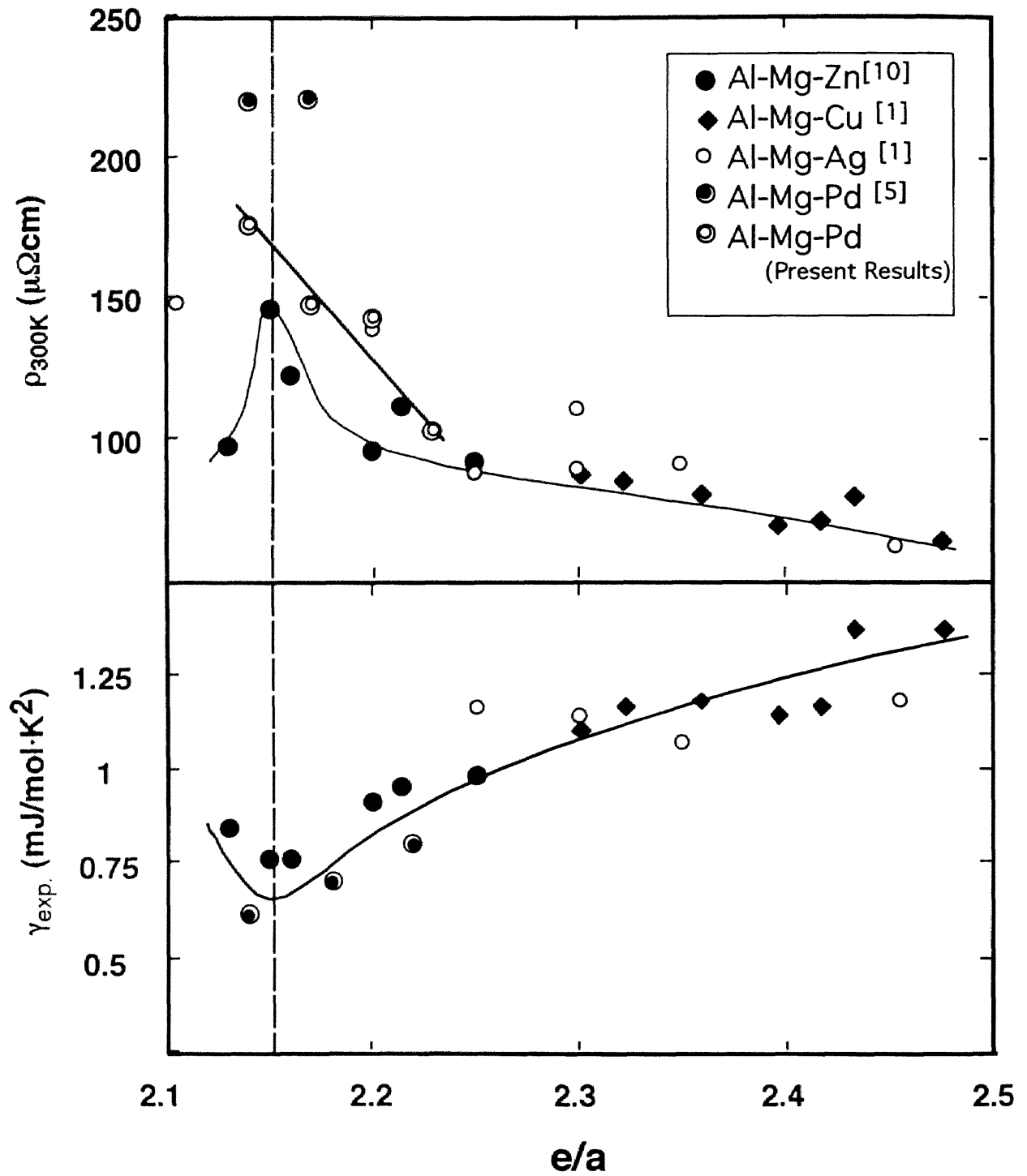


図 7.2 各種合金系における R T 型準結晶に対する比抵抗および電子比熱係数の  $e/a$  依存性.

20%程度小さい。Al-Mg-Pd準結晶の電子比熱係数をAl-Mg-Zn準結晶と比較することにより予想される比抵抗（10～20%増）は、Al-Mg-Pd準結晶において観測される比抵抗（約50%増）より明らかに小さい。これは、Al-Mg-Pd準結晶の電子輸送現象の議論をする場合、フェルミレベル $E_F$ における電子状態密度 $D(E_F)$ の大小だけでは十分な議論ができないことを示している。そこで、Al-Mg-Pd合金系RT型準結晶について価電子帯構造の測定を行った。

図7.3には、Al-Mg-Pd準結晶に対するXPS価電子帯スペクトルを示す。11at.%Pdの試料では、Pdの4dバンドと考えられる状態が、結合エネルギー約5.5eVに位置し、内殻準位のようなエネルギー幅の狭いバンドを形成している。Pd単体のXPSを測定した場合、Pdの最外殻電子は4d<sup>10</sup>であるので、4dバンドが $E_F$ にまでかかっている。また、この組成のXPS価電子帯スペクトルにおけるPd4dバンドは、明らかに高結合エネルギー側に移動している。この原因として、Pdの5s、5p軌道にAlやMgから電子が流れ込んでいることが考えられる。

Pd濃度が増加し、安定組成（Al<sub>42</sub>Mg<sub>44</sub>Pd<sub>14</sub>）に近づくと、Pd4dバンドは次第に低結合エネルギー側に移動する。Pd濃度が増加するにつれ、Pd4dバンドの幅は次第に増大していく。この幅の増大は、以下に示すSXPSの測定で、AlやMgの3p電子とPd4d電子が混成することにより、結合準位や反結合準位が形成することに対応していると考えられる。

Al-Mg-Pd準結晶の価電子帯の中で最も興味深いのは $E_F$ 近傍の電子状態である。Hashimotoら<sup>[5]</sup>の報告によると、Al-Mg-Pd準結晶の電子比熱係数は0.62～0.71mJ/mol·K<sup>2</sup>であり、Al-Mg-Zn準結晶の0.79mJ/mol·K<sup>2</sup>とほぼ同程度かやや小さい。にもかかわらず比抵抗は、緒言にも述べたように、Al-Mg-Zn準結晶の1.5倍程度にもなる。この原因を調べるためには、Al-Mg-Zn準結晶で行ったような $E_F$ 近傍の電子状態に関する詳しい解析が必要である。

図7.4に結合エネルギーが3.0eVまでの各試料のXPSスペクトルを

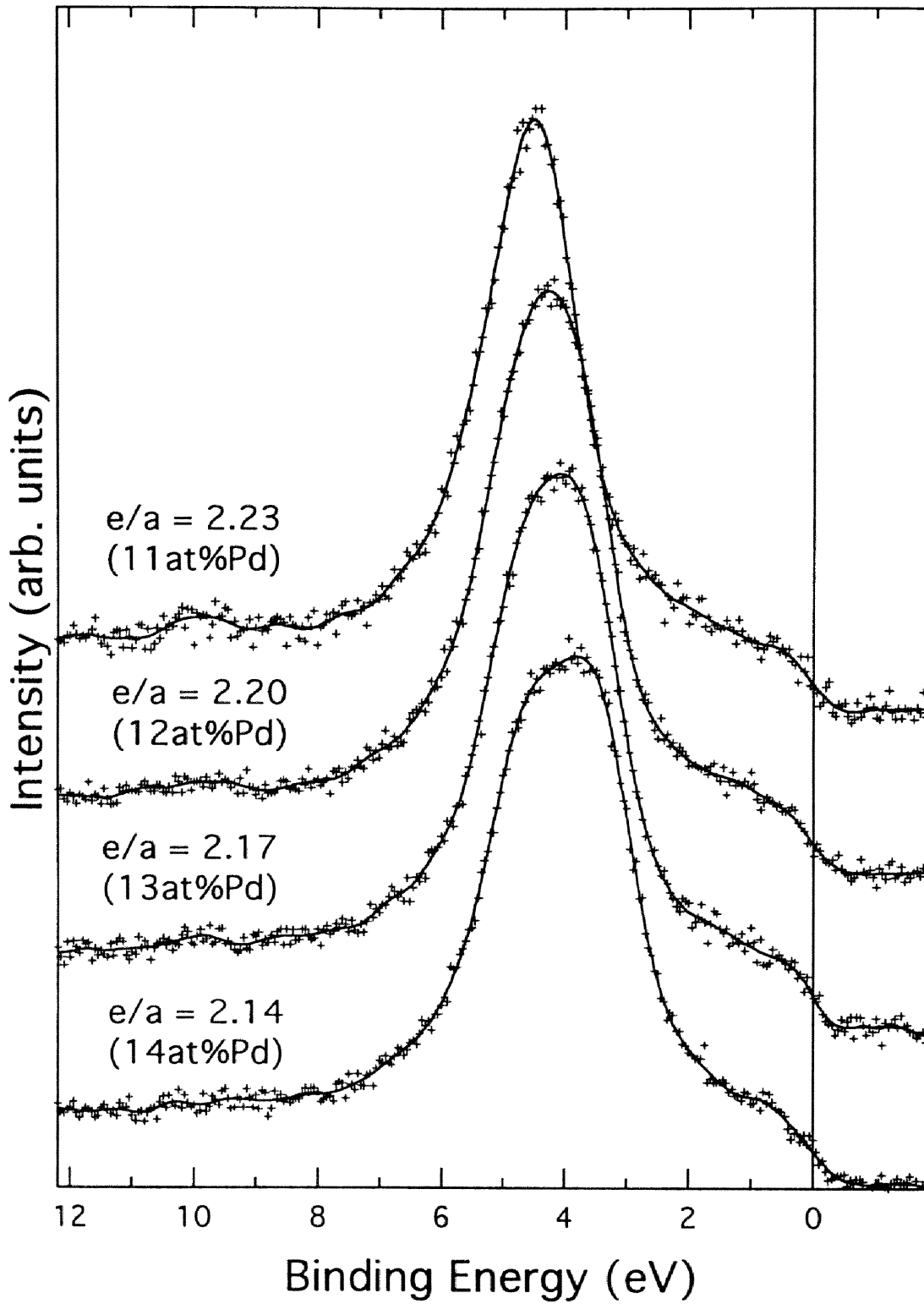


図 7.3 Al-Mg-Pd RT 型準結晶の XPS スペクトル。  $e/a = 2.14$  の試料は熱的に安定相である。

示す. 比較のためにAl-Mg-Pd系M I型準結晶 $\text{Al}_{52}\text{Mg}_{18}\text{Pd}_{30}$ のX P Sスペクトルを同図上に示す. M I型準結晶の特徴であるAl-Pd間の反結合準位が,  $0.8\text{eV}$ を中心に $0.3\sim 1.5\text{eV}$ に存在していることがわかる[6]. R T型準結晶のスペクトルは, 全ての組成において, Pd 4 d-バンドが存在する準位から $E_F$ まで, ほぼ単調に電子状態密度が減少している. M I型準結晶の特徴である $E_F$ 直下のAl-Pdの反結合準位に対応する膨らみは, R T型準結晶のスペクトルには存在していなかった. しかし,  $E_F$ 近傍にPd 4 d-電子が全くないわけではなく, 図より明らかにPd 4 d-バンドの裾が $E_F$ にかかってきている. そのため,  $E_F$ における電子状態密度に, Al-Mg-Zn合金系で観察されたような, 擬ギャップに対応するはっきりとした状態密度の窪みを観測することはできなかった. しかし,  $e/a = 2.14$ の安定組成におけるフェルミカットオフには極くわずかではあるが傾きの変化が観測された. この傾きの変化は擬ギャップに起因するのかもしれない.

図 7.5 に各試料に対して測定した $\text{AlK}_{\beta}$  S X S スペクトルを示す. 比較のため, 各スペクトルにはPure-Alの $\text{AlK}_{\beta}$ スペクトルを上書きして示す. S X Sの特徴は, 特定の原子に関連した特定の電子状態に対する部分状態密度を観測できることにある. 部分状態密度に依存するS X Sスペクトルには, 原子間の結合の様子(結合および反結合準位)が顕著に観測されるという特徴がある.  $e/a = 2.23$ の試料に対するスペクトルには, 結合エネルギーが $4.5\text{eV}$ 付近にわずかなこぶ構造が観測される. しかし, 全体的には, Pure-Alのスペクトルとほぼおなじ形状をしている. 特に,  $E_F \sim 1.0\text{eV}$ までの範囲では, Pure-Alスペクトルに全く重なっている. ところが, 組成を変化させ $e/a$ を減少させると,  $4\sim 6\text{eV}$ 付近のAl-Pdの結合準位に対応するこぶ構造が顕著に観察されるようになる. 同時に, Pure-Alと全く重なっていた $E_F \sim 1.0\text{eV}$ までのスペクトルに変化が生じ, そのエネルギー範囲における状態が減少していることが確認できる. この状態の減少は $E_F$ 近傍に擬ギャップが形成したことに起因すると考えられる.

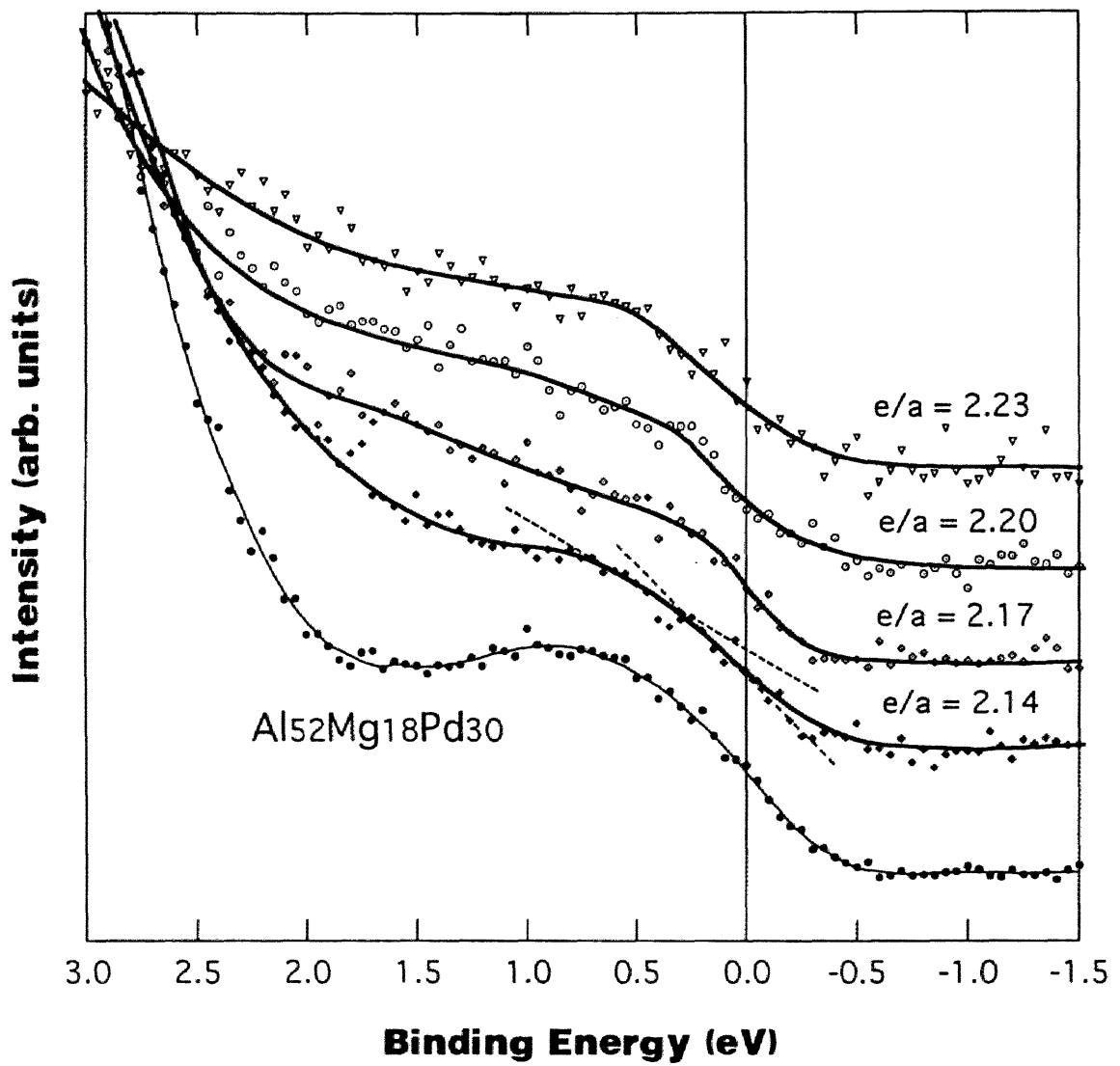


図 7.4 Al-Mg-Pd R T 型準結晶の  $E_F$  近傍における XPS スペクトル。比較のために Al-Mg-Pd M I 型準結晶のスペクトルも示す。

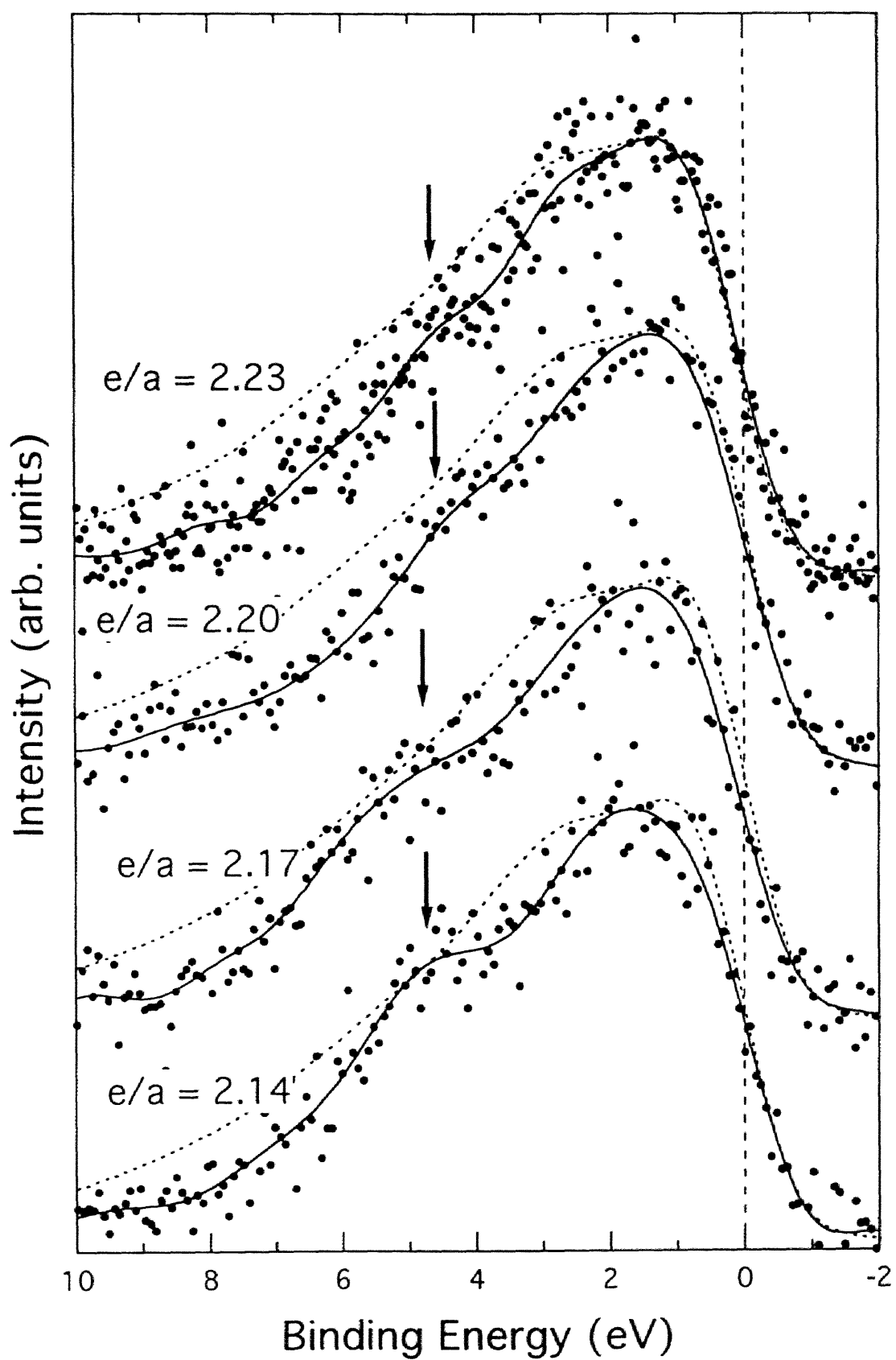


図 7.5 Al-Mg-Pd RT 型準結晶の AlK $\beta$  スペクトル。波線は Pure Al の K $\beta$  スペクトルを表す。

以上の結果から、Al-Mg-Pd R T型準結晶の特徴をAl-Mg-Zn準結晶と比較し考察する。Al-Mg-Zn準結晶と同程度の電子比熱係数の値は、Al-Mg-Pd準結晶の $E_F$ 近傍に擬ギャップが存在することを示唆している。Al-Mg-Pd準結晶のAlK $\beta$  S X S スペクトルの $E_F$ 近傍には、擬ギャップと考えられる状態の減少が確認される。また、S X S スペクトルにおいて観測された状態密度の減少には $e/a$ 依存性が認められ、状態密度の減少は準結晶相の安定組成で最も大きくなっていた。 $E_F$ における擬ギャップは、X P S スペクトルではPd4dバンドの存在に邪魔をされ観測することができなかったが、Pd4dバンドが $E_F$ にまで分布していることを確認した。X P S および S X S スペクトルを総合的に判断すると、Pd4dバンドの広がりやAlやMgのs,p-電子との結合に起因すると考えられる。Pd4d電子と結合したs,p-電子の有効質量は大きくなることが予想される。Al-Mg-Zn準結晶と比較した場合、Al-Mg-Pd R T型準結晶の比抵抗が50%程度高いことは、同程度の擬ギャップの形成に加え、 $E_F$ 近傍で伝導に主に寄与するs,p-電子の有効質量が大きくなったことが原因であると考察される。

### 7.3.2 R T型準結晶の $AIK_{\beta}$ スペクトル

図7.6に $Al_{57}Li_{33}Cu_{10}$ ,  $Al_{42}Mg_{44}Pd_{14}$ ,  $Al_{35}Mg_{44}Cu_7Ag_{14}$ , および $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$ のX線回折スペクトルを示す. それぞれの電子濃度は第5章および第6章の議論に基づき,  $e/a = 2.14 \sim 2.15$ であり, Al濃度は57~15at%まで様々に分布している. 各準結晶の安定性は極めて高く, 準結晶性も良いことがわかる.

各準結晶に対して $AIK_{\beta}$ スペクトルを測定した. その結果を図7.7に示す. 比較のために, 各スペクトルにPure-Alのスペクトルを重ねて示す. いずれの試料でも, バンド幅はPure-Alのスペクトルより狭くなっている. 特に, 高結合エネルギー側でのPure-Alスペクトルからのずれが顕著ではある. 重要なことは, 前節でAl-Mg-Pd合金系準結晶の全ての組成で見られたように,  $E_F \sim 1eV$ 付近にかけてPure-Alより状態が減少していることである. これは擬ギャップの影響が $AIK_{\beta}$ スペクトルに現れた結果であると考察する.

さて, ここでAl-Li-Cu準結晶のスペクトルについて詳しく調べてみることにする. Alの濃度から予想すれば, 57at.%AlであるAl-Li-Cu準結晶のスペクトルは最もPure-Alに近いはずである. ところが, 実際のスペクトルは, 予想とは逆に, 最も幅の狭いバンド構造になっていることがわかる. 今まで, 特に強調してきた $E_F \sim 1eV$ 付近にかけてのPure-Alからのずれも, 測定したすべての準結晶の中で最も大きくなっている.

最近Kimuraら<sup>[11]</sup>は, BおよびAlのクラスター計算を用いて, 次のような考察を行っている. 13個のAl原子からなる正20面体クラスターは金属的なクラスターであるが, 中心原子が抜けた12個のAl原子で構成される正20面体クラスターは, Bと同様に半導体的クラスターになる. M I型準結晶やAl-Li-Cu準結晶の中心位置に存在する正20面体原子クラスターは, 12原子から構成されることが明らかにされており, M I型準結晶やAl-Li-Cu準結晶が高比抵抗を有する原因は, この20面体クラスターの電子状態に依存する.



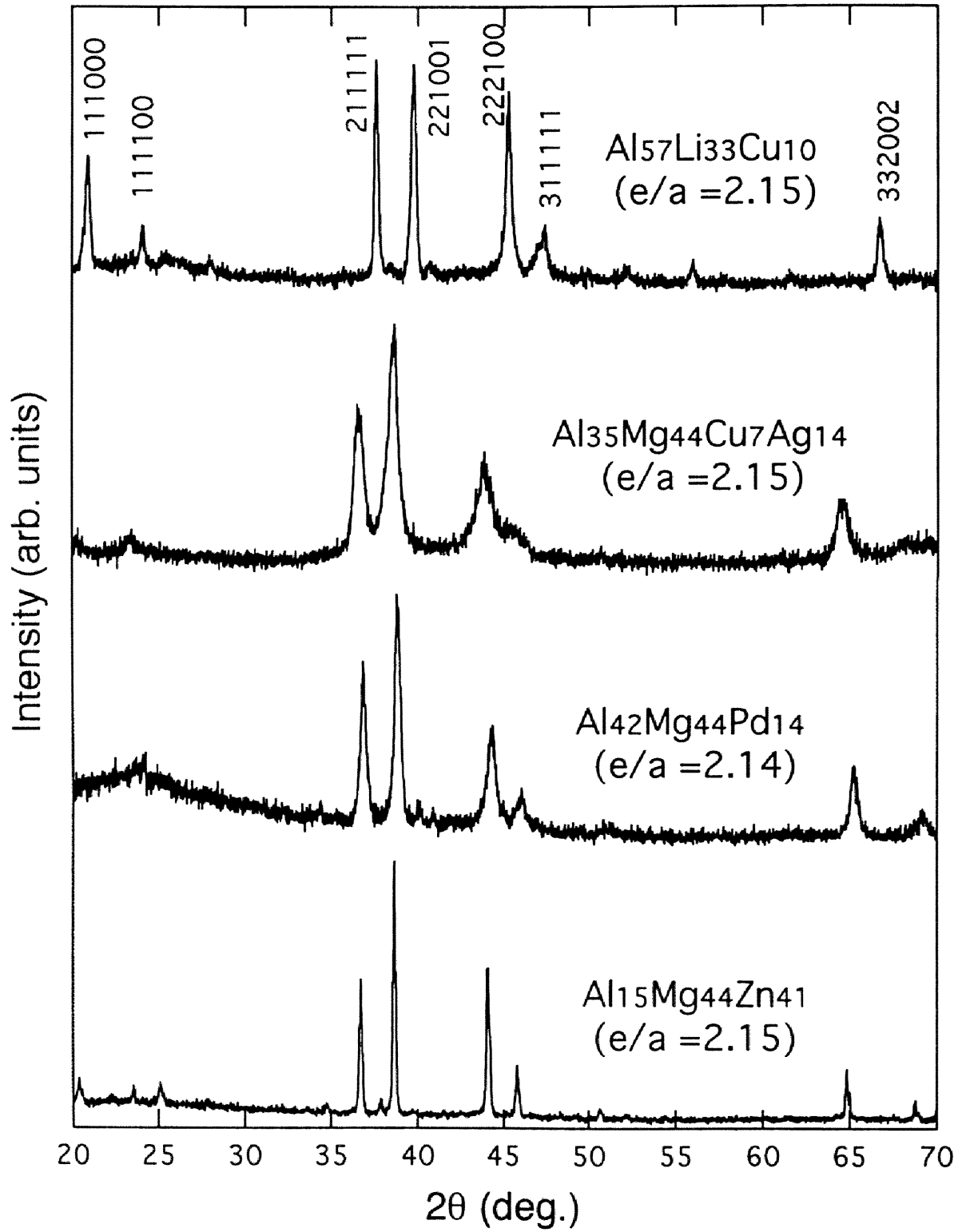


図 7.6 各種合金系における R T 型準結晶の X 線回折スペクトル.

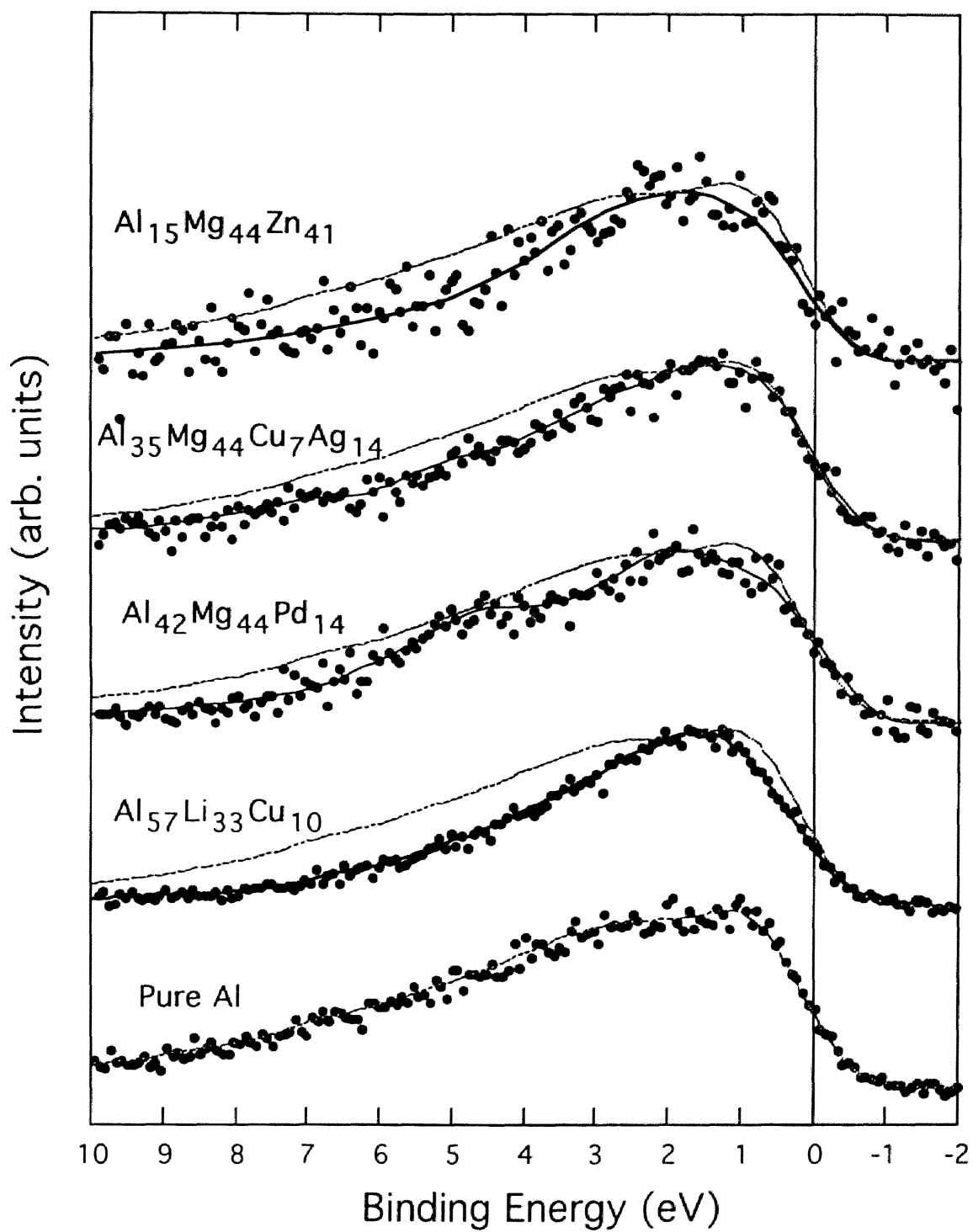


図 7.7 各種合金系における R T 型準結晶の Al K $\beta$  S X S スペクトル.

また、Adachi<sup>[12]</sup>によるクラスター計算では、Alのf.c.c.マトリックス中に空孔サイトを作成すると、その周りに電子が集まりAl同士の共有結合性が高くなることが示された。12原子からなる正20面体クラスターは、空孔サイトを有していることから、Adachi<sup>[12]</sup>による空孔サイトを有するf.c.c.のクラスター構造と似ている。したがって、価電子帯も似た構造を有している可能性が高い。

そこで、Al原子が12原子からなる共有結合を形成した場合の効果について考察してみることにする。異種元素の波動関数が重なり、混成を起こした場合、混成をおこす各電子軌道は、新たにエネルギー準位の低い結合準位と、エネルギー準位の高い反結合準位を形成する。構成元素の一部、例えばAl-Mg-Pd準結晶において一部のPdと一部のAlが混成を起こした場合には、観測されるAl3pスペクトルには、Pure-Alに近い形のスペクトルに結合準位と反結合準位のこぶが重なった構造が現れる。これはまさに、Al-Mg-Pd準結晶で観測した結果である。一方、同種の元素間で、混成を起こす電子が同じであった場合は、電子状態に及ぼすその効果は、炭素原子における $sp^3$ 混成軌道を例として考えることができる。 $sp^3$ 混成軌道は $2s^2$ 、 $2p^2$ の電子状態であった軌道が、4つの等価な軌道に再構成する現象である。新たに形成した軌道は、同種原子の電子軌道と相互作用し、共有結合的になっている。その結果、電子軌道が造り出すバンドは極めてレベル的になることが予想される。金属間化合物中において、単位胞の中に存在するクラスターが、このような同種元素間の共有結合を形成したのであれば、バンド幅は狭くなる現象が観測され、電子はエネルギー的に局在するはずである。

Al-Li-Cu準結晶では、12原子の正20面体を構成し得る元素はAlあるいはCuである。試料の半分以上の濃度はAlが占めており、濃度の高いAlが占有的にこの共有結合的なクラスターを構成した可能性がある。その効果がAl3p-電子のスペクトルに現れたと推察される。また、共有結合的な結合の効果は、RT型準結晶としては異常なまでの高比抵抗を産み出した原因になっていると考察する。

これだけの実験事実では、Al-Li-Cu準結晶の特徴を完全に解明したとは言えない。本章では、Al同士の結合について主に述べ、AlとCuとの結合性については全く考察を行わなかった。Al-Cuの結合はAl-Mg-Pd準結晶におけるAl-Pdの共有結合性の結合と同様に観測される予想されたが、Al-Li-Cu準結晶の $AlK_{\beta}$ スペクトル中には、そのような結合に対応する構造は全く観測されなかった。この理由は未だ不明であり、今後さらに、XPSやSXSの観測により電子構造に加え、近似結晶を基に原子構造を調べていく必要があると考える。

準結晶の物性を考えるリファレンスとして、第6章で詳しく研究を行ったAl-Mg-Zn準結晶を考える。本章では、Al-Mg-Zn準結晶からの物性のずれにを引き起こす原因として2種類の因子が存在することを示した。1つめは、Al-Mg-Pd準結晶に現れたAl-PdおよびMg-Pd間の結合に代表される、異種元素の結合性の因子である。（この結合には遷移金属が関与する。）2つめは、準結晶構造の主成分になる単純元素間の共有結合性の因子である。これは、Al-Li-Cu準結晶の $AlK_{\beta}$ スペクトルの幅が狭くなっていることに対応している。

残念ながら本論文ではこれらの因子に対する系統的な解釈までには至っていない。しかし、それを行うことによりRT型準結晶のみならずMI型準結晶についても系統的でかつ総合的な解釈ができるようになると考えている。

## 7.4 結言

本研究で得られた結論を、以下に箇条書きにしてまとめる。

- ① Al-Mg-Pd準結晶でも，Al-Mg-Zn系同様に，比抵抗の平均価電子濃度依存性が確認された。
- ② Al-Mg-Pd準結晶の比抵抗値は，Al-Mg-Zn準結晶の値より1.5倍ほど大きい。このことは，Al-Mg-Pd準結晶では $E_F$ における電子状態密度 $D(E_F)$ がAl-Mg-Zn準結晶と同程度に小さいことに加えて， $E_F$ 上のPd 4d-電子が伝導に主に寄与するs,p-電子に影響を与えその移動度を減少させたことが原因であると考察した。
- ③ Al-Li-Cu準結晶の比抵抗は，RT型準結晶として分類される準結晶の中で異常なほど高い。電子構造にその原因があると考え，Al-Li-Cu準結晶のAIK $_{\beta}$ スペクトルを測定したところ，他のRT型準結晶のスペクトルと比較して，幅が極端に狭くなっていることを確認した。準結晶構造の至る所に存在するAlの12原子正20面体クラスターが，共有結合的になっている可能性あり，その共有結合的電子状態がAl-Li-Cu準結晶の比抵抗を著しく上昇させていると考察した。

## 参考文献

- [1] U. Mizutani, A.Kamiya, T.Matsuda, K.Kishi and S.Takeuchi : J.Phys.Condensed Matter, **3** (1991) 3711.
- [2] K.Kimura, H.Iwahashi, T.Hashimoto, S.takeuchi, U.Mizutani, S.Ohashi and G.Itoh : J. Phys. Society of Japan, **58** (1989) 2472.
- [3] N.Koshikawa, K.Edagawa and S.Takeuchi : Mat.Sci.Eng., **A181/A182** (1994) 811.
- [4] S.Yamaguchi, T.Takeuchi, Y.Yamada and U.Mizutani : Proc. of ICQ5, (1995), Avignon, France.
- [5] K.Hashimoto, Y.Yamada, T.Yamauchi, T.Tanaka, T.Matsuda and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng., **A181/A182** (1994) 785.
- [6] U.Mizutani, Y.Yamada, T.Takeuchi, K.Hashimoto, E.Belin, A.Sadoc, T.Yamauchi and T.Matsuda : J. Phys. Condensed Matter, **6** (1994) 7335.
- [7] E.Belin, Z.Dankhazi, A.Sadoc, U.Mizutani, H.Müller and H.Kirchmayr : Proc. of ICQ5 Avignon, France. (1995).
- [8] M.Audier, P.Sainfort and B.Dubost : Phil. Mag. B, **54** (1986) L105.
- [9] K.Kimura, H.Iwahashi, T.Hashimoto, S.takeuchi, U.Mizutani, S.Ohashi and G.Itoh : J. Phys. Society of Japan, **58** (1989) 2472.
- [10] T.Takeuchi and U.Mizutani : Phys. Rev. B., **52** (1995) 9300.
- [11] 木村薫, 藤森正成, 松田弘文, 田村隆治, R.Schechel and H.Werheut : 日本物理学会概要集第3分冊, (1995) 27a-T-4.
- [12] 足立裕彦 : 量子材料科学入門, 三共出版.



## 第 8 章

### C14-Laves相の電子構造と相安定性



## 8.1 緒言

電子化合物とは、1原子当りの平均価電子濃度 ( $e/a$ ) により相安定性が整理される金属間化合物である。電子化合物の安定化機構は、フェルミ面 (F.S.) とブリルアンゾーン (B.Z.) の相互作用により産み出されるフェルミレベル ( $E_F$ ) 近傍の電子状態密度の形状と、 $e/a$  に対する条件が一致し、価電子が有する全運動エネルギーを減少させることで説明される。

第5章から第7章までにおいて、RT型準結晶相およびその近似結晶相は、そのような電子化合物であることを、形成領域の探索と電子構造の観察により明らかにした<sup>[1]</sup>。また、準結晶と近似結晶が安定化するための  $e/a$  以外の条件として、体積充填率 (Mg濃度) が大きな役割を果たすことを明らかにした<sup>[2][3]</sup>。さらに、 $e/a$  とMg濃度を用いて準結晶および近似結晶の生成領域を規格化したところ、Al-Mg-Zn, Al-Mg-Pd, Al-Mg-AgおよびAl-Mg-Cu合金系について、準結晶相と1/1-近似結晶相の生成領域を極めて精度良く整理することができた (図5.26および図5.27参照)。ここで、規格化した全ての組成図をもう一度良く観察すると、準結晶と近似結晶以外にもC14-Laves相が、全く同じ位置に配置していることがわかる。

C14-Laves相は、第3章で詳しく説明したが、正四面体的充填構造を有し、1/1-近似結晶のFK相と類似の構造である。さらに、C14-Laves相の中には、HenleyとElser<sup>[4]</sup>によりFK相の構造中に発見され、準結晶の構成要素の一つと考えられているPRを歪めた構造が存在する (図8.1)。第5章においてMA法を用いて準結晶を作製した場合、準結晶が生成する前段階としてC14-Laves相が形成していた<sup>[2]</sup>。以上のことは、C14-Laves相の構造が準結晶や1/1-近似結晶の構造と関係深いことを示唆している。

さらに、図5.26および図5.27に示した規格化により整理される

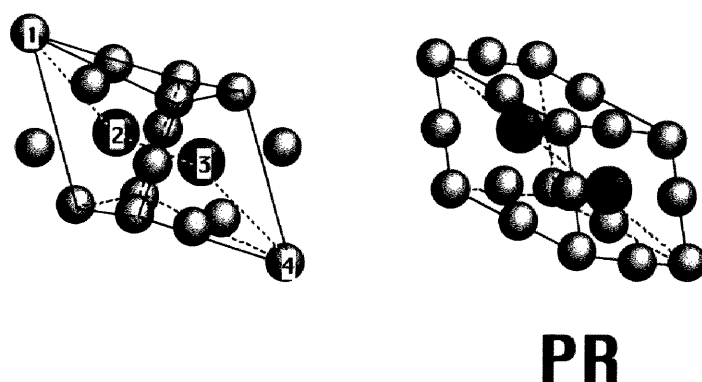
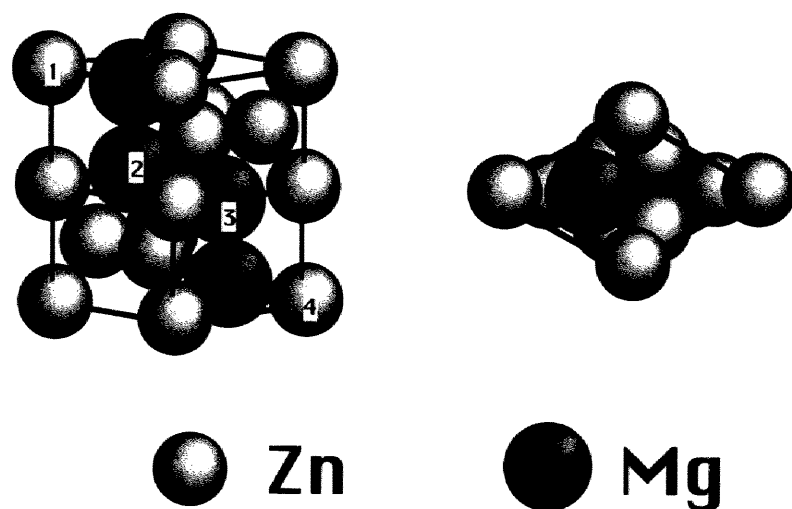


図 8.1 C14-Laves相 ( $\text{MgZn}_2$ ) の結晶構造. a 軸方向に Zn が密につき、c 軸方向に Mg が並んでいることがわかる. また、単位胞内に PR を歪めた構造が存在する.

ことから、C14-Laves相は特定の価電子濃度 ( $e/a = 2.0$ ) を中心に安定化している電子化合物であると言える. Hafner と Krajci<sup>[5]</sup> は、C14-Laves相と第 3 隣接原子まで同じ構造を有している C15-Laves相に対して、 $e/a = 2.0 \sim 2.67$  の範囲で LMTO 法によりバンド計算を行った. 図 8.2 に示した彼らの計算結果では、全ての電子構造に  $1 \sim 2 \text{ eV}$  の幅を持つ擬ギャップが存在している. 特に、 $e/a = 2.0$  になる  $\text{Mg}_{33.3}\text{Zn}_{66.7}$

の場合には、擬ギャップはちょうど  $E_F$  近傍に位置し、電子化合物安定化の条件を満たすことを報告している。

しかし、図 3. 10 に示した種々の合金系で得られている C14-Laves 相は、確かに  $e/a = 2.0$  付近に存在しているが、その範囲は各合金系によりかなり異なる。このことは、電子系のエネルギー以外の因子が C14-Laves 相の相安定性に関与している可能性を示唆している。

電子化合物の安定性を考えた場合、Hume-Rothery 則には定量性がないと言われる所以は、各電子化合物の生成範囲を説明しきれないことにある。したがって、多元合金系における電子化合物の安定性を議論する上で、C14-Laves 相の安定性を議論することは非常に興味深い。

本論文中で取り扱ってきた合金系では、1/1-近似結晶と C14-Laves 相がその安定性を競争し合っている。したがって、それぞれの電子化合物の相安定性と電子構造を比較することに大変都合が良い。C14-Laves 相の電子構造を調べ、FK 相の電子構造と比較すれば、電子化合物である FK 相が、構造的に類似でかつ電子化合物である C14-Laves 相に成り代わる様子を明らかにできる。その結果、準結晶を含めた多元合金系における電子化合物の安定性に関する知見を得ることが可能になると考える。

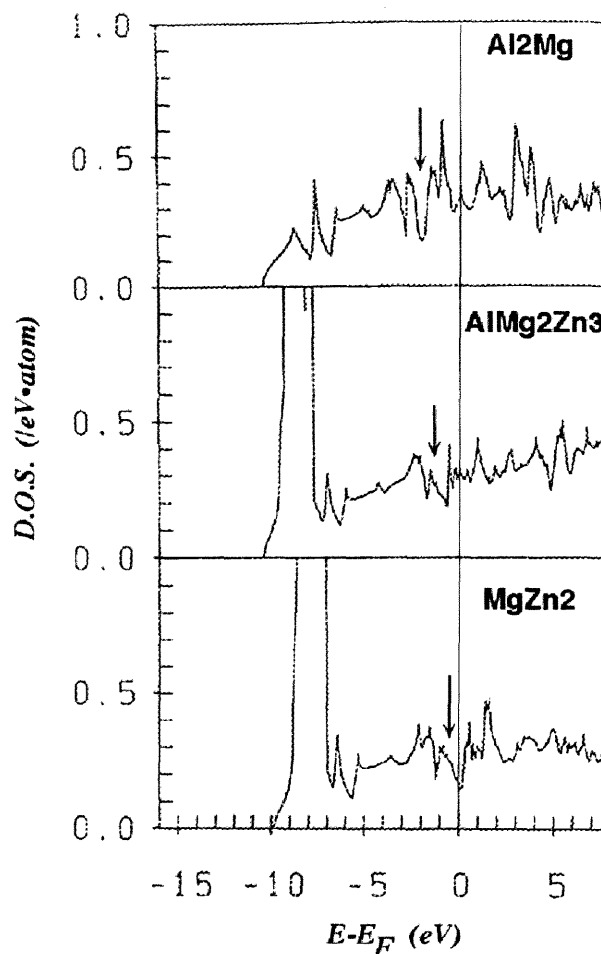


図 8.2 Hafner と Krajci<sup>[5]</sup> により計算された C15-Laves 相の価電子帯構造。

## 8.2 実験方法

試料の母合金は、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、高周波溶解炉においてBNのろつぼを用いて作製した。出発原料はAl（純度99.99%）、Mg（99.9%）、Zn（99.99%）を用いた。高周波溶解と同様に、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、52m/sec.の周速度で回転する銅の円盤上に溶融した液体を吹き付けることにより、単ロール液体急冷を行った。急冷直後の試料や、熱処理を行った試料は、X線回折法により相の同定を行った。

作製した試料の組成は、 $Al_XMg_{33.3}Zn_{66.7-X}$ （ $X=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0$ ）である。図8.3に今回実験に用いた組成を3元組成図上にプロットして示す。全ての組成に対して液体急冷直後、300℃で20時間の熱処理を加えた。作製した各試料はX線回折により相の同定を行い、格子定数を最小2乗法により決定した。また、室温における比抵抗を直流4端子法を用いて測定した。

表8.1に測定データをまとめた。

表8.1 測定データ

Composition (at.%)			e/a	a (Å)	c (Å)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	2K <sub>F</sub> (Å <sup>-1</sup> )	γ <sub>F</sub> (mJ/mol·K <sup>2</sup> )	γ <sub>exp.</sub> (mJ/mol·K <sup>2</sup> )	Δγ <sub>exp.</sub>	α (mJ/mol·K <sup>2</sup> )	Δα	Θ <sub>D</sub>
Mg	Al	Zn											
33.3	0.0	66.7	2.000	5.1666	8.489	5.251	3.058	0.7940	0.862	0.05	0.063	0.001	313
33.3	2.5	64.2	2.025	5.1782	8.478	5.137	3.067	0.7991	0.913	0.05	0.058	0.002	322
33.3	5.0	61.7	2.050	5.1819	8.464	5.041	3.080	0.8024	0.906	0.05	0.071	0.001	301
33.3	7.5	59.2	2.075	5.1944	8.47	4.916	3.086	0.8087	0.891	0.05	0.064	0.001	312

e/a : 平均価電子濃度

a, c : 格子定数

K<sub>F</sub> : フェルミ波数

γ<sub>F</sub> : 電子比熱係数の自由電子近似値

γ<sub>exp.</sub> : 電子比熱係数の測定値

α : 格子比熱係数

Θ<sub>D</sub> : デバイ温度

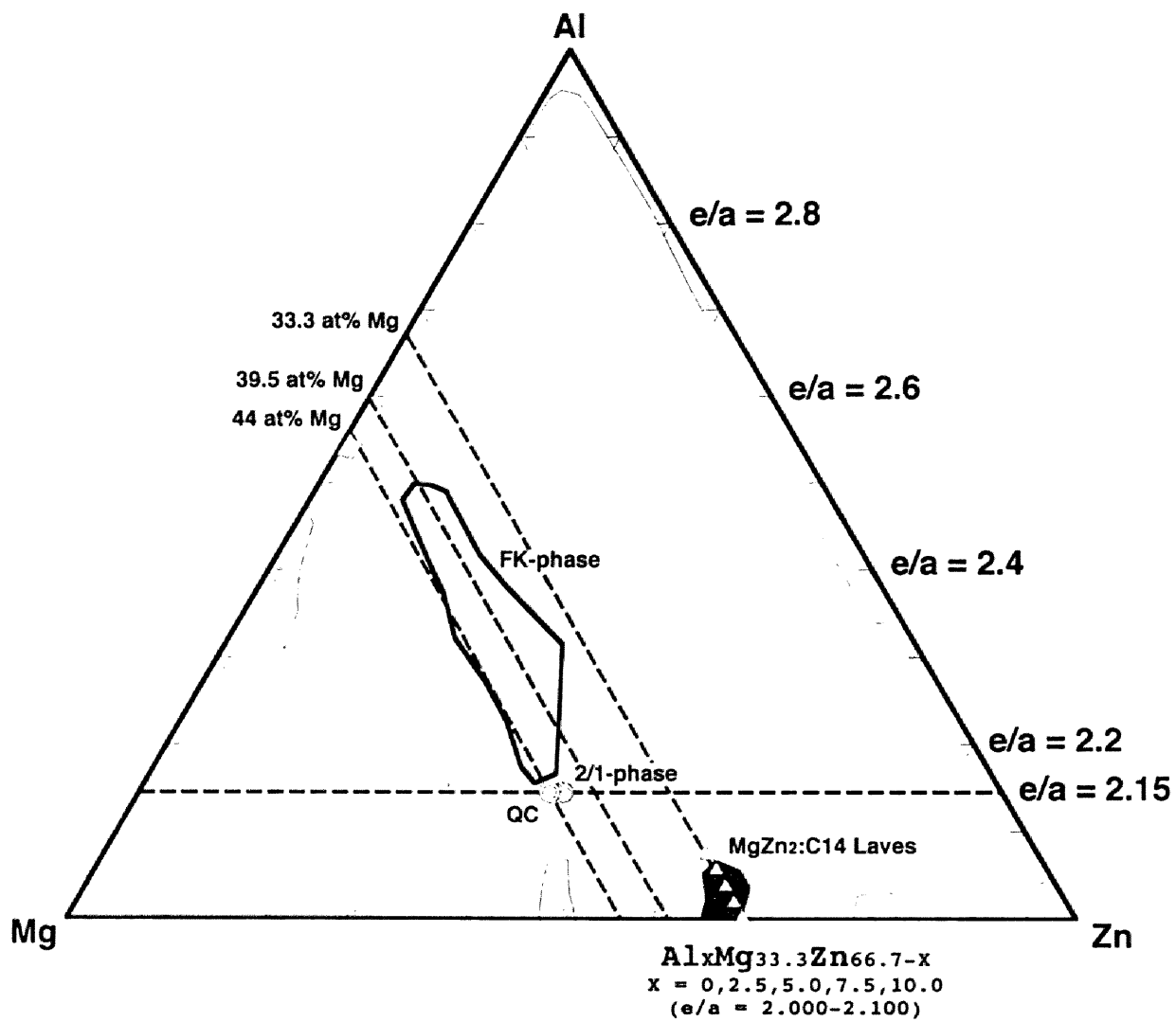


図 8.3 Al-Mg-Zn組成図。準結晶と2種類の近似結晶とC14-Laves相が組成図上に示してある。△は測定に用いた組成を表す。

### 8.3 実験結果および考察

図8.4に、各組成を液体急冷後に300°Cで20時間熱処理を行った試料に対するX線回折スペクトルを示す。全ての試料の各回折ピークは極めて鋭く、結晶性の良い試料が得られたことを表している。e/a=2.0~2.075では、試料は完全にC14-Laves相単相であるが、e/a=2.1では、C14-Lavesにわずかな量のFK相が混在する混相状態になっていることを確認した。

各回折線から計算される波数は、逆格子ベクトルの長さである。第6章で、FK相や準結晶の逆格子ベクトル $\vec{k}_p$ は、自由電子近似から計算されるフェルミ波数 $k_F$ と、 $2k_F = |\vec{k}_p|$ の関係式を満たす条件で安定化していることを発見した。しかも、その組成において $D(E_F)$ が大きく変化していた。C14-Laves相についても同様の解析を行い、結果を図8.5に示す。その結果、C14-Laves相が単相として生成する領域では、 $2k_F = |\vec{k}_p|$ の関係は得られていないことが明らかになった。

各組成のC14-Laves相に対して電子比熱係数を測定し、自由電子近似から求められる電子比熱係数で規格化した。その結果を図8.6に示す。比較のために第6章で示した準結晶および1/1-近似結晶の電子比熱係数も示す。電子とフォノンの相互作用による比熱の上昇分を30%程度見積もると、全組成において電子比熱係数は、自由電子的な値よりも小さくなっていると解釈される。さらに、C14-Laves相の電子比熱係数は、価電子帯の $E_F$ 近傍には擬ギャップが存在するFK相の値よりも小さい。電子比熱係数がFK相のそれよりも小さいことは、C14-Laves相も擬ギャップの中に $E_F$ が存在することを示唆している。

$2k_F = |\vec{k}_p|$  の関係を完全に満たしていないにも関わらず、擬ギャップの中に $E_F$ が存在することは、以下のように解釈される。C14-Laves相は六方晶であり、正20面体対称性を有した準結晶や、立方晶のFK相と

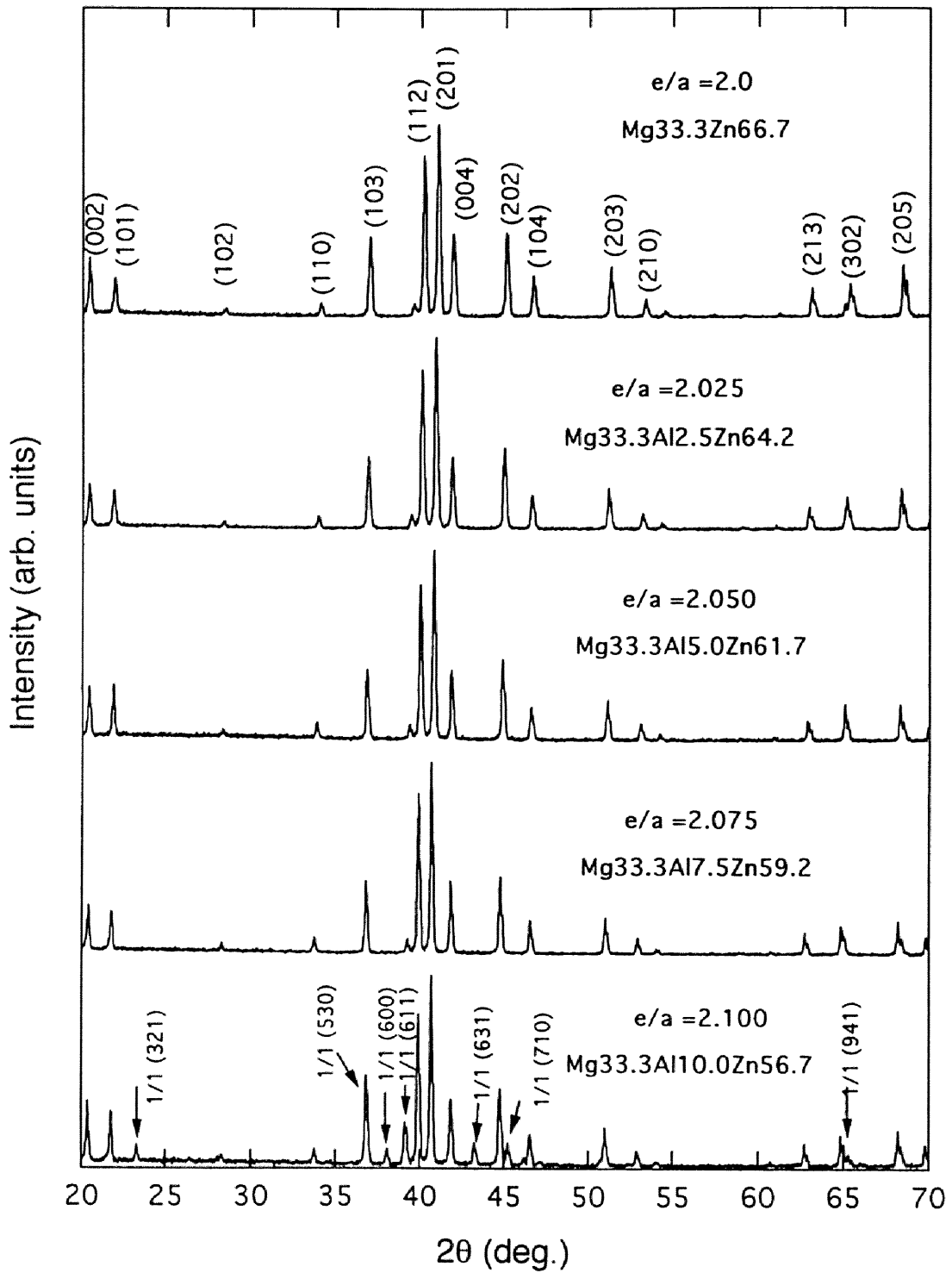


図 8.4 測定に用いた試料の X 線回折スペクトル。

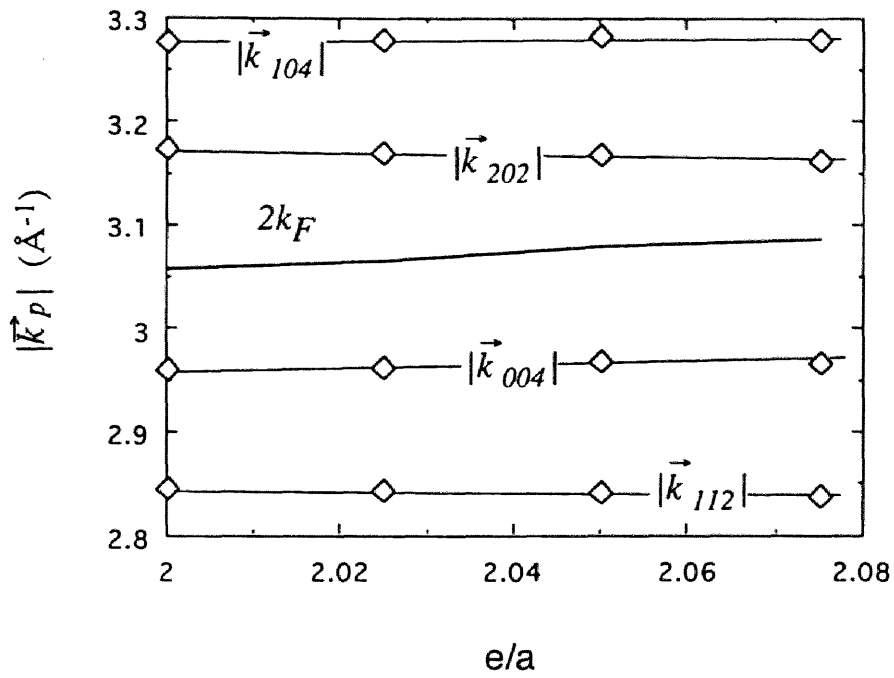


図 8.5 フェルミ波数と逆格子ベクトル.

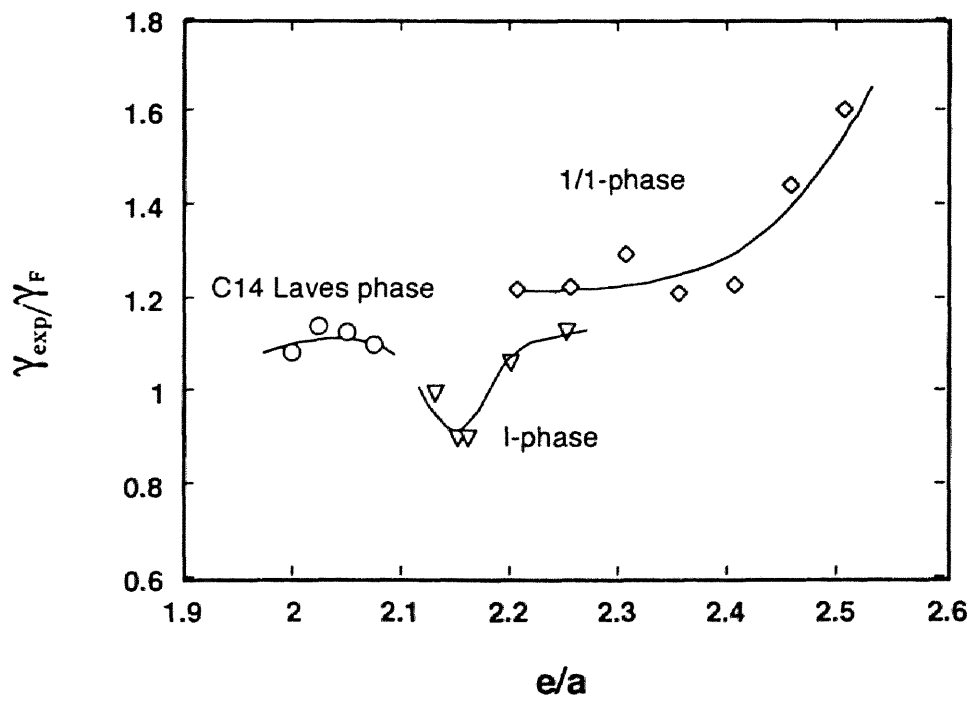


図 8.6 C14-Laves相の電子比熱係数. 比較のために F K 相と準結晶相の電子比熱係数を示す.



比較すると対称性が低い。対称性が低いB.Z.の効果は、第6章において、準結晶のB.Z.に対してFK相のB.Z.を比較した議論を踏襲すればよい。

対称性が低いことは、自由電子的なF.S.と一度に接触し得るB.Z.の面の数が少なくなることを意味する。対称性の高い相と対称性の低い相と比較した場合、各面のフェルミ面に対する影響が同程度であれば、対称性が低い相では、B.Z.の影響により形成される擬ギャップは、広く浅くなるであろうことが予想される。すなわち、C14-Laves相では、図8.5に示した波数のそれぞれ異なる(104)面、(201)面、(112)面および(004)面が複合的なB.Z.を形成し、そのB.Z.の影響により電子状態密度上に広く浅い擬ギャップを形成することが予想される。電子比熱係数の測定結果は、用いた全てのC14-Laves相に擬ギャップが存在し、 $E_F$ はちょうどその擬ギャップの中に配置していることを示唆している。擬ギャップの影響により電子系のエネルギーが低下することが相安定性に寄与し、C14-Laves相は $e/a = 2.0 \sim 2.075$ で安定化していると考えられる。C14-Laves相の単相として存在し得る組成端では、電子比熱係数の値は大きくなる傾向はない。すなわち、単相が得られる全ての組成で $E_F$ は擬ギャップの中に入っていることから、相が急激に不安定になる理由は電子系のエネルギー以外原因であることが考察される。

構造の変化を知るために、C14-Laves相の格子定数を、X線回折ピークから最小2乗法を用いて計算した。図8.7にその結果を示す。本実験では、Zn(Goldschmidt半径1.38Å)をAl(1.43Å)と置換することによりC14-Laves相の電子濃度を変化させた。単純な予想では、小さいZnを大きいAlで置き換えるので、a軸およびc軸は共に増加すると考えられた。しかし、実験結果ではa軸は増加しているが、c軸は逆に減少する傾向があることがわかった。

ここで、もう一度結晶構造を確認すると、C14-Laves相の構造は、a軸方向にはZnがネットワークを組み、c軸方向にはMgがネットワークを組んでいる特徴がある(図8.1参照)。FK相では、Mgのサイトは、

AlあるいはZnでは置換しなかった。C14-Lavesにおいても同様に、ZnサイトのみをAlで置換したモデルを考えると、a軸とc軸は共に長くなるはずである。しかし、結果は予想と相反していた。このことから、AlはZnサイトだけではなくMgサイトにも置換して入ることが考察される。そのようなモデルを用いることにより、a軸方向にネットワークを組むZnがわずかに大きいAlに置換したとして、a軸が伸びることが説明できる。さらに、c軸方向にネットワークを組む大きなMgのサイトに小さなAlが入ることによりc軸が減少したとして、c軸方向の格子定数の減少も説明することができる。

C14-Laves相の安定性には、体積充填率が重要であることを上述したが、大きなMgをAlで置換することは、構造内に歪みを生み出し体積充填率を著しく低下させることが予想される。このことが、C14-Laves相の構造を不安定にしている原因であると考えられる。したがって、Al濃度とMg濃度の変化に対する構造変化は、C14-Laves相とFK相では明らかに異なると結論される。

AlがMgサイトやZnサイトに置換する影響は、結晶構造に不規則性を導入することに他ならない。C14-Laves相の室温における比抵抗を図8.8に示す。不規則性の導入に伴い、比抵抗が上昇していく傾向が確認された。

C14-Laves相を電子構造だけで考えた場合、 $e/a$ に対してかなり広い幅を以て安定性を稼ぐことができるであろう。しかし実際には、FK相やRT型準結晶相と同様に、その安定性には体積重点率もまた大きな影響を与えている。 $e/a$ を変化させるためには、構造に歪みを導入し体積充填率を下げざるを得ず、結果的にC14-Laves相の単相領域は $e/a = 2.0 \sim 2.075$ に限定されたと考察される。一方、 $e/a$ が大きい側でC14-Laves相と安定性を競い合っているFK相は、 $e/a$ の変化に対してC14-Laves相ほど体積充填率の変化を受けない。 $e/a = 2.2 \sim 2.5$ という極めて広い範囲で単相領域が存在することは、電子構造により稼いだ安定性を、体積充填率で消費していないことに起因すると考える。

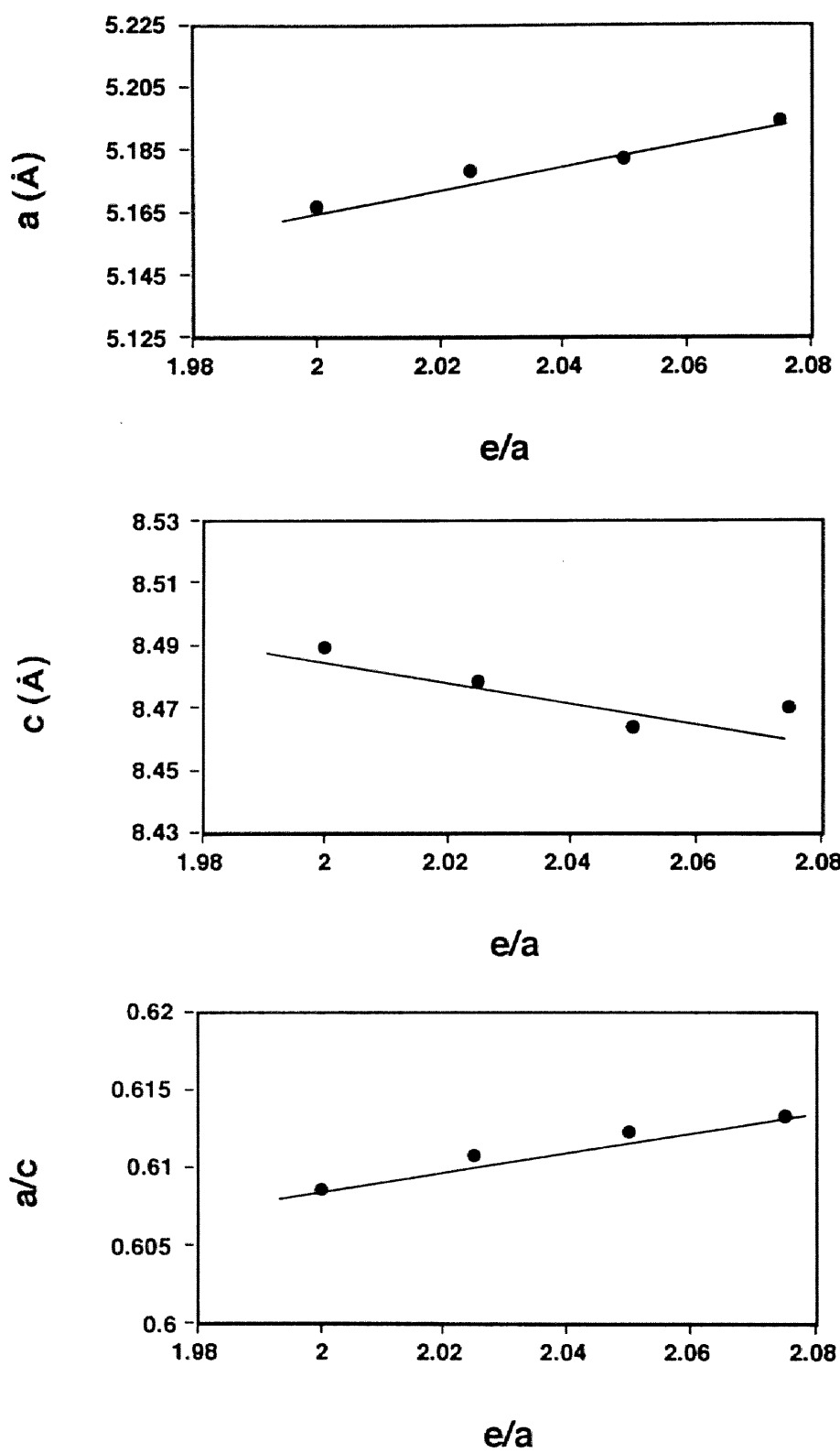


図 8.7 C14-Laves相の格子定数の平均価電子濃度依存性.

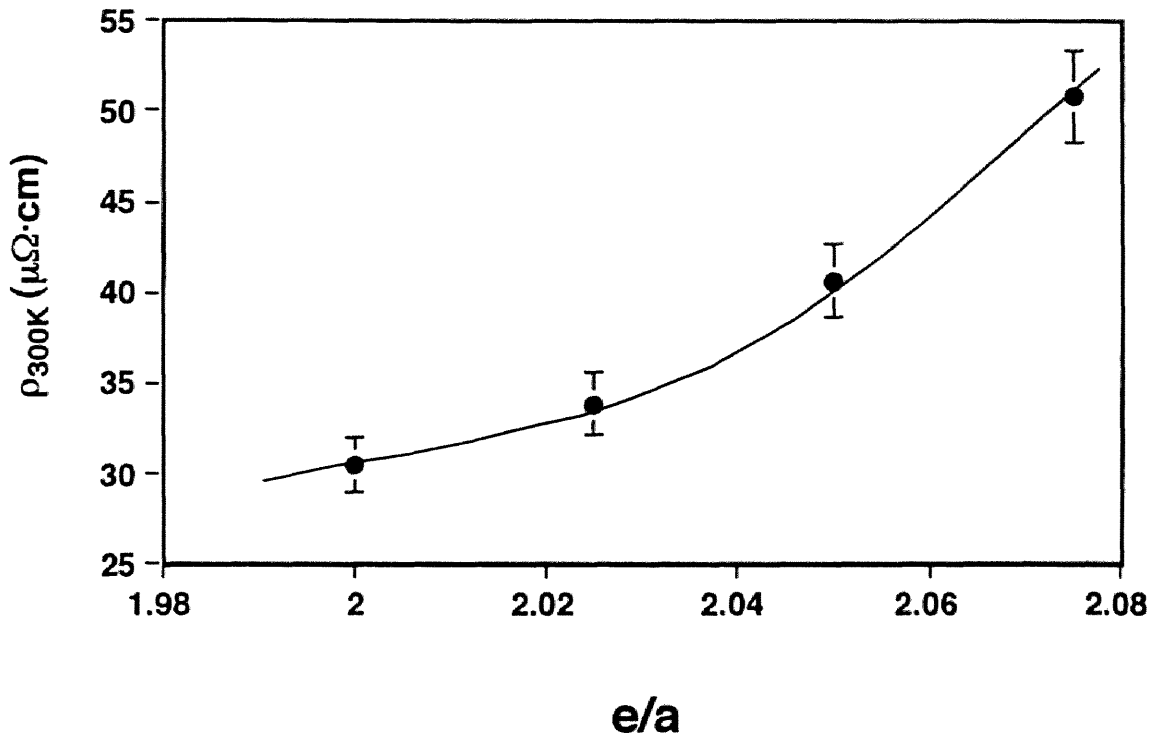


図 8.8 C14-Laves相の比抵抗の  $e/a$  依存性. 結晶に導入された不規則生により, 比抵抗は上昇している.

以上の結果から電子化合物の安定性を考える. 電子化合物は,  $e/a$  によりその生成領域が整理されることから, 電子構造が最も重要な因子であることは間違いない. しかし, 全ての電子化合物が電子構造による電子系のエネルギーだけの寄与により安定化していると考えすることは明らかにおかしい. 各相は, 様々な安定化因子に起因した自由エネルギーを有し, その自由エネルギーの大小により, 安定性を近傍に存在する相と競い合っている. 故に, それらの安定化因子のバランスで相安定性が決定していることが重要である.

## 8.4 結言

本章における研究で明らかになった結果を、箇条書きにして以下にまとめる。

- ① C14-Laves相も準結晶および1/1-近似結晶と同様にフェルミレベル上に擬ギャップを有する電子化合物であった。
- ② 1/1-近似結晶では、AlおよびZnはほとんど可換であった。しかし、C14-Laves相においてAlをZnに置き換えたことにより、Alは優先的にZnサイトに入るわけではなく、サイズの大きく異なるMgのサイトにも侵入する。FK相の場合、大きさがほぼ等しいAlとZnの置換は、Mgが関与しない特定のサイトで起こるために、単純に電子濃度を変える効果に過ぎなかったが、C14-Laves相では、MgサイトにAlが入ってしまい、Alの添加は構造に著しい歪みを導入する。したがって、電子濃度を変化させた効果でなく、歪みの効果によりC14-Laves相の安定性は急激に減少し、C14-Laves相の単相領域はFK相ほど広がらないと結論する。

## 参考文献

- [1] T.Takeuchi and U.Mizutani : Phys. Rev. B, 52 (1995) 9300.
- [2] U.Mizutani, T.Takeuchi and T.Fukunaga : Mat. Trans. JIM, 34 (1993) 102.
- [3] T.Takeuchi, Y.Yamada, T.Fukunaga and U.Mizutani : Mat. Sci. Eng., A181/A182 (1994) 828.
- [4] C.L.Henley and V.Elser : Phil. Mag. B, 53 (1986) L59.
- [5] J.Hafner and M.Krajci : Phys. Rev. B, 47 (1993) 11795.



## 第 9 章

### Al-Pd-Re高比抵抗準結晶の電子構造



## 9.1 緒言

準結晶の最も注目されている物性の一つに、金属材料としては異常なほど高い比抵抗が挙げられる。準結晶は、並進対称性がないことに起因してブロッホ波が立たない。そのため、準結晶の電子輸送現象は同様にブロッホ波が立たない非晶質の電子輸送現象と比較される。大変興味深いことに、同じ合金系において準結晶と非晶質相を作製した場合、準結晶相は非晶質相より高い比抵抗を有することが報告されている<sup>[1][2]</sup>。フェルミレベル $E_F$ における擬ギャップの効果により、伝導に寄与できるキャリアー数が非晶質のそれより少ないことがその理由の一つである。RT型として分類される単純金属系の準結晶における比抵抗は、最も高いとされるAl-Li-Cu準結晶でも高々 $870\mu\Omega\text{cm}$ であり、このような説明は、RT型準結晶に対して特に有効である。

一方、Tsaiら<sup>[3]~[5]</sup>により発見された遷移金属を含む一連の熱力学的安定なMI型準結晶は、 $10000\mu\Omega\text{cm}$ を遥かに越える極めて高い比抵抗を有していることが報告されている。例えば、Al-Pd-Mn準結晶の $8000\mu\Omega\text{cm}$ <sup>[6]</sup>、Al-Cu-Fe準結晶では $10000\mu\Omega\text{cm}$ <sup>[7][8]</sup>、Al-Cu-Ru準結晶では最大で $30000\mu\Omega\text{cm}$ <sup>[9]</sup>の比抵抗がそれぞれ報告されている。最近になり、Pierceら<sup>[10]</sup>よりAl-Pd-Re準結晶の比抵抗が最大で $10\Omega\text{cm}$ にもなることが報告された。これらのMI型準結晶の大きな比抵抗を説明するためには、 $E_F$ における擬ギャップの効果だけでは不十分であり、MI型準結晶の電子輸送現象は、現在最も盛んに研究が行われている。また興味深いことに、MI型高比抵抗準結晶の比抵抗は、組成の微妙な変化により1桁~2桁も変化することが報告されている<sup>[11]</sup>。

本章では、準結晶として最大の比抵抗を有するAl-Pd-Re準結晶の電子構造を調べることにより、極端な高比抵抗を産み出す機構を明らかにすることを目的に研究を行った。また、本章の内容は論文に記載した<sup>[12]</sup>。

## 9.2 実験方法

母合金は、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、アーク溶解法により作製した。原料はAl（純度99.99%）、Pd（99.99%）、Re（99.99%）を用いた。高周波溶解と同様に、圧力制御した高純度Ar雰囲気下で、52m/sec.の周速度で回転する銅の円盤上に熔融した液体を吹き付けることにより、単ロール液体急冷を行った。800~900°Cで最大11時間の熱処理を行い、水急冷することにより試料を作製した。液体急冷直後の試料や、熱処理を行った試料は、X線回折法により相の同定を行った。

Pierceら<sup>[10]</sup>によると熱処理の条件として、940°Cから水急冷を行った試料は600°Cから水急冷を行った試料よりも低い比抵抗値を示す。したがって、Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>10</sub>に関しては600°Cで2時間の熱処理を追加した。その結果、わずかながらも非抵抗が上昇することを確認した。

今回用いた4種類の試料は、組成と熱処理条件によって(A) Al<sub>69</sub>Pd<sub>19</sub>Re<sub>12</sub> ( $\rho_{2K}=0.001\Omega\text{cm}$ ), (B) Al<sub>67</sub>Pd<sub>23</sub>Re<sub>10</sub> ( $\rho_{2K}=0.01\Omega\text{cm}$ ), (C) Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>10</sub> ( $\rho_{2K}=0.15\Omega\text{cm}$ )および(D) Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>10</sub> ( $\rho_{2K}=0.35\Omega\text{cm}$ )である。本章では、便宜上(A)~(D)を用いて議論する。熱処理および測定したデータは表9.1にまとめる。

比抵抗は2~300Kの範囲で直流4端子法を用いて測定した。XPSは、結合エネルギーが-2~10eVの範囲で測定した。また、AlK <sub>$\beta$</sub>  (Al3p

表9.1 測定データ

Sample	Composition	$\rho_{2K}(\Omega\text{cm})$	$\rho_{2K}/\rho_{100K}$	$\gamma_{2K}$ (mJ/mol $\cdot$ K <sup>1</sup> )	Annealing Temperature(K)	Annealing Time (h)
(A)	Al <sub>69</sub> Pd <sub>19</sub> Re <sub>12</sub>	0.001	1.2	0.28 ± 0.01	1123	5
(B)	Al <sub>67</sub> Pd <sub>23</sub> Re <sub>10</sub>	0.010	3.3	0.25 ± 0.01	1173	11
(C)	Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>10</sub>	0.150	19	-----	1073	4
(D)	Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>10</sub>	0.350	46	-----	1073	4
(additional annealing condition for sample(D))					873	2

→Al1s) およびPdL<sub>β2,15</sub> (Pd4d→Pd2p) S X S スペクトルをE P M Aを用いて, それぞれ加速電圧10keV, 15keVで測定した. (A)と(B)の試料に対して, 1.6~6 Kの温度領域で低温比熱の測定を行った.

### 9.3 実験結果および考察

図9.1に(A)~(D)の試料のX線回折スペクトルを示す. 回折ピークは, 準結晶特有の6本の指数により指数付けされている. 回折ピークの半値幅が非常に小さいことは, 準結晶性が極めて良いことを示している. 試料(A)と試料(B)において, (211111) ピークと1/2-(311111) 回折ピ

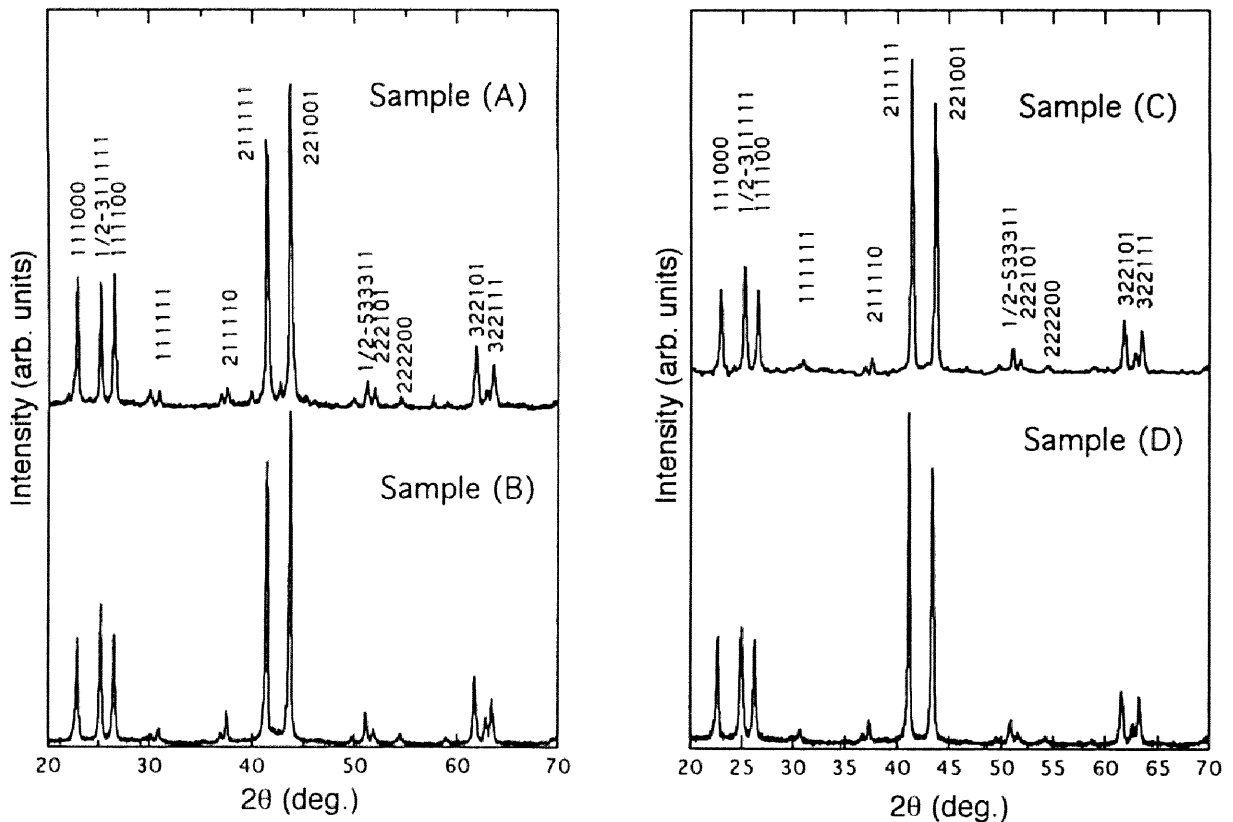


図9.1 Al-Pd-Re準結晶のX線回折スペクトル.

ークが、試料(C)と試料(D)に比較するとやや小さくなっている。

図9.2には、2~300Kにおける各試料の比抵抗の温度依存性を示す。全ての試料の比抵抗は、全温度領域で負の温度依存性TCR (Temperature Coefficient of Resistivity) を有していた。特に、比抵抗の高い試料(C)および試料(D)では、30 K以下の低温域において、温度を低下させると共に、比抵抗は極めて急激に上昇している様子が確認できる。

表9.1に示した試料(A)と試料(B)の電子比熱係数の値は、ほぼ同じ値をである。またその値は、すでに報告されているAl-Pd-Re準結晶や他のM I型準結晶の電子比熱係数<sup>[8][10][13]</sup>とほぼ同程度である。一方、

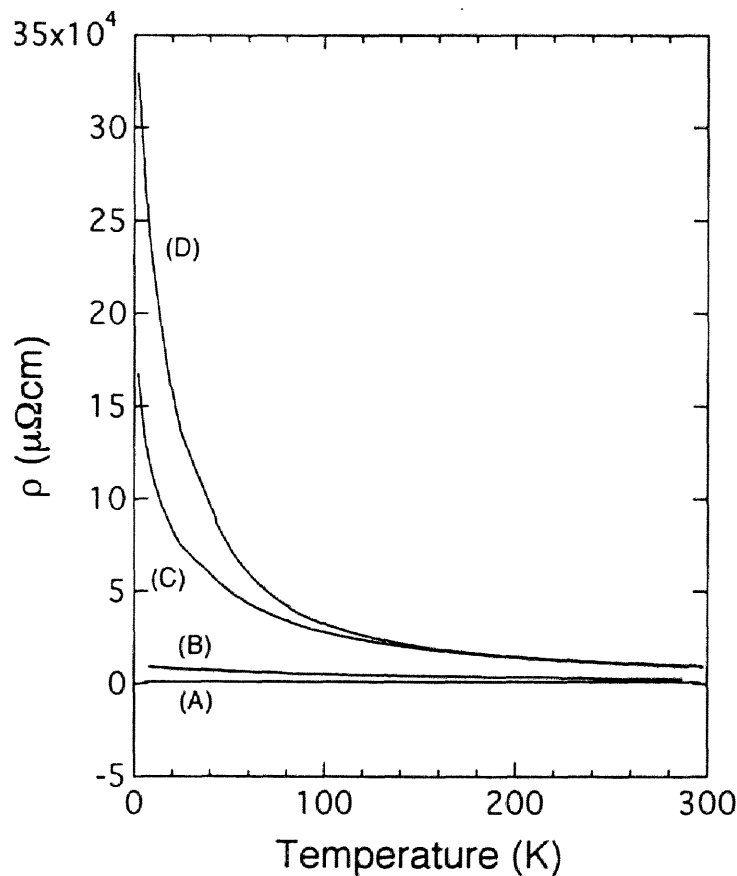


図9.2 Al-Pd-Re準結晶の比抵抗の温度依存性。

試料(A)と試料(B)の比抵抗は約10倍も変化している。このことから、比抵抗の組成依存性は、擬ギャップの深さには依存していないことが考察される。しかし、(A)および(B)において観測された電子比熱係数の値は、自由電子値と比較すると極めて小さく、比抵抗を更に上昇させる他の因子と共に複合的に寄与していることは間違いはないと考えられる。

XPSの測定を行い、最大強度で規格化した図を、図9.3に示す。図9.4に比較のために、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}$ のMI型準結晶のXPSスペクトルと、SXSSにより測定した $\text{MnL}_\alpha$ 、 $\text{PdL}_{\beta_{2,15}}$ および $\text{AlK}_\beta$ スペクトルを示す。また、図9.5には $\text{Al}_{52}\text{Mg}_{18}\text{Pd}_{30}$ のMI型準結晶に対して測定したXPSスペクトルと $\text{PdL}_{\beta_{2,15}}$ および $\text{AlK}_\beta$  SXSSスペクトルを示す。

Al-Pd-Re準結晶の場合、各電子軌道の散乱断面積の違いに依存して、XPSスペクトルは主にPd 4d電子と、Re 5d電子の寄与からなる。残念ながら、これら2つの電子の寄与を分離することはできないが、Al-Mg-Pd準結晶のスペクトルとAl-Pd-Mn準結晶のスペクトルを比較に用いればPd 4d電子と、Re 5d電子に関する情報が得られる。Al-Mg-Pd準結晶を用いる理由は、Pd以外の遷移金属がないためである。Al-Mg-Pd準結晶にはReが存在しないため、そのXPSを測定した場合ほぼPd 4d電子のスペクトルのみを見ていることになる。

また、Al-Pd-Mn準結晶は、AlとPdが共通でMnとReが同族元素であることからAl-Pd-Re準結晶と非常に良く似た電子構造を有することが期待される。Re 5d電子のSXSSスペクトルは装置の関係で観測することができない。しかし、Mn 3d電子のスペクトルは $\text{MnL}_\alpha$ 線としては観測することが可能であり、同族のReにおける5d電子が存在するエネルギーレベルを知ることができる。

Al-Pd-Re準結晶の場合、試料の組成と結合エネルギーから考えて、4.0eV付近に存在するメインピークはPd 4dバンドであり、図中(α)で示した肩構造が約5.0eVに観察される。Al-Mg-Pd準結晶に対するXPSとSXSSの測定によると、Al 3p軌道とPd 4d軌道が混成し、結合

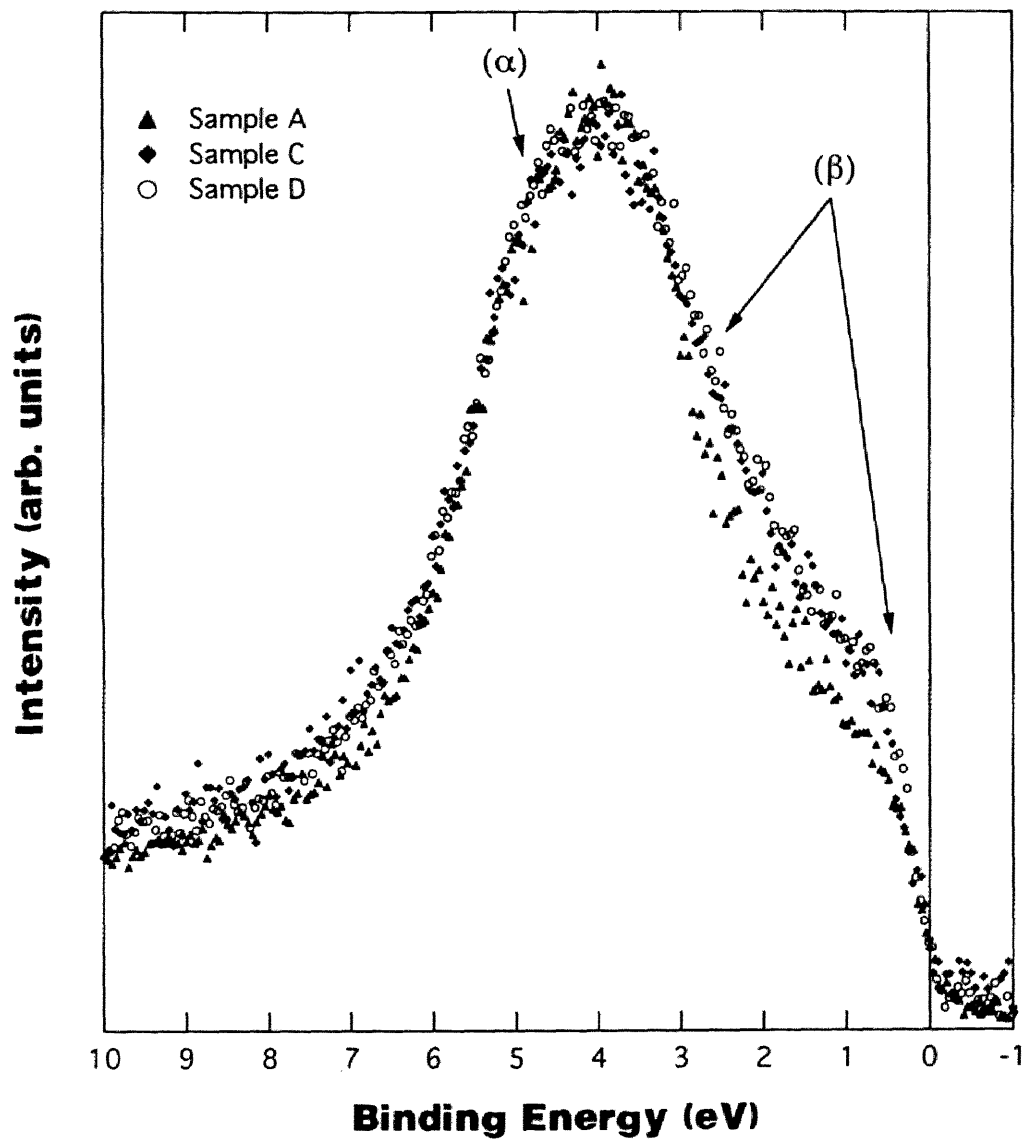


図 9.3 Al-Pd-Re 準結晶の XPS スペクトル。(α) は Al3p 電子と Pd4d 電子の結合準位を表す。また、(β) で示したエネルギー準位には、試料間で顕著な違いがみられる。

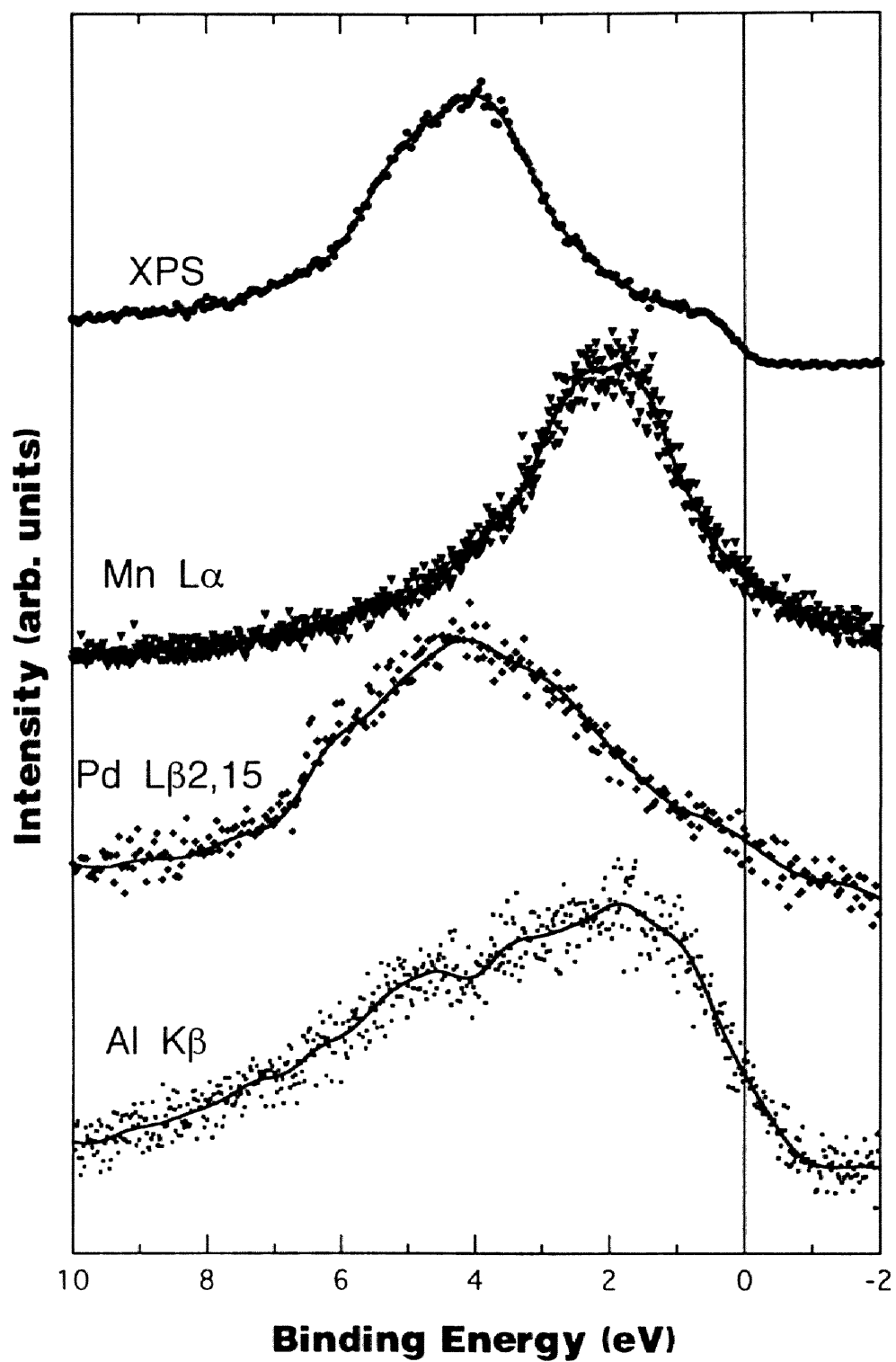


図 9.4 Al-Pd-Mn 準結晶の XPS および SXES スペクトル.

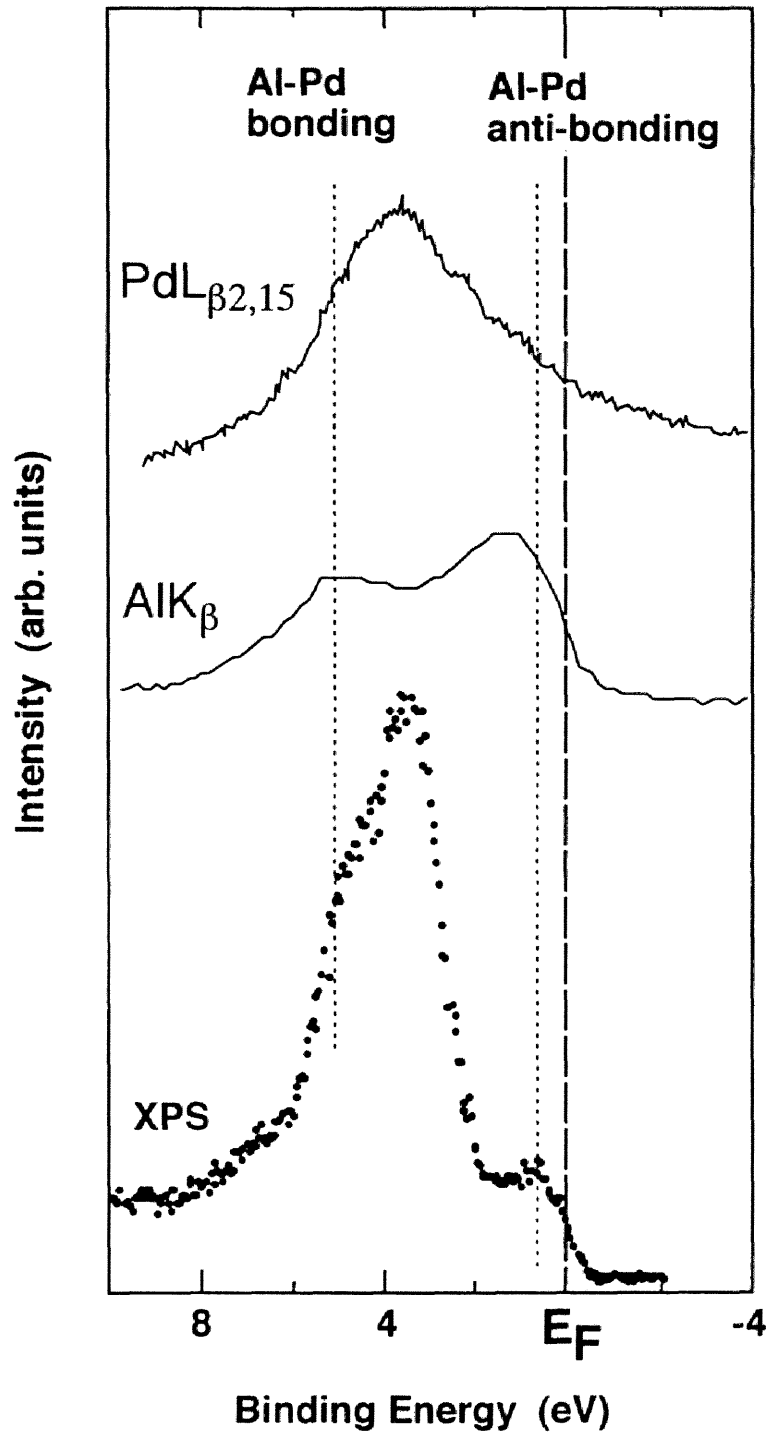


図 9.5 Al-Mg-Pd準結晶のXPSおよびSXPSスペクトル.



順位を5.0eV付近に、反結合準位を0.5eV付近にそれぞれ形成している[14]。同様の結合準位は、Al-Pd-Mn準結晶のスペクトルにも現れていることから、Al-Pd-Mn準結晶のXPSスペクトルの5.0eV付近に現れた肩構造は、Al 3p-Pd 4d電子間の結合準位であることが予想される。

更に重要なことは、0.5~3.0eVにかけて組成依存性が顕著に確認されることである。比抵抗の高い試料(C)および試料(D)では、その結合エネルギー範囲では状態が少ないが、定比抵抗の試料(A)と試料(B)では、状態がより多く存在する。この領域のXPSにおける観測強度は、Al-Mg-Pd準結晶で観測される測定強度より大きいことや、Al-Pd-Mn準結晶においてMnの3dバンドが存在することを考慮にいと、このエネルギーレベルにはRe 5dバンドがPd 4dバンドと重なるように存在していると解釈できる。しかし、Re 5dバンドが位置すると考えられるこのエネルギーレベル(0.5~3.0eV)において、状態が少ない試料(A)と状態が多い試料(C)および(D)のRe濃度は全く同じであり、状態の大小を単純にRe濃度から考えることはできない。

図9.6にSXSにより測定した各試料に対する、PdL<sub>β2,15</sub>スペクトルとAlK<sub>β</sub>スペクトルを示す。特に注目すべきことに、高比抵抗の試料と低比抵抗の試料の差としてXPSで観測された0.5~3.0eVにかけての状態の差が、PdL<sub>β2,15</sub>スペクトルにも観測されている。このことから、0.5~3.0eVにかけてXPSの強度の差となって現れたのは、Re 5d電子の状態の差ではなく、Pd 4d電子の状態に差であることが判明した。しかし、そのエネルギーレベルにRe 5d電子は依然として存在するために、XPSの全体的な強度はAl-Mg-Pd準結晶よりも遥かに大きくなっていることも事実である。

また、Al-Mg-Pd準結晶のPdL<sub>β2,15</sub>スペクトルには、試料(A)で観測された0.5~3.0eVにかけての窪みが存在しないことも重要である。総合的に判断すると、比抵抗の低い試料(A)では、ReとPdが同じエネルギーレベルに存在することによりPd 4d電子とRe 5d電子が相互作用を起こし、結果的にPd 4d電子のSXSスペクトルにAl-Mg-Pd準結晶には現

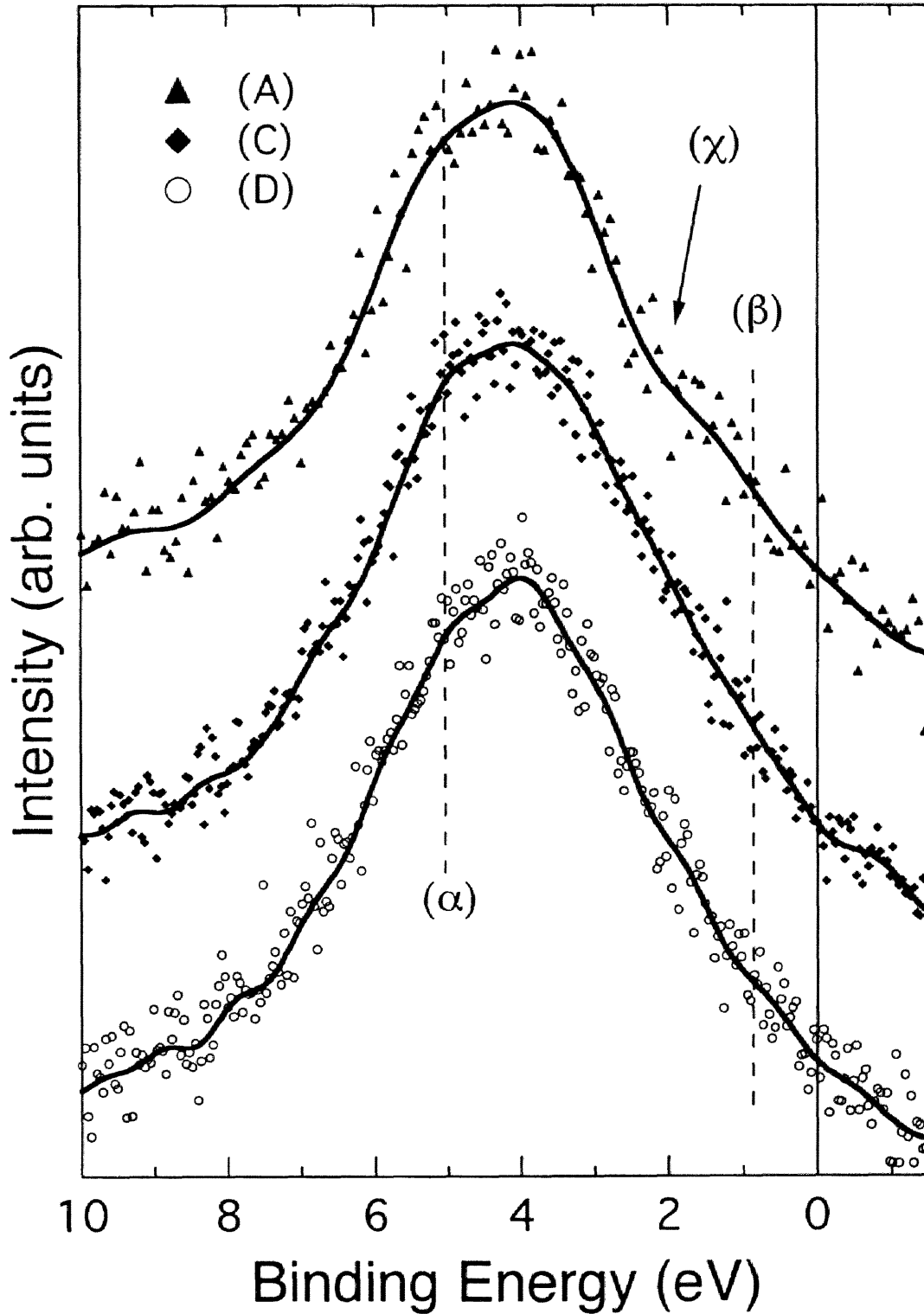


図 9.6 Al-Pd-Re 準結晶の Pd  $L_{2,3}$  スペクトル。図中 (α) で示した位置には Al3p 電子との結合準位が形成している。また、(β) で示した位置にはわずかに膨らみがあり、Al3p 電子との反結合準位が形成していると考えられる。試料 (A) では (γ) で示した位置に窪みがあるが、試料 (C) および (D) では、同様の窪みが形成していないことがわかる。試料 (C) および (D) のスペクトルの形状は Al-Mg-Pd 系で観測された形状に良く似ている。

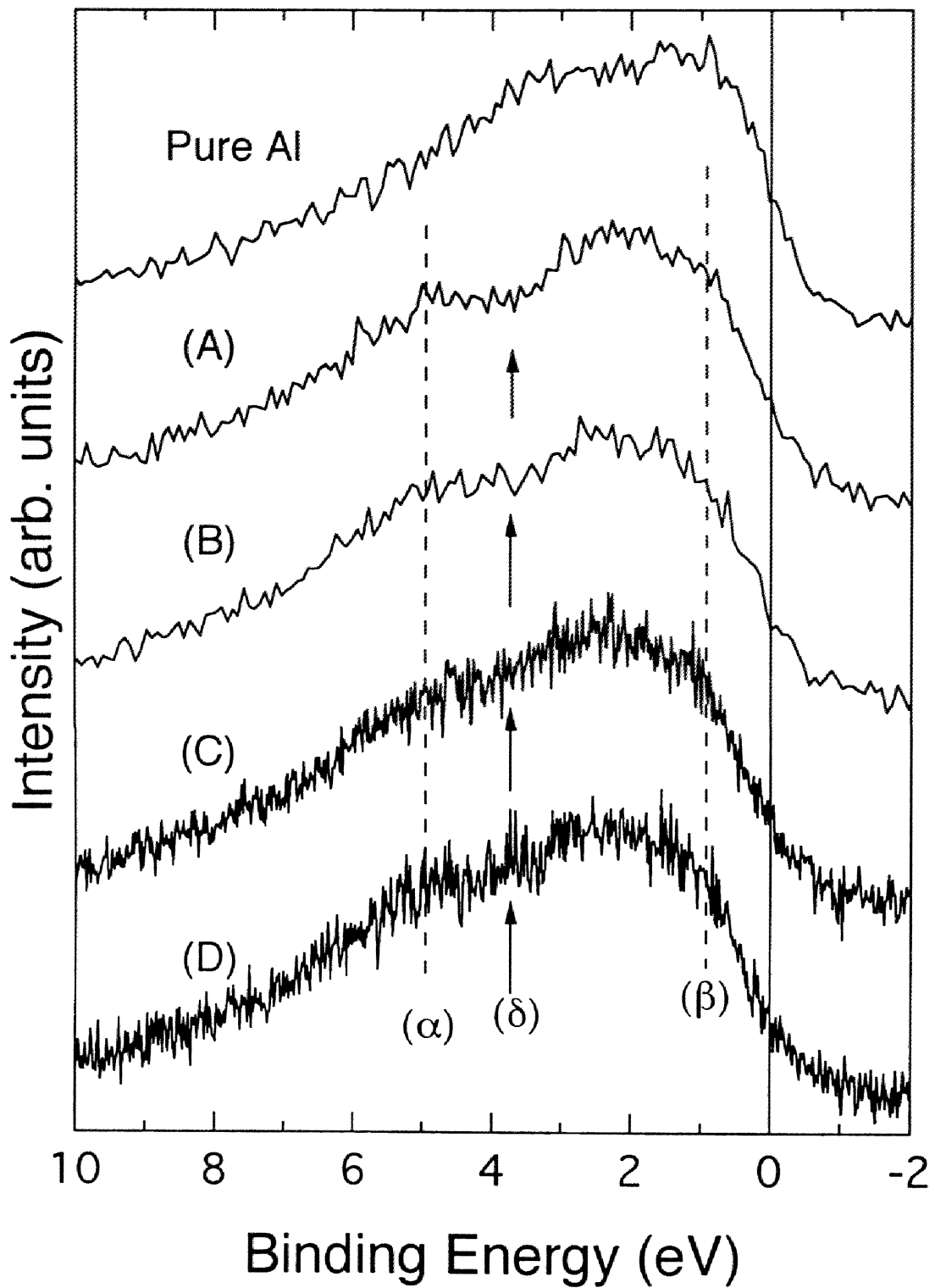


図 9.7 Al-Pd-Re 準結晶の  $AlK\beta$  スペクトル。図中 (α) および (β) で示した位置には、Pd4d 電子との結合および反結合準位がに対応するこぶ構造が形成している。試料 (A) および (B) には (δ) の位置に窪みが観察される。一方、高比抵抗の (C) および (D) ではその位置に明らかにこぶが形成している。

れなかった窪みを形成する。一方、高比抵抗の試料ではReとPdの相互作用がなんらかの原因により弱くなり、その結果Pd 4 d電子のS X SスペクトルはAl-Mg-Pd準結晶の場合と非常に良く似た構造になっていると考えられる。

次に、 $AlK_{\beta}$ スペクトルを比較する。約5.0eVと0.5~1.0eV付近で、それぞれにAl-Mg-Pd準結晶で観測されたAl-Pdの結合準位と反結合準位に相当する構造が存在している。試料(A)および試料(B)のスペクトルは、Al-Mg-Pd準結晶における $AlK_{\beta}$ スペクトルと非常に良くにており、Alは主にPdとだけ結合している様子が観測される。一方、高比抵抗の試料(C)および(D)では、Al-Pdの結合準位と反結合準位に加えて、約3.8eV付近に新たな構造が形成していることがわかる。しかも、このエネルギーレベルの変化はPd $L_{\beta_{2,15}}$ スペクトルには観察されないことから、Re 5 d電子とAl 3 p電子との相互作用による構造であることが予想される。この構造の大きさが比抵抗と直接対応している。

X P S および S X S スペクトルに現れる構造について観測された事項をまとめると以下のようなになる。全ての試料で、Al 3 p-Pd 4 d電子間の軌道の構成に対応する結合準位が約5.0eVに、反結合準位が約0.5eVにそれぞれ観測される。Al 3 p-Pd 4 d間の電子軌道の混成に加え、比抵抗が小さい試料ではPd 4 dとRe 5 d電子が混成をおこし、約2~3eVにおけるPd 4 d電子の状態密度を減少させている。一方、比抵抗の大きな試料では、Re 5 d電子とAl 3 p電子の軌道混成が優先的に生じ、Pd 4 dとRe 5 d電子電子の混成による効果がなくなる。これらの効果を模式図にして図9.7に示す。

一般的に、伝導に寄与している電子は主にs, p-電子である。Al-Pd-Re準結晶の価電子帯にはAl 3 p電子が存在し、最も伝導に寄与すると考えられる。比抵抗が小さい試料では、Al 3 p電子はPd 4 d電子と優先的に結合しているだけであるが、高比抵抗の試料では、Al 3 p電子はPd 4 d電子に加えてRe 5 d電子とも結合している。 $E_F$ に擬ギャップが存在することは確かであることから、伝導に寄与できる電子の絶対数が少ない。

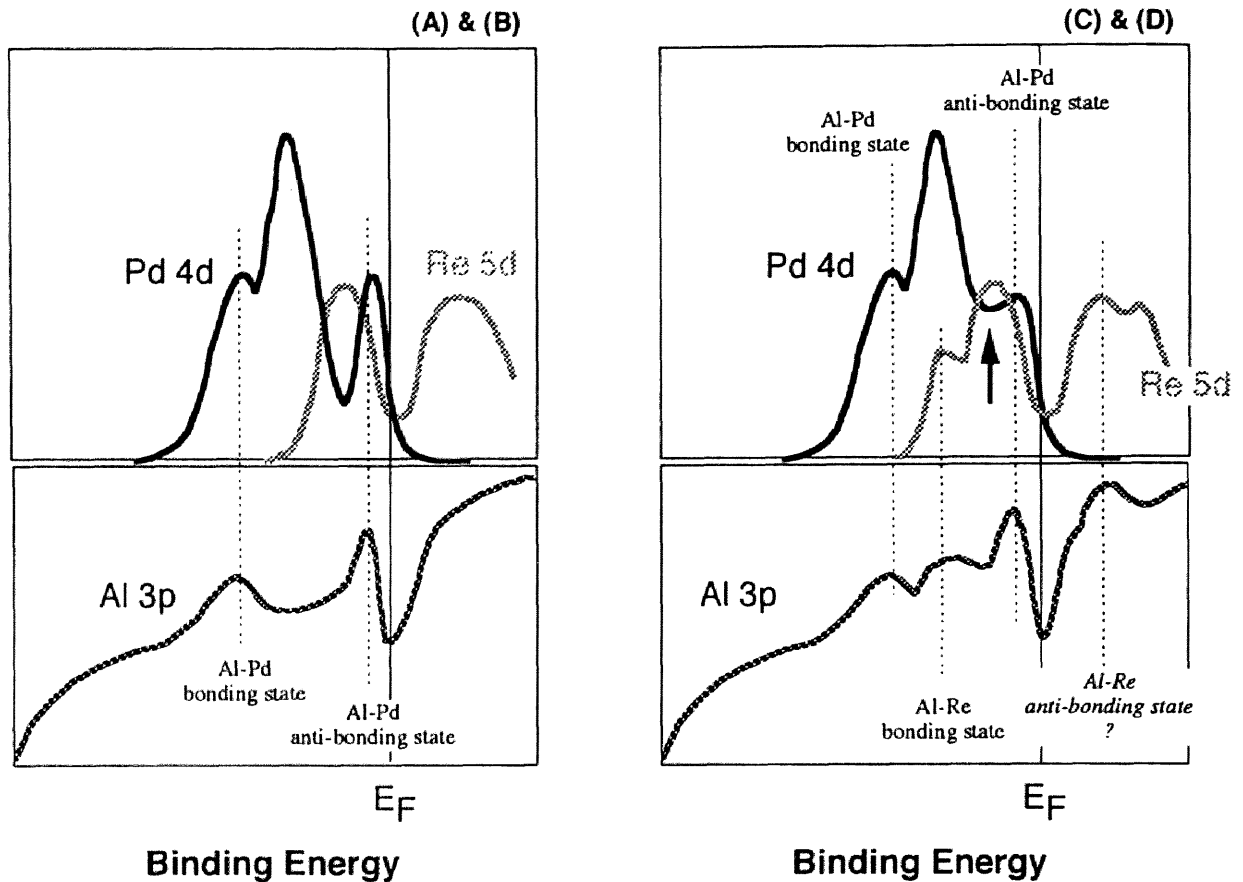


図 9.8 Al-Pd-Re 準結晶の価電子帯構造の模式図。低比抵抗と高比抵抗の電子構造の違いを記した。高比抵抗準結晶の Al と Re の反結合準位は、非占有レベルに存在することが予想されるので、図中にはそれも合わせて描いてある。

さらに、伝導に寄与できる電子が、電子軌道間の結合により、移動度を減少させられることにより、高比抵抗が生まれていると考察される。Al-Pd-Re 準結晶では、Al 3p 電子が Pd 4d 電子に加えて Re 5d 電子と複雑に結合している効果が、極めて大きな比抵抗として現れたと考察される。

## 9.4 結言

本章では，XPS，SX S および電子比熱係数を測定することにより，Al-Pd-Re 準結晶の電子構造を明らかにした．電子比熱係数を測定した結果，全てのAl-Pd-Re 準結晶の電子状態密度の $E_F$ 付近には，深い擬ギャップが存在し，伝導に寄与するキャリアー数がRT型準結晶より少ないことが明らかになった．また，XPS およびSX S により，伝導電子間の共有結合的な相互作用が存在することを明らかにした．特に比抵抗の高い試料では，伝導に寄与すると考えられるAl 3p電子がPd 4d電子に加えRe 5電子と強く結合していた．すなわち，キャリアー数の減少に加え，共有結合性によりキャリアーの移動度が極端に減少したことが，非常に高い比抵抗の原因であると結論した．比抵抗の高くなる条件の一つである擬ギャップは，準結晶の形成に伴い生じることから組成変化に鈍感である．一方，伝導電子間の共有結合的な相互作用は，組成的に極めて限定的となり，その結果，条件を外れた準結晶の比抵抗は著しく減少していると考察した．

## 参考文献

- [1] U.Mizutani, A.Kamiya, T.Matsuda and S.Takeuchi : Mat. Sci. Eng., **A133** (1991) 111.
- [2] T.Matsuda, I.Ohara, H.Sati, S.Ohashi and U.Mizutani : J. Phys. Condensed Matter **1** (1989) 4087.
- [3] A.P.Tasi, A.Inoue and T.Masumoto, Jpn. J. App.Phys. **26** (1987) L1505.
- [4] A.P.Tasi, A.Inoue and T.Masumoto, Jpn. J. App.Phys. **27** (1988) L1587.
- [5] A.P.Tasi, A.Inoue, Y.Yokokawa and T.Masumoto, Jpn. J. App.Phys. **29** (1990) L1161.
- [6] P.Lanco, C.Berger, F.Cryot-Lackmann and A.Sulipice : J. Non-Cryst. Solids, **153&154** (1993) 325.
- [7] S.J.Poon : Adv.Phys., **41** (1988) 303.
- [8] T.Klein, C.Berger, G.Fourcaudot, J.C.Grieco and J.C.Lasjaunias : J. Non-Cryst. Solids, **153&154** (1993) 312.
- [9] S.J.Poon, J. Non-Cryst. Solids, **153&154** (1993) 334.
- [10] F.S.Pierce, Q.Guo and S.J.Poon : Phys. Rev. Lett., **73** (1994) 2220.
- [11] Y.Honda, K.Edagawa, A.Yoshioka, T.Hashimoto and S.Takeuchi : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 4929.
- [12] T.Takeuchi, Y.Yamada, U.Mizutani, Y.Honda, K.Edagawa and S.Takeuchi : Proc. of ICQ5, (1995), Avignon, France.
- [13] F.S.Pierce, P.A.Bancel, B.D.Biggs, Q.Guo and S.J.Poon : Phys. Rev. B, **47** (1993) 5670.
- [14] U.Mizutani, Y.Yamada, T.Takeuchi, K.Hashimoto, E.Belin, A.Sadoc, T.Yamauchi and T.Mtsuda : J. Phys. Condensed Matter, **6** (1994) 7335.

# 第 10 章

## ま と め



本論文では、準結晶の電子構造、電子輸送現象および相安定性に関する基礎研究を行った。以下に各章で行った研究内容と結果についてまとめる。

第1章「序論」では、準結晶研究の歴史を述べると共に、準結晶に関する研究が現在抱えている問題点を指摘した。また、その問題点を基に、本論文の位置付けを行い、研究目的を明らかにした。

準結晶がこれほどまでに注目された理由は、周期性を持たない構造にも関わらず構造因子が $\delta$ 関数の集合として観測されることにある。高次元法は、その準結晶の構造と回折現象を見事に説明する。第2章では、まず準結晶の概念を説明することから始め、この高次元法を用いて記述される準結晶の構造と回折現象に関する詳細な説明を行った。

第3章「近似結晶および関連結晶相」では、高次元法により準結晶の類似物として作成される近似結晶に関する定義を行った。また、近似結晶は高次元法により準結晶と関連付けられていることから、準結晶に用いた手法を踏襲して、その回折現象および構造を明らかにした。さらに、準結晶が関係するその他の結晶相に関しても、その構造的特徴を詳細に説明した。

第4章「実験方法および測定原理」では、試料作製法としてメカニカルアロイング(MA)法および液体急冷(LQ)法について説明を行った。また、相同定用に用いたX線回折法および電子線回折法、熱分析に用いたDSC、電子構造測定に用いたXPS、SXESおよび電子比熱係数測定法、電子輸送現象測定としてホール係数および比抵抗の測定に関する説明を行った。

第5章「MA法によるRT型準結晶および近似結晶の形成領域と相安定性」では、最初にMA法による準結晶の形成能を調べた。また、熱分析を用いて、MAにより得られた準結晶の熱力学的相安定性を調べ、準結晶の安定化に対する支配因子を議論した。さらに、準結晶を熱処理す

ることにより生成する近似結晶の生成範囲を調べ、準結晶の形成能との関係を考察した。以下にその結果をまとめる。

遠心加速度を150GでMAを行うと、30分程度でAl-Mg-Zn準結晶を得ることができる。したがって、準結晶の組成領域を探索する方法として、MA法は極めて有効な手段であると判断される。MA法を用いて探索を行った結果、Al-Mg-Zn系合金系における準結晶の形成領域を決定した。その領域は、(1/1-1/1-1/1)近似結晶であるFK相の生成領域と、その近傍に極めて広範囲に分布していた。MAにより得られる準結晶の形成範囲は、液体急冷法による範囲よりも広いことを確認し、試料作製のプロセスの特徴が準結晶の生成領域の違いとして現れていることを考察した。

MA法を用いることにより、Al-Mg-X (X=Pd, Ag, Cu)合金系RT型準結晶も作製可能であることを見いだした。したがって、全てのMg基RT型準結晶の作製法としてMA法を用いることができると判断した。MA法と熱分析を複合的に用いた結果、Al-Mg-X (X=Zn, Pd, AgおよびCu)合金系において、準結晶及び(1/1-1/1-1/1)近似結晶の生成領域は、Mg濃度と平均価電子濃度( $e/a$ )により系統的に評価出来ることを見いだした。 $e/a$ による整理法が極めて有効であることから、準結晶相と近似結晶相は電子化合物であると結論した。

また本章における研究で、熱力学的に安定な準結晶相と(2/1-2/1-2/1)近似結晶相をAl-Mg-Zn合金系において発見した。今までに、これらの安定相に関する報告はなく、本研究で初めて見いだしたと言える。

第6章「Al-Mg-Zn準結晶と近似結晶の電子構造と電子輸送現象」では、第5章で準結晶相と近似結晶相が電子化合物であると結論したことを受け、電子構造を測定することにより準結晶の安定化機構を確認する研究を行った。さらに、電子輸送現象を測定し、準結晶および近似結晶の電子輸送現象を議論した。第6章で得られた結論および考察をまとめ以下に示す。

Al-Mg-Zn合金系では、準結晶と近似結晶の電子構造は、ほぼ自由電

子 (N.F.E.) 近似が良く成り立つ。(1/1-1/1-1/1) 近似結晶および準結晶相で、フェルミレベル近傍にフェルミ面 (F.S.) とブリルアンゾーン (B.Z.) の相互作用に起因する擬ギャップが形成されていることを明らかにした。(1/1-1/1-1/1) 近似結晶と準結晶の擬ギャップの形状は、それぞれのB.Z.の形状に依存した。すなわち、対称性の高い準結晶の擬ギャップは深く狭く、対称性の低い1/1-近似結晶は浅く広い擬ギャップを有する。準結晶と各近似結晶は、F.S.とB.Z.の相互作用による電子系のエネルギーの低下により熱力学的相安定性を得ている。したがって、価電子帯構造の違いは、準結晶と近似結晶の安定化組成範囲が異なることを表しており、実験結果はまさにそれを裏付けていた。以上のことから、準結晶と近似結晶は、主に価電子のエネルギーの寄与により安定化する電子化合物であることを電子構造の側面から結論した。

ただし、準結晶と近似結晶の安定性には、電子系のエネルギーのみで安定化しているわけではない。実験結果より、体積充填率に関連してMg濃度が、各相の相安定性に極めて強く影響を与えることがわかった。しかも、(1/0-1/0-1/0) 近似結晶、(1/1-1/1-1/1) 近似結晶、(2/1-2/1-2/1) 近似結晶さらに準結晶になるに従い、徐々にMg濃度が増加していることを発見した。

(1/1-1/1-1/1) 近似結晶の構造は、近似度が低いことに起因して、準結晶と異なった物性を示す。また、擬ギャップが現れ安定化する電子濃度もまた明らかに異なっていた。(2/1-2/1-2/1) 近似結晶なり近似度が上昇すると、その構造は準結晶の近づく。その結果、(2/1-2/1-2/1) 近似結晶の安定化条件は準結晶とほぼ同じになり、準結晶安定組成の極く近傍に安定相として存在する。(1/1-1/1-1/1) 近似結晶の比抵抗は準結晶の比抵抗と絶対値および温度依存性が大きく異なっていたが、(2/1-2/1-2/1) 近似結晶では、比抵抗の特徴(絶対値および温度依存性)は準結晶と極めて良く似ている。このことは、Al-Mg-Zn合金系において、伝導電子にとり(2/1-2/1-2/1) 近似結晶はすでに準結晶と区別がつかない構造であることを意味する。

第7章「RT型準結晶の電子構造」では、Al-Mg-Zn準結晶以外のRT型準結晶の電子構造の測定を行い、RT型準結晶の中でAl-Mg-Pd準結晶とAl-Li-Cu準結晶の特徴を考察した。以下にその結果を示す。

Al-Mg-Pd準結晶においても、Al-Mg-Zn系と同様に、比抵抗の平均価電子濃度依存性が確認された。Al-Mg-Pd準結晶の比抵抗値は、Al-Mg-Zn準結晶の値より1.5倍ほど大きい。Al-Mg-Pd準結晶ではフェルミレベルにおける電子状態密度 $D(E_F)$ が、Al-Mg-Zn準結晶と同程度に小さいことに加えて、 $E_F$ 上のPd 4d-電子が伝導電子に影響を与え、その移動度を減少させたことが原因であると考察した。

Al-Li-Cu準結晶の比抵抗は、RT型準結晶として分類される準結晶の中で異常なほど高い。電子構造にその原因があると考え、Al-Li-Cu準結晶のAl 3p-バンドを測定したところ、他のRT型準結晶のAl 3p-バンドと比較して、幅が極端に狭くなっていることを確認した。準結晶構造中至る所に存在するAlの12原子正20面体クラスターが、共有結合的になっている可能性あり、その共有結合的電子状態がAl-Li-Cu準結晶の比抵抗を著しく上昇させていると考察した。

第8章「C14-Laves相(MgZn<sub>2</sub>)の電子構造と相安定性」では、関連結晶相であるC14-Laves相の電子構造と相安定性の相関を調べた。電子化合物の安定性に関する理論は、N.F.E.近似を基に議論されるが、電子化合物の形成範囲の定量的な解釈にまで至っていない。

C14-Laves相は、第5章において電子化合物であると判断され、しかも(1/1-1/1-1/1)近似結晶と安定性を競っているため、双方の金属間化合物の電子構造の変化と、相安定性を比較し議論した。その結果、C14-Laves相も準結晶および1/1-近似結晶と同様にフェルミレベル上に擬ギャップが存在する電子化合物であることがわかった。

また、1/1-近似結晶では、AlおよびZnはほとんど可換であったが、C14-Laves相ではAlは優先的にZnサイトに置換するわけではない。FK相の場合、AlとZnの置換は単純に価電子濃度を変化させるに過ぎなかったが、C14-Lavse相では、MgサイトにAlが入ってしまい、構造に

大きな歪みを導入する。電子濃度を変化させた効果でなく、歪みの効果によりC14-Laves相の安定性は急激に減少することが判明した。各金属間化合物の相安定性には、価電子濃度だけではなく必然的に他の因子が影響を与えている。したがって、相安定性を議論するためには、それら全ての因子を総合的に評価しなければならないと考察した。

第9章「Al-Pd-Re高比抵抗準結晶の電子構造」では、現在報告されている中で、最も高い比抵抗を有するAl-Pd-Re準結晶の電子構造を測定することにより、その特異な比抵抗を産み出す原因を考察した。

電子比熱係数を測定した結果、全てのAl-Pd-Re準結晶の電子状態密度の $E_F$ 付近には、深い擬ギャップが存在し、伝導に寄与するキャリアー数がRT型準結晶より少ないことが明らかになった。また、XPSおよびSX Sにより、伝導電子間の共有結合的な相互作用が存在することを明らかにした。特に比抵抗の高い試料では、伝導に寄与すると考えられるAl 3p電子がPd 4d電子に加えRe 5電子と強く結合していた。すなわち、キャリアー数の減少に加え、共有結合性によりキャリアーの移動度が極端に減少したことが、非常に高い比抵抗の原因であると結論した。

比抵抗の高くなる条件の一つである擬ギャップは、準結晶の生成する全ての組成において確認されることから、組成変化に比較的鈍感であると判断される。一方、伝導電子間の共有結合的な相互作用は、組成変化に極めて敏感になり、その結果、条件を外れた準結晶の比抵抗は著しく減少していると考察した。

以上述べてきた準結晶構造が有する電子構造と電子輸送現象に関する基礎研究は、準結晶の構造や物性に関する統一的な解釈を与える有効な手掛かりになったことを信じる。また、準結晶のみならず、全ての金属間化合物に関して統一的な見解を与える研究が、本研究を基に、よりいっそう発展することを信じて本論分を締めくくりたい。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始一貫して御指導頂きました名古屋大学工学部教授 水谷宇一郎博士に心から感謝し、厚く御礼申し上げます。

本論文作成時に、貴重な御助言を頂きました名古屋大学工学部教授 石橋善弘博士ならびに同教授 森田健治博士に感謝の意を表します。

名古屋大学工学部助教授 福永俊晴博士、名古屋大学理工科学総合研究センター講師 山田裕博士、筑波大学助教授 古谷野有博士、名古屋大学工学部講師 松室昭仁博士ならびに名古屋大学工学部技官 星野善樹氏には、研究面のみならず私事に至るまで、様々なことでお世話になりました。慎んでここに、感謝の意を表します。

本研究の実施に御協力頂きました愛知教育大学教授松田猛博士、名古屋大学工学部技官 正中康博氏、愛知製鋼 村崎俊一氏ならびに栗本鐵鉦所 金子貫太郎氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、名古屋大学工学部 水谷研究室、同超高压力高温実験室ならびに愛知教育大学総合理学 松田研究室の皆さんの御協力に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行し、本論文をまとめることができましたのは、上記の方々の御指導、御協力によるものであると認識し、ここに改めて深く感謝し、御礼申し上げます。有り難うございました。

平成八年一月

竹内恒博



## I. 本論文に関連する投稿論文

1. Formation of quasicrystals and approximant crystals by mechanical alloying in Mg-Al-Zn alloy system  
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.156-158, pp. 914-917, (1993).  
T. Takeuchi, S. Murasaki, A. Matsumuro and U. Mizutani.
2. Formation of quasicrystals and approximant crystals by mechanical alloying in Mg-Al-Zn alloy system  
Materials Transactions, JIM, Vol. 34, No. 2, pp. 102-108, (1993).  
U. Mizutani, T. Takeuchi and T. Fukunaga.
3. MAにより得られたMg-Al-Zn系準結晶と近似結晶  
粉体及び粉末冶金, 第40巻, 第3号, pp. 307-310, (1993).  
竹内恒博、金子貫太郎、山田裕、福永俊晴、水谷宇一郎.
4. MA法により作製した Mg-Al-Pd系準結晶と近似結晶  
粉体及び粉末冶金, 第40巻, 第3号, pp. 951-954, (1993).  
竹内恒博、山田裕、福永俊晴、水谷宇一郎
5. Acceleration dependence of formation of quasicrystals and amorphous alloys by a high energy planetary ball mill  
Journal of Materials Science Letters, Vol. 12, pp. 629-632, (1993).  
U. Mizutani, T. Takeuchi, T. Fukunaga and S. Murasaki.
6. Studies of Mg-Al-Pd icosahedral quasicrystals and approximant crystals synthesized by the mechanical alloying process  
Materials Science and Engineering, Vol. A181/A182, pp. 828-832, (1994).  
T. Takeuchi, Y. Yamada, T. Fukunaga and U. Mizutani.
7. Effects of ambient temperature and acceleration on various mechanical alloying products: Mg-Al-Zn quasicrystals, Ni-Zr amorphous alloys and amorphous Se  
Materials Science and Engineering, Vol. A181/A182, pp. 224-228, (1994).  
T. Takeuchi, T. Koyano, M. Utsumi, T. Fukunaga, K. Kaneko and U. Mizutani.
8. Valence band structure and electron transport properties in rhombic triacontahedron and Mackay icosahedral type of Al-Mg-Pd and other quasicrystals.  
Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 6, pp. 7335-7350, (1994).  
U. Mizutani, Y. Yamada, T. Takeuchi, K. Hashimoto, E. Belin, A. Sadoc, T. Yamauchi and T. Matsuda.



9. Mg-Al-Zn準結晶及び近似結晶のメカニカルアロイング  
粉体及び粉末冶金, 第42巻, 第2号, pp. 215-219, (1995) .  
茶谷佳代, 竹内恒博, 福永俊晴, 水谷宇一郎.
10. Electronic structure, electron transport properties, and relative stability of icosahedral quasicrystals and their 1/1 and 2/1 approximants in the Al-Mg-Zn alloy system.  
Physical Review B, Vol. 52, No. 13, pp. 9300-9309, (1995).  
T. Takeuchi and U. Mizutani.
11. メカニカル・アロイングにおける環境効果  
粉体と工業, Vol. 27, No. 8, pp. 17-23, (1995) .  
水谷宇一郎, 竹内恒博, 山田裕.

## II. 本研究に関連する国際会議プロシーディング

1. Construction of milling intensity-temperature-transformation diagrams for various systems subjected to mechanical alloying  
First International Conference on Processing Materials for Properties, Hawaii, USA, pp. 671-674, (1993) .  
U. Mizutani, T. Takeuchi, T. Fukunaga, T. Koyano and K. Kaneko.
2. Valence band structure near the fermi level in the Al-Pd-Re icosahedral quasicrystal with an extremely large resistivity  
5th. International Conference on Quasicrystals, Avignon, France, (1995).  
T. Takeuchi, Y. Yamada, U. Mizutani, Y. Honda, K. Edagawa and S. Takeuchi.
3. Studies of the transformation process between cubic 1/1-approximant and icosahedral quasicrystal in Al-Mg-Zn system  
5th. International Conference on Quasicrystals, Avignon, France, (1995).  
U. Mizutani, K. Chatani, T. Takeuchi, Y. Yamada, N. Tanaka.
4. Electron transport properties and electronic structure of Al-Mg-Pd Mackay-type icosahedral quasicrystals  
5th. International Conference on Quasicrystals, Avignon, France, (1995).  
S. Yamaguchi, T. Takeuchi, Y. Yamada, U. Mizutani, T. Nakashima and T. Matsuda.

### III. その他の投稿論文

1. Preparation of Al-Pd-Mn Quasicrystal Films by Laser Ablation Method  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 33, pp. L736-L738, (1994).  
N. Ichikawa, O. Matsumoto, T. Hara, T. Kitahara, T. Yamauchi, T. Matsuda, T. Takeuchi and U. Mizutani.

### IV. 学会講演概要等

1. MAによるMg-Al-Zn系準結晶の生成過程における温度効果  
日本金属学講演概要, (第110回, 千葉), No. 417, (1992).  
竹内恒博, 村崎俊一, 水谷宇一郎.
2. Formation of quasicrystals and approximant crystals by mechanical alloying in Mg-Al-Zn alloy system.  
Abstracts part II of 8th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Wien, Austria, No. PC-085, (1992).  
T. Takeuchi, S. Murasaki, A. Matsumuro and U. Mizutani
3. MAにより作製したMg-Al-Zn系準結晶と近似結晶に関する研究  
日本金属学講演概要, (第111回, 富山), No. 512, (1992).  
竹内恒博, 福永俊晴, 水谷宇一郎
4. MAにより作製したMg-Al-Zn系準結晶と近似結晶に関する研究  
粉体及び粉末冶金協会秋季大会講演概要 (京都), No. 1-59, (1992).  
竹内恒博, 山田裕, 福永俊晴, 水谷宇一郎
5. 超高压下における準結晶, 近似結晶, アモルファス相の相変態  
第33回高压討論会講演概要 (熊本), No. 3B01, (1992).  
竹内恒博, 松室昭仁, 水谷宇一郎.
6. Phase transitions among quasicrystal, amorphous phase and approximant phases under high pressure.  
KEK Photon factory Active Report, #10, pp.422, (1992).  
T. Takeuchi, K. Kato, A. Matsumuro, K. Kikegawa, U. Mizutani.
7. 高速遊星型ボールミルによる非平衡相の生成

株式会社栗本鐵工所 栗本技報, No. 28, pp. 28, (1993) .  
竹内恒博, 金子貫太郎, 水谷宇一郎.

8. ミリング強度と環境温度が及ぼすMA効果  
---準結晶, アモルファス合金そして半導体Se---  
日本金属学講演概要, (第112回, 横浜), No. 454, (1993) .  
竹内恒博, 内海誠, 金子貫太郎, 古谷野有, 福永俊晴, 水谷宇一郎, 他 1 名.
9. MA法により作製したMg系準結晶及び近似結晶に関する研究  
日本金属学講演概要, (第112回, 横浜), No. 761, (1993) .  
竹内恒博, 山田裕, 福永俊晴, 水谷宇一郎
10. MA法により作製したMg系準結晶及び近似結晶に関する研究  
粉体及び粉末冶金協会春季大会講演概要(東京), No. 2-60, (1993) .  
竹内恒博, 山田裕, 福永俊晴, 水谷宇一郎
11. Ambient temperature and acceleration effects on various mechanical alloying products: Mg-Al-Zn quasicrystals, Ni-Zr amorphous alloys and amorphous Se.  
Abstracts of 8th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Sendai, Japan, No. 23E 1-7, (1993) .  
T. Takeuchi, K.Kaneko, T. Koyano, M. Utsimi, T.Fukunaga and U.Mizutani.
12. Studies of Mg-based icosahedral quasicrystals and approximant crystals synthesized by mechanical alloying process.  
Abstracts of 8th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Sendai, Japan, No. 26E 6-16, (1993) .  
T. Takeuchi, Y. Yamada, T. Fukunaga and U. Mizutani.
13. MA法によるMg系菱型 3 0 面体型準結晶相の探索  
日本金属学講演概要, (第113回, 名古屋), No. 950, (1993) .  
竹内恒博, 桜井豪, 山田裕, 水谷宇一郎
14. RT型準結晶と近似結晶の電子物性と電子構造  
日本金属学講演概要, (第114回, 東京), No. 863, (1994) .  
竹内恒博, 山田裕, 水谷宇一郎, 横山享伸, 松田猛.
15. 準結晶の電子構造と電子物性  
島津製作所第13回電子線マイクロアナリシス研究懇談会講演要旨集, pp. 5-1 ~5-8, (1994) .  
竹内恒博, 山田裕, 水谷宇一郎.

16. Mg-Al-Zn系準結晶と近似結晶の電子構造及び電子輸送現象  
日本金属学講演概要, (第115回, 福岡), No. 430, (1994).  
竹内恒博, 水谷宇一郎.
  
17. Al-Pd-Re系準結晶の電子構造  
日本金属学講演概要, (第115回, 福岡), No. 424, (1994).  
竹内恒博, 山田裕, 水谷宇一郎, 本田祐子, 枝川圭一, 竹内伸.
  
18. RT型準結晶及び近似結晶の電子構造  
日本物理学会講演概要集(第50回年会, 第3分冊, 横浜), No. 31a-F-11,  
(1995).  
竹内恒博, 岩上渉, 山田裕, 水谷宇一郎
  
19. Al-Pd-Re系準結晶の電子構造  
日本金属学講演概要, (第116回, 東京), No. 211, (1995).  
竹内恒博, 山田裕, 水谷宇一郎, 本田祐子, 枝川圭一, 竹内伸.
  
20. Valence band structure near the fermi level in the Al-Pd-Re icosahedral  
quasicrystal with an extremely large resistivity  
Abstracts of 5th International conference on quasicrystals, Anignon, France,  
No. 22pc22 (D-137), (1995).  
T. Takeuchi, U. Mizutani, Y. Honda, Y. Yamada, K. Edagawa and S. Takeuchi.
  
21. Studies of transformation process between cubic 1/1-approximant and  
icosahedral quasicrystal in Al-Mg-Zn system  
Abstracts of 5th International conference on quasicrystals, Anignon, France,  
No. 23pc24 (E-138), (1995).  
U. Mizutani, K. Chatani, T. Takeuchi, Y. Yamada and N. Taknaka.
  
22. Electron transport properties and electronic structure of Al-Mg-Pd Mackay-type  
Icosahedral Quasicrystals  
Abstracts of 5th International conference on quasicrystals, Anignon, France,  
No. 23pc44 (D-139), (1995).  
S. Yamaguchi, T. Takeuchi, Y. Yamada, T. Nakashima, T. Matsuda and  
U. Mizutani.
  
23. 電子化合物の電子構造---RT型準結晶, 近似結晶, C14Laves相---  
日本物理学会講演概要集(1995年秋の分科会, 第3分冊, 横浜), No. 27a-T-  
3, (1995).  
竹内恒博, 山田裕, 水谷宇一郎.