

報告番号	※甲	第3441号
------	----	--------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 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

氏 名 竹内恒博

論 文 内 容 の 要 旨

結晶と同様にデルタ関数的な回折点の集合として回折像が得られるにも関わらず，結晶には存在し得ない正20面体的な回転対称性を有している準結晶が発見されたのは1984年であり，すでに11年が経過した．準結晶の発見以来，その独特な構造と，その構造により産み出される物性について様々な研究が行われてきた．

準結晶が熱力学的安定相として発見されるに至り，その安定化機構が研究されるようになってきた．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明らかになってきた．このような特徴を有する金属間化合物は電子化合物と呼ばれている．電子化合物の安定性には，フェルミ面とブリルアンゾーンの相互作用により，電子状態密度のフェルミレベル直下に状態密度の極大が形成し，フェルミレベル付近に擬ギャップと呼ばれる状態密度の窪みが形成することが重要な役割を果たすことが一般的に認識されている．そのため，準結晶のフェルミ準位近傍における状態密度の研究は特に注目を集め，実験的には電子比熱係数に関する研究が行われた．その結果，準結晶相の相安定性が高い電子濃度において，電子比熱係数が極めて小さな値をとることが示された．理論的には，初期に発見されたAl-Mn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-Fe合金系において，十数Åの範囲で準結晶と同一の構造を有する結晶相（近似結晶）を用いることにより，価電子帯構造の計算が行われた．準結晶のかわりに近似結晶が用いられたのは，準結晶は単位胞が定義できないために，電子構造を理論的に計算することが不可能だからである．これらの理論計算からも，フェルミ準位に擬ギャップが生成していることが確かめられた．このような研究から，準結晶相のフェルミ準位近傍における電子状態密度には，擬ギャップが存在することが一般的に受け入れられるようになってきた．

ところが，これまで近似結晶で行なわれた計算結果は，しばしば準結晶の特徴のようには扱われてきた．また，準結晶を用いた研究は数多く行われてきたが，理論計算に

用いられてきた近似結晶に関する実験研究はそれほど行なわれておらず、準結晶との比較に至ってはほとんどなされていないのが現状である。本研究では、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を詳細にかつ系統的に調べた。本論文は1章から10章で構成される。以下に、本論文の研究結果を要約する。

第1章では、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。

第2章では、準結晶の概念を説明し、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章では、高次元法により準結晶の類似物として位置付けられる近似結晶に関する定義を行った。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、高次元法を用いてその回折現象および構造に関する説明を行った。さらに、準結晶に関連する他の金属間化合物相の構造的特徴を説明した。

第4章では、研究に用いた試料作製法および測定法に関する詳細な説明を行った。

第5章では、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（以下MA法と略す）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した。また、得られた試料の熱分析を行い、準結晶と近似結晶の熱力学的安定性を考察した。以下にその結果を示す。

遠心加速度150GでMAを行うことにより、30分程度でAl-Mg-X ($X=Zn, Pd, Ag, Cu$) 準結晶を得ることに成功した。この結果から、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した。MA法を用いて準結晶相の形成領域を探索した結果、その領域は(1/1-1/1-1/1)近似結晶相の生成領域と、その近傍に広範囲に分布することが明らかになった。MA法により得られる準結晶の形成範囲は、液体急冷法により作製できる範囲よりもはるかに広いことが判明した。

MA法により作製された準結晶は、ほとんどが非平衡相であった。それらの準結晶の熱分析を行い、準結晶の熱力学的な安定性を調べた。同時に、熱処理により生成する近似結晶の生成範囲を決定した。その結果、Al-Mg-X ($X=Zn, Pd, Ag, Cu$) 合金系において、準結晶と(1/1-1/1-1/1)近似結晶の熱力学的安定性および生成領域は、Mg濃度と平均価電子濃度により整理できることを見いだした。この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、熱分析の結果、Al-Mg-Zn合金系では初めて、熱力学的に安定な準結晶と(2/1-2/1-2/1)近似結晶を発見した。

第6章では、Al-Mg-Zn合金系において準結晶相と近似結晶相の電子構造を測定し、平均価電子濃度を用いて整理することにより、準結晶相の電子構造と相安定性の関係を調べた。また、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について考察した。

(1/1-1/1-1/1)近似結晶および準結晶相で、フェルミ準位近傍に擬ギャップが形成していることを、光電子分光スペクトルと電子比熱係数の測定から明らかにした。

擬ギャップの形状は、それぞれのブリルアンゾーンの回転対称性に依存し、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(1/1-1/1-1/1)近似結晶は浅く広い擬ギャップを有することが予想される。また、準結晶と各近似結晶が、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のであれば、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の違いを表すはずである。本研究では、この考え方を裏付ける実験結果を得た。

(1/1-1/1-1/1)近似結晶は、準結晶に対する近似度が低いことに起因して、準結晶と明らかに異なる安定化条件と物性を呈する。(1/1-1/1-1/1)近似結晶に比較して近似度が高い(2/1-2/1-2/1)近似結晶の構造は、準結晶にかなり近づいていると言える。構造の類似性を反映して、(2/1-2/1-2/1)近似結晶に対して得られた安定化条件は、準結晶に極めて近いことがわかった。(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るが、(2/1-2/1-2/1)近似結晶では、比抵抗の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とを明らかにした。これらの実験事実から、理論計算に近似結晶を用いる場合には、準結晶に対する近似度を十分考慮する必要があると結論した。

第7章では、Al-Mg-Zn準結晶以外の菱型30面体型準結晶の電子構造の測定を行い、Al-Mg-Pd準結晶とAl-Li-Cu準結晶の特徴を調べた。以下にその結果を示す。

Al-Mg-Pd準結晶において、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準位における状態密度が、Al-Mg-Zn準結晶と同程度に小さいことに加えて、フェルミ準位に存在するPd 4d電子が伝導に寄与するs、p電子に大きな影響を与え、その移動度を減少させる。この複合的な効果が、高比抵抗を産み出す原因であると考察した。

Al-Li-Cu準結晶の比抵抗は、菱型30面体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。Al-Li-Cu準結晶のAl 3pバンドを測定したところ、他の準結晶のAl 3pバンドと比較して、バンド幅が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り、その共有結合的電子状態がフェルミ準位近傍の電子状態を支配していると考察した。その結果、Al-Li-Cu準結晶の比抵抗は大きな値を呈する。

第8章では、Al-Mg-Zn合金系でC14-ラーフェス相を作製し、その電子構造を準結晶と近似結晶の電子構造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した。以下にその結果を示す。

C14-ラーフェス相は電子化合物であり、(1/1-1/1-1/1)近似結晶と安定性を競い合っているので、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-ラーフェス相も準結晶および(1/1-1/1-1/1)近似結晶と同様にフェルミ準位に擬ギャップが存在することがわかった。(1/1-1/1-1/1)近似結晶では、AlおよびZnはほとんど可換であった。一方、C14-ラーフェス相では、AlはZnサイトのみならずMgサイトにも置換することが明らかになった。(1/1-1/1-1/1)近

似結晶の場合、AlとZnの置換は価電子濃度を変化させるに過ぎなかったが、C14-ラーフェス相では、Mgサイトが大きさの異なるAlで置換されることにより構造に著しい歪みが導入される。電子濃度を変化させた効果でなく、歪みの効果によりC14-ラーフェス相の安定性は急激に低下すると結論した。

第9章では、現在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、高比抵抗の原因を調べた。

電子比熱係数を測定した結果、全てのAl-Pd-Re準結晶のフェルミ準位付近の電子状態密度には深い擬ギャップが存在し、伝導に寄与するキャリア数が少ないことを明らかにした。光電子分光法および軟X線分光法の測定結果から、伝導電子間には共有結合的な相互作用が存在することを明らかにした。比抵抗の特に高い試料では、伝導に主に寄与すると考えられるAl 3p電子がPd 4d電子およびRe 5d電子と強く結合することがわかった。キャリア数が減少することに加え、高い共有結合性によりキャリアの移動度が極端に減少する。これが、金属材料としては異常なまでの高比抵抗を産み出す原因であると結論した。擬ギャップは、得られた全ての準結晶で確認されることから、組成変化に対して比較的鈍感であると考えられる。一方、伝導電子間の共有結合的な相互作用は、特定の組成で特に顕著になると考えられる。その結果、その組成からわずかに外れた組成をもつ準結晶では、比抵抗が著しく減少すると考察した。

第10章では、以上の各章の内容について要約した。