

Title	準結晶の熱力学的性質 : 振動と電子の状態密度および次元性
Author(s)	稲葉, 章
Citation	大阪大学低温センターだより. 120 p.19-p.23
Issue Date	2002-10
oaire:version	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12652">https://hdl.handle.net/11094/12652</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 準結晶の熱力学的性質

## — 振動と電子の状態密度および次元性 —

理学研究科 稲葉 章 (内線 5398)

E-mail: inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

ふつうの結晶学では受入れられない5回対称性をもつ「準結晶」が認知されたのは、キッテルの「固体物理学入門」に初登場した頃(第7版)<sup>[1]</sup>と考えるとよいだろう。発見当初は<sup>[2]</sup>急冷合金( $10^6 \text{ Ks}^{-1}$ 程度の冷却速度)でしか得られず、構造的にも熱力学的にもアモルファスと結晶の中間的な状態と考えられた。ノーベル賞受賞者である化学者ポーリングが、5回対称の回折パターンを受入れなかったのも認知を遅らせた原因かもしれない。はじめは巨大な単位胞をもつ結晶、もしくは双晶や欠陥だらけの結晶という理解であった。しかしその後、熱力学的に安定な準結晶が次々と作成された。その回折ピークは、結晶に比べ特に低角側で数が多く、しかも極めて鋭いのが特徴的である。また、単結晶育成で使う引き上げ法などを用いて、徐冷によって大きなサイズの“単”準結晶が得られたのである。こうして準結晶は今や、既存の周期性という概念に収まらない構造をもちながら、ある種の高い秩序性を有する物質群として市民権を得たようである。

準結晶の応用には、残念ながらまだこれといったものがない。水素を多量に吸蔵する準結晶もあるらしいが、準結晶の特性とどう結びつくか未知のようである。その幾何学的な美しさと不思議さゆえに構造研究はかなり進んだものの、しばらくは地道な物性研究が必要なのであろう。本稿では、われわれが準結晶の熱力学的性質に注目し、これまでに得てきた結果<sup>[3-7]</sup>を紹介したい。

### 2. フェルミ準位での電子状態密度

今のところ準結晶は2成分以上からなる合金でしか見つかっていない。準結晶がもともと金属や冶金を対象とする分野で見出されたこともあり、物性としてはその電子的な性質がまず注目された。熱力学的な立場から関心があるのは電子比熱係数で、 $C_p/T$ を $T^2$ に対してプロットしたグラフ(図1)の切片からは、ふつうの金属に比べ極めて小さな値が観測された。極端な場合には絶縁体と見なせた。これはフェルミ準位近傍で電子状態密度に擬ギャップがあるためと説明されてお

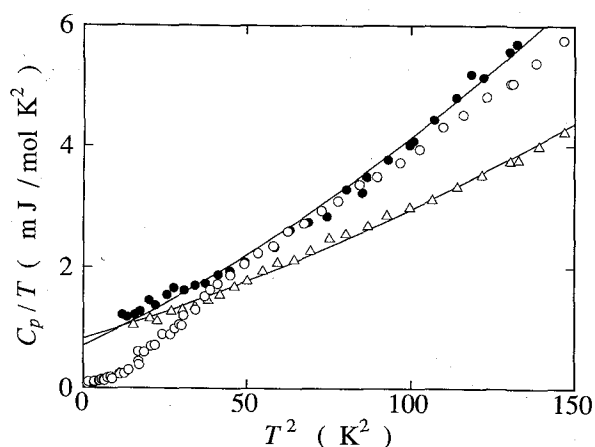


図1 電子比熱係数を求めるための $C_p/T$ 対 $T^2$ プロット。Al-Cu-Ru合金の完全準結晶(○)、フェイゾン欠陥をもつ準結晶(●)、近似結晶(△)。

り、ある種の理想的な非常に質の良い“単”準結晶では電子比熱係数は0であると考えられている。実際、準結晶の粉末試料や近似結晶（極めて大きな格子定数をもちながら、基本的には周期構造をもつ結晶）、その関連結晶（組成が準結晶とはわずかに違い、やはり大きな格子定数をもつ結晶）では明らかに有限の電子比熱を示すことが分かっている。

### 3. 振動状態密度

準結晶の構造的な特異性からして、その格子振動が結晶とどれほど違うかは非常に興味深い。しかし、準結晶が本質的に周期構造をもたないために、振動状態密度の計算を行うにしても有限のクラスターでしか試みることができない。さらに、初期に行われた中性子散乱実験では、準結晶でもデバイモデルがよく成り立ち、結晶と区別がつかないと結論されている。ここでは、精密な熱容量測定を行うことで得られる状態密度に関するもっと詳細な情報を示すことにより、今後の研究を促したいと思う。

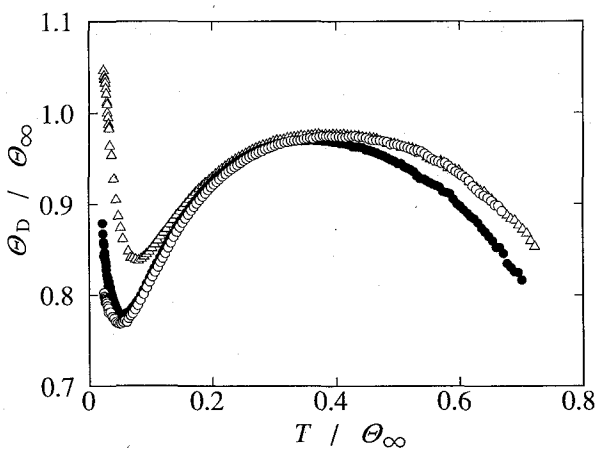


図2 デバイモデルを適用して求めた見かけのデバイ温度の温度変化。Al-Cu-Ru合金の完全準結晶（○）、フェイゾン欠陥をもつ準結晶（●）、近似結晶（△）。ここでは振動状態密度の形状を比較するため、縦軸、横軸ともにそれぞれの試料について求めた無限大温度でのデバイ温度でスケールして示してある。

試料としてAl-Cu-M（M = Fe, Ru or Os）などAl-TMで表せるもの、Zn-Mg-RE（RE = Y, Gd, Ho or Er）で表せるものを対象とした。熱容量測定の結果から格子振動を議論する場合、仮にデバイモデルが成り立つとして、各温度で得られた熱容量からデバイ温度を算出し、その温度依存性を調べることでデバイモデルからのずれを表現するという巧妙な方法がある。代表的な結果を図2に示す。ただしここでは、構成原子や組成による違いを補正し共通に議論できるように、各試料について求めた温度無限大におけるデバイ温度（ $\theta_\infty$ ）で規格化してある。このプロットは、物理的には状態密度（あるいは振動数分布）を反映したものになっている。すなわち、ここでのデバ

イ温度の減少は、対応するエネルギーの状態密度が大きいことを示しているのである。ふつうの結晶を含め、実在固体にデバイモデルが適用できるのは極低温に限られることがよくわかる。さらに、グラフに見られるデバイ温度の極小に注目すれば、準結晶では深い極小がより低温側で見られることが分かる。この傾向は多数の準結晶に共通している（表1）。巨大な格子定数をもつ近似結晶や関連結晶では、純アルミニウムほどではないが準結晶に比べて比較的浅い極小が比較的高温側で観測される。つまり、準結晶では低エネルギー領域に余分の状態密度が存在すると結論できる。このような情報は中性子散乱実験を行えば直接的に得られるはずであるが、そのような詳細な研究はまだない。

表1 熱容量の解析から求めた振動状態密度に関するパラメータ

sample	$\Theta_{\infty}$ (K)	$T/\Theta_{\infty}$ of the minimum $\Theta_0/\Theta_{\infty}$	minimum $\Theta_0/\Theta_{\infty}$
Al-Cu-Ru (perfect QC)	462	0.050	0.768
Al-Cu-Ru (phason QC)	442	0.052	0.778
Al-Cu-Ru (cubic)	428	0.080	0.838
Al-Pd-Re (perfect QC)	414	0.055	0.763
Al-Pd-Mn (perfect QC)	461	0.052	0.717
pure Al (FCC)	392	0.13	0.985
Zn-Mg-Y (powder QC)	292	0.055	0.822
Zn-Mg-Y (hexagonal)	294	0.085	0.888
MgZn <sub>2</sub> (Laves phase)	287	0.084	0.872
Zn-Mg-Y (perfect QC)	312	0.079	0.818

#### 4. 2次元準結晶の異方性

上で述べた準結晶は、実は3次元準結晶と分類されるもので、いずれも準周期構造が3次元的に張り巡らされた“icosahedral phase”であり、その点で等方的な準結晶である。一方、ある一軸(c軸)方向には周期構造をもちながら、それと直交する面内では準周期構造を有する2次元準結晶(“decagonal phase”)がAl-Co-NiやAl-Cu-Co、Al-Ni-Feの系で見つかっている。ここではAl-Co-Niの“単”準結晶について熱膨張率と圧縮率を精密に測定することで、その熱力学的性質の異方性を調べた結果を示す。なお、比較のために3次元準結晶としてAl-Pd-Reについても調べた。

まず、熱容量測定の結果を図3に示すが、熱容量自体の異方性は考えない。図4には線膨張率の温度変化を示す。ここで、3次元準結晶の線膨張率は破線で示してある。2次元準結晶の結晶軸方向の線膨張率(実線)は、準結晶面内の線膨張率(点線)よりわずかに、しかし常に大きい。また、純アルミニウムの線膨張率(一点鎖線)は全温度域で絶対値が大きく、30-150 Kという広い温度域にわたって、2次元準結晶の結晶軸方向のちょうど2倍という関係があるのは大変興味深い。以上の実験結果からグリューナイゼン係数( $\gamma$ )を算出した結果を図5に示す。ただし、それに必要な圧縮率と体積のデータは、ふつうは劇的な温度変化をしないので300 Kでの測定値を使用した。グリューナイゼン係数は本来、バルクで定義される量であるが、ここでは異方性を反映させるために、軸方向の線膨張率( $\alpha$ )と等温圧縮率( $\kappa$ )を用いて、 $\gamma = (\alpha V_m) / (\kappa C_p)$ とした。ここで、 $V_m$ はモル体積、 $C_p$ は定圧熱容量である。これか

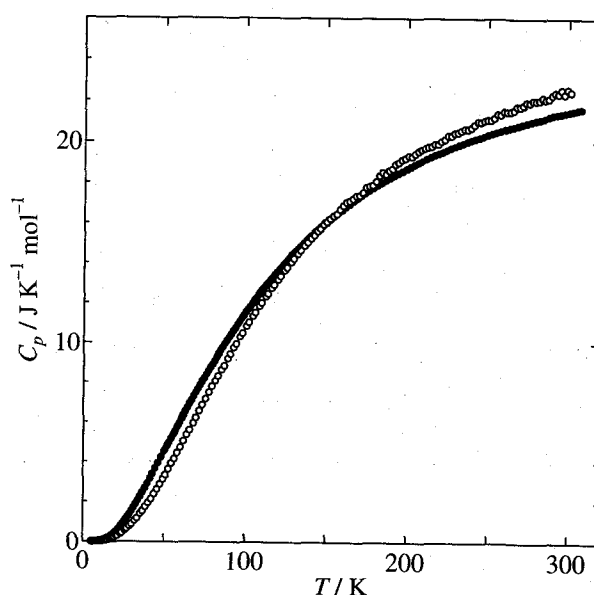


図3 2次元準結晶 Al-Co-Ni (○) および3次元準結晶 Al-Pd-Re (●) のモル熱容量の温度変化。

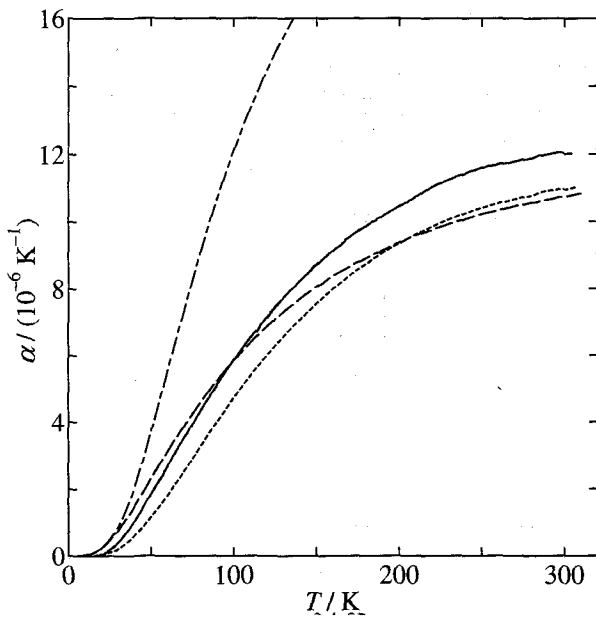


図4 2次元準結晶 Al-Co-Ni の  $c$  軸方向 (実線) および  $ab$  面内 (点線) で得られた線膨張率の温度変化。3次元準結晶 Al-Pd-Re の結果 (破線) およびアルミニウムの値 (一点鎖線) もプロットしてある。

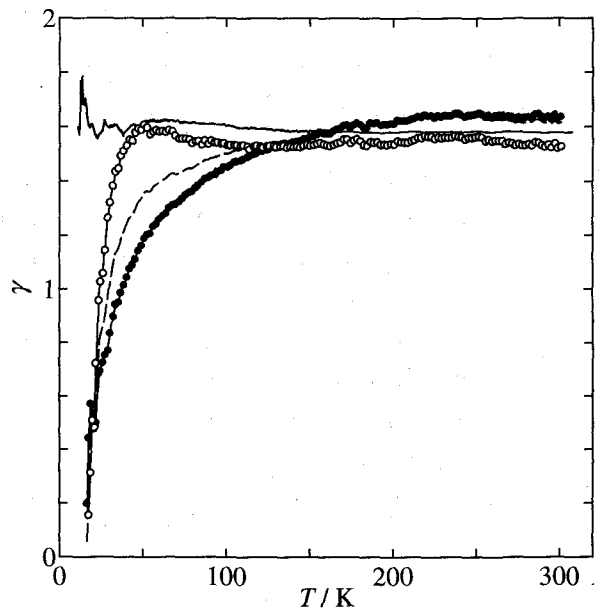


図5 グリュネイゼン係数の温度変化。2次元準結晶 Al-Co-Ni の体積平均値 (破線) と3次元準結晶 Al-Pd-Re の値 (実線)。2次元準結晶については、熱膨張率の異方性から求めたグリュネイゼン係数の異方性が示してある： $c$  軸方向 (○) および  $ab$  面内 (●)。

ら、3次元準結晶 (実線) のグリュネイゼン係数には温度変化がなく、ほぼ  $\gamma = 1.6$  であることが分かる。これほど広い温度域にわたって一定値を示す例は、結晶でもほとんど見られない。一方、2次元準結晶では体積平均値 (破線) は、低温でゼロに向かう挙動が見られる。 $\gamma = 0$  とは熱膨張のない固体を意味しており、非調和性が全くない調和振動として格子振動が表される。その原因が専ら準結晶面内 (●) にあり、結晶軸方向 (○) は最低温度域を除いて、ふつうの結晶で見られる挙動を示している。しかしながら一方で、3次元準結晶は全くふつうの挙動を見せているのも興味深い。2次元準結晶では電気抵抗に異方性 (約1桁の違い) が報告されているものの、ダイナミクスにはほとんど異方性がないとされてきた。これも再検討が必要であろう。

## 5. おわりに

準結晶の物性研究は始まったばかりと考えてよい。幸か不幸か、今のところ華々しい応用は見つかっていないので、じっくり基礎研究を行える環境にあるといえる。よい試料について信頼のおける測定を行い、データを蓄積することが先決であろう。また、準結晶作成に関わる電子論は展開されているものの、合金に限る必然性はないように思える。もっと一般的に、このような構造をもつ集合体が見出されれば対象が一気に広がり非常に興味深いものとなるだろう。

## 謝 辞

本研究の一部は戦略的基礎研究推進事業 (CREST) の援助を受けて行われた。一連の研究は、物質・材料研究機構の蔡安邦博士との共同研究である。また、熱膨張率の精密測定はカールスルーエ研究所のマインガスト博士との共同研究である。

## 参考文献

- [1] C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley & Sons, New York (1995).
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951.
- [3] A. Inaba, S. Ishida, T. Matsuo, A.-P. Tsai, K. Shibata, *Phil. Mag. Lett.* **74** (1996) 381.
- [4] A. Inaba, A.-P. Tsai, K. Shibata, Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (Yamada Conference XLVII), Tokyo, 1997, World Scientific, Singapore, 1998, p. 443.
- [5] A. Inaba, H. Takakura, A.-P. Tsai, I.R. Fisher, P.C. Canfield, *Mater. Sci. Eng.* A **294-296** (2000) 723.
- [6] A. Inaba, R. Lortz, C. Meingast, J.Q. Guo, A.-P. Tsai, *J. Alloys Compounds* **342** (2002) 302.
- [7] 阪大化学熱学レポート, No. 15 (1994), No. 18 (1997), No. 20 (1999), No.22 (2001).