

新物質探索による準結晶構造と物性の研究

石政 勉

研究の概要

結晶、アモルファスに続く第3の固体である準結晶は、準周期性と「結晶では許されない回折対称性」で特徴付けられる長距離秩序を持つ。筆者の研究グループが発見した Au-Al-Yb 正20面体準結晶で観測された「非従来型の量子臨界現象」は、この構造的特異性と4f電子の示す「遍歴・局在性」が顕在化した結果として生じたものと考えられる。このような準結晶に固有の物性を明らかにするためには、新規準結晶の探索が重要である。本研究の目的は、正20面体準結晶だけでなく「1軸方向に周期性を持つ2次元準結晶」も含む新規準結晶を探索し、準結晶の構造や形成条件の理解を深めるとともに、その物性研究を一段と進めることである

1. 背景

1984年に初めて報告された準結晶は、その構造特異性から注目されてきた。当初、準結晶は Al-Mn 合金で例外的に形成する物質と認識されたが、その後の研究によって多様な物質群であることが明らかになった。それらは、回折対称性、局所構造のタイプ、構成元素（合金系）などによって分類される。対称性の観点では、3次元的な回折対称性を示す正20面体準結晶だけでなく、8回、10回、12回などの対称軸を持つ2次元準結晶も存在する。正20面体準結晶に限っても、合金系として Al 基の他に Ga、Zn、Cd、Cu、Ag および Au 基合金が見いだされた。（これらの中で、12回対称の回折図形を示す正12角形準結晶と Cu 基合金準結晶は、筆者の研究チームが世界に先がけて発見した。）

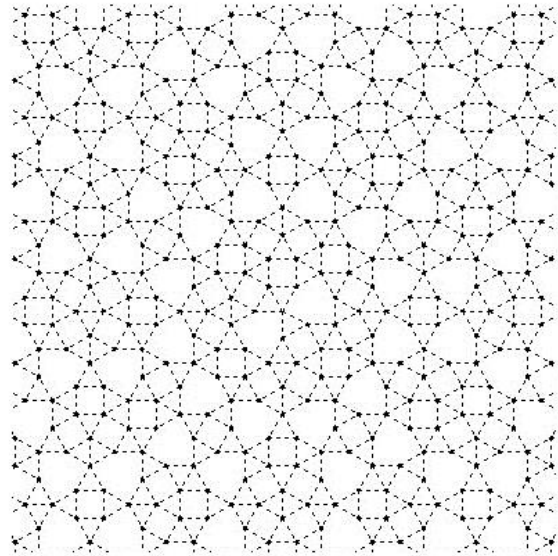


図1 正12角形準結晶の幾何学モデル

準結晶の構造は、「規則的ではあるが、周期的ではない」準周期性と、結晶では許されない回折対称性の組み合わせで理解できる。この不思議な長距離秩序は、有名な Fibonacci 列のように複数種類の単位胞の規則配置として実現する(後述の図2参照)。例えば、2次元準結晶の骨格構造は、複数種類の図形のタイル張りである。図1に正12角形準結晶の幾何学モデルの一例を示した[*]。ここでは、正方形 Sq、正3角形 Tr と3回対称6角形 Hex の3種類のタイルが配置している。同様に、3次元準結晶は複数種類のブロックのパッキングである。それらのタイルやブロックのもつ配向秩序が回折対称性を生み出す。ここで言う配向秩序とは、orientational bond-order の事であり、例えば、図1において3種類のタイルの辺の方向が30度刻みの12方向に限られていることに対応する。12回対称の回折図形は、12方向の bond が万遍なく生じることから生み出されている。

* : 3回対称6角形 Hex を含まず、正方形 Sq と正3角形 Tr だけから構成された準結晶の幾何学モデルもある。「これまでの主な研究成果」の図4が、それに対応する。

このように、発見後 30 年の間に「結晶とアモルファス（ガラス）に続く第三の固体」としての準結晶の「構造の枠組」は理解された。それでは、物性の理解はどうだろうか？ 1 次元準周期系の電子状態は、初期段階において Kohmoto, Kadanoff, Tang (1983 年) によって理論的に調べられた。それによれば、準周期系における電子の波動関数は周期系ともランダム系とも違って、広がってもいず局在してもいず、距離のべき乗で減衰する臨界状態になる。2 次元および 3 次元系準結晶の電子論は未だ存在しないが、近似結晶（後述）の解析結果から 1 次元系と同様な波動関数の臨界性、すなわち電子の「遍歴・局在」に関する臨界性が期待されている。

実験においては、Al 基合金準結晶の場合 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度の比較的大きな電気抵抗 (Al-Pd-Mn 準結晶)、その負の温度依存性、 $1 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (300K) 程度の小さな熱伝導率 (Al-Cu-Fe 準結晶) などが観測されている。しかし、これらが準周期性に起因するものか、それともフェルミエネルギー付近に存在すると言われている擬ギャップによるものかは明らかではない。さらに、準結晶の物性として、小さな摩擦係数 (Al-Cu-Fe 準結晶)、比較的大きなゼーベック係数などが報告されてきたが、これらは他の合金結晶でも現れうる性質であり、「準結晶にだけ見られる物性」とは言いがたい。

このような背景をもとに、筆者らは準結晶構成要素としての 4f 電子系に着目し、長距離秩序と 4f 電子の両面で「遍歴・局在性」が顕在化する準結晶を実現することを目指して物質探索を行ってきた。その結果、Au-Al-Yb 合金において、初めての価数揺動準結晶の実現に成功した。さらに、名大（佐藤、出口）グループとの共同研究の結果、Au-Al-Yb 準結晶が「非従来型の量子臨界現象」を示す事、またこの量子臨界性は圧力には依存しないことを見いだした。これは、ほぼ同じ組成と局所構造を持つ Au-Al-Yb 近似結晶が特定の圧力下でのみ量子臨界性を示す事とは際立って異なっており、初めての「準結晶にだけ見られる現象」ではないかと期待されている。この特徴的な量子臨界現象は、強相関電子系物理の新しい展開につながるものとしても注目を集めている[*]。

* この発見を契機として、2015 年 11 月に国際ワークショップ "Strongly Correlated Electron Systems: Open Space between Heavy Fermions and Quasicrystals (豊田理化学研究所主催)" が行なわれた。

以下に詳述するように、近似結晶は、準結晶を構成するタイルやブロックが周期的に配列した結晶であり、準結晶と類似の局所構造（原子集団、クラスター）を持つ。近似結晶は、準結晶の固有物性を浮かび上がらせる「参照物質」として役立つだけでなく、新規準結晶の探索における「出発物質」としても重要である。ただし、現状においては、近似結晶と準結晶の形成を決定付ける因子は、未だに理解されていない。従って、近似結晶から出発する準結晶探索は、「準結晶形成条件」を理解するための重要なヒントを与える。

2. 目的

以上の背景をもとに、本研究では、既知結晶データを見直し、そこから新しい準結晶を作り出すことを目標とする。Au-Al-Yb 準結晶が属する「Au 基合金の正 20 面体準結晶」の探索を継続するだけでなく、他の対称性を持つ準結晶を作り出すことも視

野に入れている。具体的な到達目標の一つは、2次元準結晶に分類される新規正12角形準結晶を作り出す事である。2次元準結晶は、1軸方向の周期性とそれに垂直な面内での2次元準周期性を持つ。従って、それらの物性研究は、「 β -YbAlB₄のような結晶」と「Au-Al-Ybのような3次元準結晶」との隙間を埋めるものと期待される。このように準結晶という視点から金属固体を見直すことが最終的な目的である。

3. 研究の方針：近似結晶からの新準結晶探索

前述したように「近似結晶から出発する新準結晶探索」が具体的な課題である。ここでは近似結晶と準結晶の構造関連性をやや詳しく述べ、探索の基本アイデアを説明する。

準結晶の持つ長距離秩序は「より高い次元における周期性」と関連付けて理解される。図2に2次元正方格子から1次元のFibonacci準格子を作る作図法を示した。この作図においては、準結晶は無理数の傾きを持つ直線上に生じる。

(図2の黒丸に対応する2種類の間隔LとSの配列が準結晶)ここで、この直線の傾きを変えずに射影する格子点の選択を変えるとLとSが周期的に配置した格子が生じる。これが近似結晶である。「格子点の選択を黒丸から白丸に変える」ことに対応する選択領域の剪断変形は、phason tensorで記述される。以下では、正12角形準結晶を例として説明するが、Au-Al-Ybなどの正20面体準結晶でも取り扱いは同様である。

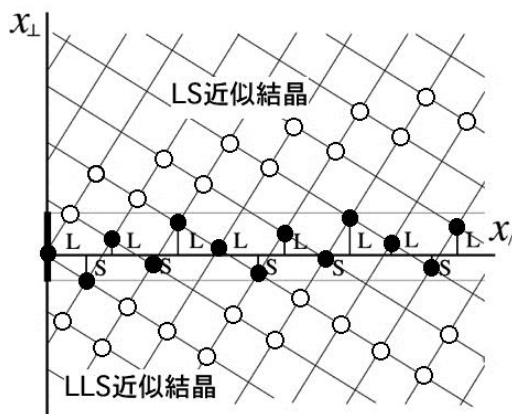


図2 1次元準結晶（上と下：近似結晶）

前述の図1に示した正12角形準結晶にphason tensor (図中の2×2のtensor)を導入した幾何学モデルを図3に示した。図3(a)では、正三角形Trと正方形Sqが周期配列し正方晶を形成している。一方、図3(b)では、正3角形Trと三回対称六角形Hexが配列し六方晶を成している。ここで、タイルTr、Sq、Hexを原子で装飾し、面と垂直方向に周期性を導入すると近似結晶の構造モデルが得られる。興味深いことに、これらに対応する2種類の結晶相は「希土類-貴金属-典型元素」系において既に知られている。

このような近似結晶から出発し、合金組成調整、微量元素の添加や超急冷などの熱処理を施して、phason tensorをゼロとして「CeやYbを含む正12角形準結晶を作ろう」というのが本研究計画の骨子である。この考え方は正20面体準結晶の場合にも有効であり、実際Au-Al-Yb準結晶は、その

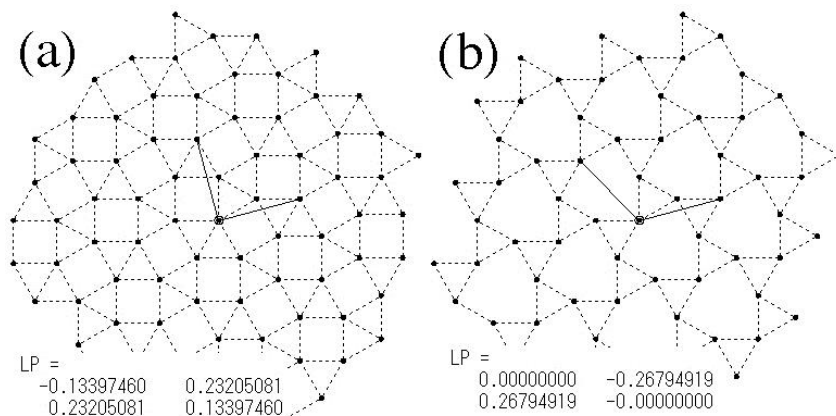


図3 正12角形準結晶の近似結晶、(a)正方晶 (b)六方晶の例

ようなプロセスで発見された。しかし、ここで注意して置くべき事は、「現時点では、近似結晶・準結晶の形成を区別する因子を誰も知らない」ということである。従って、実験的な探索を実施することになる。