

「準結晶の創製とその物性」

蔡 安邦 (物質・材料研究機構 材料研究所 チームリーダー)

はじめに

準結晶は 1984 年、高温伝導体と並ぶ物理学を覆す歴史的な発見の一つであるが、決定的な応用が見つかっていないため、超伝導ほど盛んに研究されていなかった。特有な対称性と非周期構造に由来する新奇な物性が秘められていることは間違いないが、それを裏付ける証拠は少なかった。従って、準結晶は構造的に新しいと考えられていたが、必ずしも新物質として一般的に認められていなかった。本研究では準結晶構造を持つ新規な金属材料を開発し、単準結晶を育成しそれを用いて構造・物性を総合的に解明し、準結晶を新物質として確立することを目的として戦略的基礎研究をスタートした。以来、5 年間研究を進めて来て、得られた主な成果を以下に項目ごとにまとめる。

1) 物質創製

a) 新合金の発見

本研究において既存の Al 基準結晶合金を拡張した外に、多くの新しい安定な準結晶合金を発見した。中でも、Cd-Mg-RE(RE:希土類金属)においてこれまで最大の準結晶合金群である。さらに、Cd-Yb と Cd-Ca においてはじめて 2 元素からなる安定な準結晶合金を発見した。いままで、すべての安定な準結晶は 3 元合金に限って形成されたので、2 元素準結晶の発見は準結晶の凝縮機構の実験と理論による解明を可能にし、合金設計により数多くの 3 元準結晶を意図的に作製することが可能となり、準結晶の世界をさらに拡大した。特筆すべきのは、Cd-RE₂ 元合金ではすべての RE に対して、Cd₆RE 近似結晶という準結晶の親類が形成されるので、構造、磁性および電子物性の観点から、準結晶の本質に迫る理想な合金系である。以下に本研究において見出した準結晶合金を系ごとにまとめる。

Al 系合金

Al-Pd-Ru、Al-Pd-Os

Zn 系合金

Zn-Mg-Sc、Zn-Mg-Ti

Cd 系合金

Cd-Mg-RE(RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Cd-Mg-Ca, Cd-Yb, Cd-Ca, In-Ag-Ca, In-Ag-Yb

これらの多くの準結晶の発見は準結晶の安定化機構が電子化合物と同じであることを裏付ける。準結晶はごくわずかな合金で形成されるのではなく、より多くの合金に普遍的に存在することを示している。

b) 単準結晶の育成

本研究を行うまでに、大きな単準結晶が育成されたのは Al-Pd-Mn のみであった。我々は、ここ数年間で Al-Ni-Co, Zn-Mg-RE および Al-Pd-Re などの大きな単準結晶の育成をいち早く成功にした。X 線回折および中性子回折実験によって、これらの単準結晶は最もよい結晶と同レベル、極めて高い品質を有していることを確認した。このような良質な単準結晶を用いて、X 線構造解析および中性子散乱実験を行った。準結晶の構造を精密に決定し、準結晶のフォノンと磁気散乱を捕らえた。いずれも世界ではじめての快挙であった。最近では Cd-Yb および Zn-Mg-Sc の単準結晶の作製にも成功しており、構造解析および物性解明に役立つものである。

c) 単準結晶上のエピタシー

単準結晶の表面に 1 原子層ないし数原子層の元素を堆積させることによって、下地の準結晶構造との相互作用をうけて、堆積した元素が準結晶になることが期待される。正 10 角形 AlNiCo 準結晶の 10 回対称面上に数層の Au を蒸着させた後、光電子回折法および光電子分光法をもって調べた結果、Al₂Au の (110) 軸に対して 10 回の多重双晶が形成され、10 回対称のパターンを示した。一方、正 20 面体 AlPdMn の 5 回対称面上に、Au や Pt を蒸着させた場合、Au と Al の原子配置は正 20 面体対称性を示し、表面に Al₂Au が正 20 面体準結晶が形成されると考えている。しかし、実空間における準周期性が確認できず、多重双層の可能性を否定しきれない。これを明らかにするために STM で観察を行う予定である。ここで、確信を得たのは、蒸着した原子の配列は基板の構造を反映して同じ対称性を示すことであり、準結晶基板を用いた場合いままでにはない構造を作り出せることである。このように準結晶の表面を利用した新しい物質の創製やデバイスの研究はさらに拡大されるものと思われる。

2) 構造解析

準結晶は周期性と並進対称性をもたないため、結晶と同じ方法で構造を解析することはできない。準結晶の回折データを迅速に収集するため IP ワイセンベルグカメラデータ用のソフトを開発し、精度良く準結晶のデータを収集するシステムを構築することに成功した。これは汎用で準結晶のデータを実験室系ワイセンベルグカメラの他 KEK あるいは Spring8 の IP ワイセンベルグカメラでも収集することを可能にした。10 方晶 Al-Mn-Pd 準結晶を我々の提唱した多次

元クラスターモデルを用いて解析し、準結晶の精密な構造を明らかにすることが出来た。得られた R 因子は約 10%で準結晶の構造解析に 1000 個以上の反射を用いて、詳細な構造決定に初めて成功した。

さらに 10 方晶 Al-Ni-Co 準結晶では、クラスターの対称性が、10 回対称から僅かに低下するモデルを用いて解析することで、R 因子は約 5%まで下ることを示し、詳細な構造決定が通常の結晶と同レベルで解析できることを示した。この結果は高分解能電子顕微鏡像に基づいて作成した構造モデルと一致している。2 次元準結晶構造の標準モデルになっている。また、20 面体対称 Al-Pd-Mn 準結晶の構造を IP ワイセンベルグカメラのデータを用いて同様な手法で解析し、約 5%の R 因子を与える詳細な構造を得た。これらの代表的な準結晶の精密構造決定によって、準結晶の精密構造解析が多次元クラスターモデルで解析出来ることを実証した。

また、理論的な研究で 10 方晶 Al-Ni-Co に見られる超構造の回折強度を定性的に説明するモデルを提唱したほか、10 方晶 Al-Ni-Fe の回折図形に見られる特有の消滅則 5 次元空間群では説明が出来ず、5 次元の白黒空間群で説明できることを明らかにした。これは白黒空間群が特殊な準結晶の対称性を記述出来ることを初めて示したものである。

この外、中性子散乱や高分解能電子顕微鏡によって準結晶に特有な原子ダイナミクスを捕らえることに成功している。

3) 物性解明

a) 磁性

本研究で作製した高品質の Zn-Mg-Ho 単準結晶を用いて、中性子散乱実験を行った結果、準結晶の構造を反映する特有な磁気構造を発見した。準結晶で観測された短距離磁気秩序は反強磁性的であり、散乱ピークは有限の幅を持ち、幅から短距離秩序の相関距離が 1.0nm 程度と見積もられた。主要な対称面の実験結果を合わせると、磁気構造が準結晶の構造を反映し正 20 面体対称性を示すことと、散乱ピークの位置には準周期性を有していることが分かった。このような磁気構造は結晶では見られないものである。6 次元格子に準結晶中の Ho 原子サイトにスピンを置いて計算した結果は実験観測結果とよく一致しており、磁気構造の起源を定性的に説明した。さらに、この短距離磁気秩序の動的性質を調べた結果、 $E=2\text{meV}$ 程度の局在した磁気励起モードを観測した。このモードは Bose 因子に従う強度の温度変化を示し、なんらかの局在した協同励起モードの存在を示唆している。この励起は非晶質に一般的に見られるボゾンピークに似通っていることから、スピン系におけるはじめてのボゾンピークの観測と考え研究を続けている。

b) Cd 系 2 元準結晶の電気伝導

Cd-(Yb,Ca)系の二元系準結晶及び近似結晶はケミカル乱れがないため、準周期構造の電子物

性の議論には好都合である。従来の準結晶に比べて、電気抵抗の測定において 10~20K 以下の低温域では抵抗率の温度依存性にプラトーが見られ、磁気抵抗の測定を行った所、磁気抵抗はいずれの合金系においても正であり、特に CdYb 系において 4.2K 以下の低温で 9 テスラで無磁場下の抵抗の 3 倍にも達する大きな磁気抵抗が観測された。このような巨大な磁気抵抗は従来より提唱されている弱局在理論では説明できず、従来の準結晶とは異なった散乱機構が働いているものと考えられる。CdYb 系準結晶の低温比熱測定から見積もった電子比熱係数は 2.87mJ/mol K^2 と準結晶にしては例外的に大きく、デバイ温度も約 140K という非常に小さな値を持つことが分かった。この系で見い出された物性は従来の準結晶と大きく異なり、準結晶は構造のみならず電子輸送機構にも多様性を示すことを示唆している。

4) 応用ポテンシャルの発見

準結晶は様々な応用が試みられてきた。実際応用されているのは表面被覆材料のみである。準結晶は周期性をもたない故に、塑性変形が生じにくく、極めて脆いことが知られており、これは実用でしばしば妨げになっている。我々は準結晶の脆さを活かして高表面積が求められる触媒材料への応用を試みる。結果的に水酸化ナトリウム水溶液で表面処理した AlCuFe はメタノールの水蒸気改質反応($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$)に現行の工業用触媒と同レベルの触媒活性を示すことを発見した。この反応は水素エネルギーを生成する重要な反応であり、地球温暖化の抑制に重要な役割を果たすのであろう。製造過程は簡単で、安定性、生産性およびコストのことを総合的に考えれば、近い将来では AlCuFe 準結晶は触媒材料としてマーケットに登場することが期待される。

おわりに

上記以外に、準結晶フォノンの観測、エッチピットの観察、準結晶変形機構の解明、準結晶の電子構造の計算、準結晶の高圧における安定性、高分解能電子顕微鏡による構造解明、準結晶の成長機構の解明、直接法による構造解析の準結晶への応用などの研究成果が挙げられ、紙面の制約のためここでは割愛する。以上の成果を見るように、当研究チーム発足当時の初期目標を達成したと考えている。この外、準結晶の触媒特性の発見および新しい準結晶の発見により、派生した構造および電子物性の新しい課題は今後の準結晶の発展に新しい方向を与え、重要な役割を果たすものである。

最後に、戦略基礎研究の遂行に際して、つくば事務所をはじめ、科学技術振興事業団の方々に多面にわたったご支援、御協力を頂くことに、深く感謝の意を表す。