

Al-Mn準結晶の構造と物性

東大物性研 木村 薫、竹内 伸

§1. 正20面体の対称性を持つ合金

正20面体の対称性を持つ合金に関する最初の報告は、イスラエルのD. Shechtmanらによるものである¹⁾。Al-10~14at.%Mn, Fe又はCr液体急冷合金の電子線回折パターンにおいて、この対称性を持つグレインの存在が示された。この対称性は5回対称軸を持ち、結晶の周期性と共存できない対称性であることはよく知られている。しかし、回折パターンが結晶の様にきれいなスポットになるということは、これらの合金の構造が周期性は持っていないが長距離の配向秩序（平行な原子面の組）は持っていることを意味している。この種の構造が準結晶(Quasicrystal)と名付けられた²⁾。

我々の作成した試料の組成は、 $Al_{100-x}Mn_x$ ($10 < x < 20$)である。急冷法は単ロール法を用いた。図1は2種類の組成の試料の透過電子顕微鏡像である³⁾。Mn14at.%の場合(a)、粒径は1 μ m程度で粒界及び粒内の白い部分にAlが相分離して析出している。Mn20at.%になると(b)、粒径も少し大きくなりAlの析出相はほとんど見えず、ほぼ単一の相になる。これらの1つの粒からの電子線回折パターンを各対称軸方向から見たものが図2である³⁾。図の下には正20面体の対称性における単位ステレオ3角形が示してある。図2中の各対称パターンが見える方向の関係が、正確にこのステレオ3角形の対称軸間の関係と等くなっていることから、各粒子の原子構造が正20面体の対称性を持っていると考えられる。この回折パタ

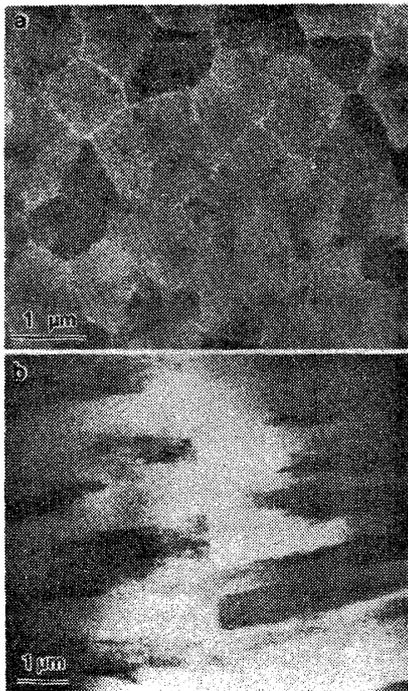


図1 急冷Al-Mn合金の透過電子顕微鏡像
(a) $Al_{86}Mn_{14}$ (b) $Al_{80}Mn_{20}$

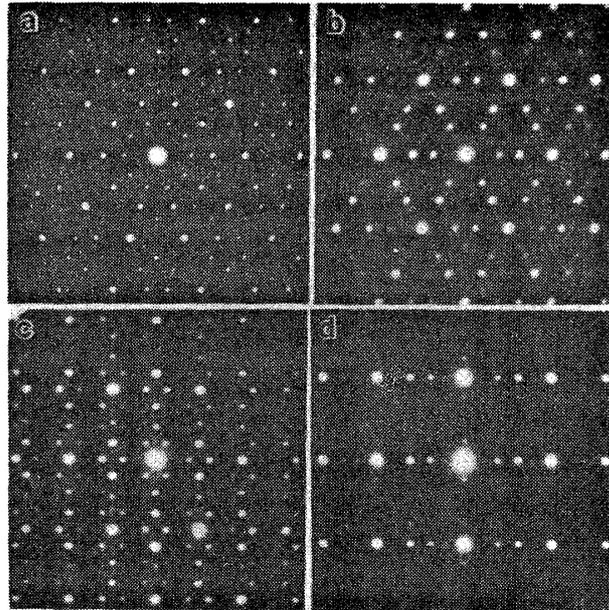


図2 急冷Al-Mn合金中の粒を各対称軸方向から見た電子線回折パターン
(a) 5回対称軸 (100000) (b) 3回対称軸 (111000)
(c) 2回対称軸 (110000) (d) 鏡映軸 (211000)
図の下は正20面体群m35の単位ステレオ3角形

ーンのもう1つの特徴は、中心から放射状に出ているスポット列にある。これらは中心からの距離の比が黄金比, $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, ずつ変化しているスポットからできている。こ

のことは後で述べる様に、原子面間隔に τ の準周期 (図4) があることを意味している。

表1 結晶と準結晶の比較

	結 晶	準 結 晶
並進秩序 配向秩序 自己相似性 単位胞	周期的 2・3・4・6回対称のみ 必ずある ある	準周期的 任意 一部ある ある (複数個, LI)

§2. 準結晶の概念

急冷合金における正20面体の対称性の発見とは独立に、幾何学の問題として有限個の単位胞で非周期的に空間を隙間なく埋めるにはどうすればよいかということが考えられてきた。この問題に対する2次元の解は英国のR. Penroseによって示された⁴⁾。これはペンローズ・パターンと呼ばれ図3(a)に示す様に2種類の菱形から出来ている。その後このパターン

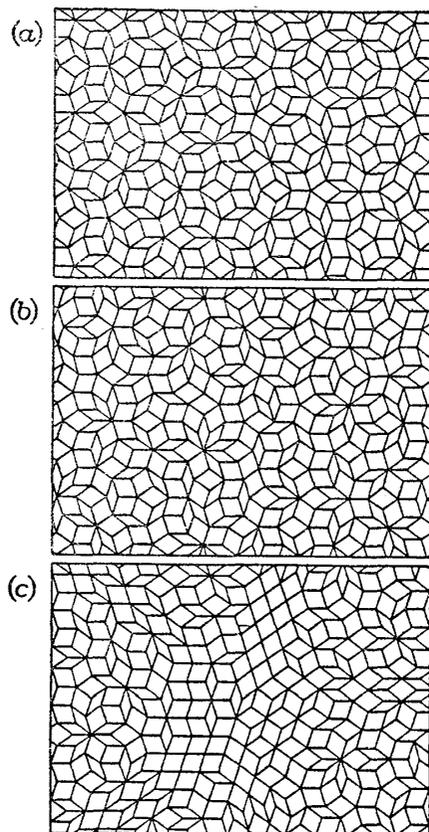


図3 5回対称の2次元準結晶⁹⁾
(a)ペンローズ パターン
(b)自己相似性がないもの
(c)の準周期もないもの

は多くの人によって研究され⁵⁻⁸⁾、5回対称をはじめ様々な興味深い性質を持っていることが分り、3次元版は正20面体の対称性を持つことが示唆された。この幾何学における研究と前節で述べた急冷合金における発見が結びついて、準結晶という概念が生まれた⁹⁾。結晶と準結晶の比較を表1に示す。結晶の並進秩序が周期的であるのに対し、準結晶のそれは準周期的である。準周期の厳密な定義はまだないが、2種類の間隔L, Sの準周期は次の様な2通りの方法によって作ることができる。第一の方法ではL又はSから出発して、Lをa個のLとb個のSで、Sをc個のLとd個のSで置換える。この操作を繰り返すことによりL, Sの準周期配列を得ることができる。この準周期は行列 (10) で表現できるが、(11) の場合の一次元原子配列を図4に示す。(a)と(b)は置換え操作として(b)の配列のL'をLSに、S'をLに置換えることにより(a)が得られる関係になっている。この図では特に $L/S = L'/S' = \tau$ となっており、相似比 τ の自己相似性を持っている。一般に、行列で表現される準周期が自己相似性を持つのは、 L/S が $cx^2 + (d-a)x - b = 0$ という整数係数代数方程式の解 (algebraic number) となる場合である。さらに図4の場合は、配列中のLとSの数の比も τ になっ

ている。準周期を作る第二の方法では、2次元長方格子の格子点がある直線上に射影する。この方法により作られた一次元配列のn番目の点の座標は一般に、

$$x_n = T (n + \alpha + [n/\sigma + \beta] / \rho) \dots \textcircled{1}$$

と書ける。ここで $[x]$ は x より小さい最大の整数値をとる関数である。

$\sigma = \rho = \tau$, $T = 1$, $\alpha = \beta = 0$ の場合が図4の配列になる。

2次元・3次元の場合は、並進秩序と配向秩序の共存が問題となる。結晶の配向秩序は周期的並進秩序と共存できるものとして、2・3・4・6回対称だけに限られる。それに対し任意の配向秩序と共存できる準周期の存在が示唆されている。実際 τ の準周期 (図4) と5回対称が共存できることは簡単に示せる¹⁰⁾。また、結晶ではその周期性から自己相似性が必ず存在するが、準結晶では前に述べたように特定のものだけが自己相似性を持つ。結晶にも準結晶にも有限個の単位胞が存在する。これは原子構造を考える際、原子間距離に下限があるという物理的要請を満たすために重要なことである。ただし、準結晶の場合は同じ単位胞の組に対して、Local Isomorphism (LI) と呼ばれる局所多形が存在する。図3(a)のペンローズ・パターンの単位胞の場合は、たとえば(b), (c)のような局所多形が存在する。(a)は5回対称・ τ の準周期・相似比 τ^2 の自己相似性を持っているが、(b)では自己相似性が失われており、(c)では τ の準周期さえ失われている。さらに、この2つの単位胞で並進秩序が全くないパターン、つまり歪のないアモルファス的なものも作ることができ、

P. J. Steinhardtらはそこまで準結晶の概念を拡張している。しかし、自己相似性まで持っている場合は非常に高度な一様性を持っている (有限な大きさの任意の形のクラスターをとると、それと同じものがある間隔で無限個存在する)⁵⁾。エネルギーの計算はまだ行なわれていないが、この場合が他のLI classに比べてエネルギーが低いことも考えられる。

準結晶の構成法としては、自己相似なペンローズ・パターンを作る収縮操作^{4, 7)} (ペンローズ変換¹¹⁾) 又はmatching rule⁶⁾がある。高次元単純立方格子からの射影によっても一部の準結晶は作ることができる¹²⁾。より一般的な準結晶の構成法としてGDM (Generalized Dual Method)がある⁹⁾。これは高次元からの射影とは逆に、一次元配列の組み合わせから作る方法である。

このような準結晶の概念で、前節で述べた急冷合金の回折パターンを説明できる。準結晶の回折パターンは、逆空間を埋め尽くす δ 関数の集合である。しかし、それぞれの δ 関数には強度の因子がかかっているため、強度の大きいものだけが回折スポットとして観測される^{9, 10)}。 τ の準周期の場合は τ 倍づつの位置に強い回折スポットが現われ^{*)}、前述した様に図2中の放射状のスポット列に対応している。実際、正20面体的準結晶に対して計

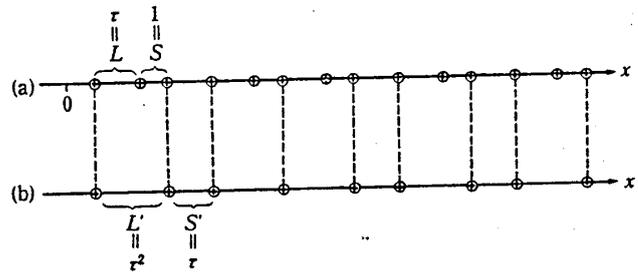


図4 (a)黄金比による準周期的1次元原子配列。
n番目の原子の位置 x_n は、本文中の(1)式で与えられる。
(b) (a)の配列から一部の原子を除いて得られる相似比の準周期配列。

算された5回、3回対称軸の回折パターンは、強度も含めて実験で得られたものと良く合うことが報告されている^{2, 12)}。

*) 図4の場合、つまり $x_n = n + [n/\tau]/\tau$ の回折パターンは

$$f(k) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1/N) \sum_n \exp(i k x_n) = \sum_{p, q} \{ \sin(X/2) e^{i\tau/(X/2)} \} \delta(k - k_{pq})$$

$$k_{pq} = 2\pi(p + q/\tau)/(1 + 1/\tau^2), \quad X = 2\pi(q\tau - p)/\sqrt{5}$$

強度の強いスポットはXが小さい場合、つまり $p/q \sim \tau$ のとき。これは $(p, q) = (F_{n+1}, F_n)$ F_n : フィボナッチ数列を意味している。一方、 $\tau^2 = F_{n+1} + F_n/\tau$ したがって $k_n = 2\pi\tau^2/(1 + 1/\tau^2)$ に強いスポットが現われる。

§3. Al-Mn準結晶

3.1 構造

正20面体的準結晶の単位胞は、図6に示す2つの菱形6面体である。面はすべて対角線の長さの比が τ の菱形である。この2つの6面体によるペンローズパターンを作るための収縮操作は小川によって完成され、 τ^3 の自己相似比を持つ(自己相似比は、1次元の図4では τ 、2次元の図3(a)では τ^2)。急冷Al-Mn合金の構造モデルとしては正20面体的準結晶が有力だが¹³⁾、2つの単位胞にAlとMnがどのように配置しているかは分っていない。構造をはっきりさせようとする試みは、高分解能電子顕微鏡¹⁴⁾やFIMによる直接観察をはじめ、

各種回折実験¹⁵⁾・EXAFS¹⁶⁾・メスバウアー効果¹⁷⁾等いろいろある。高分解能電子顕微鏡像からは、多重双晶の様な不均一な構造でないことがはっきりした。

我々は次の様にして構造を決めてみた³⁾。前

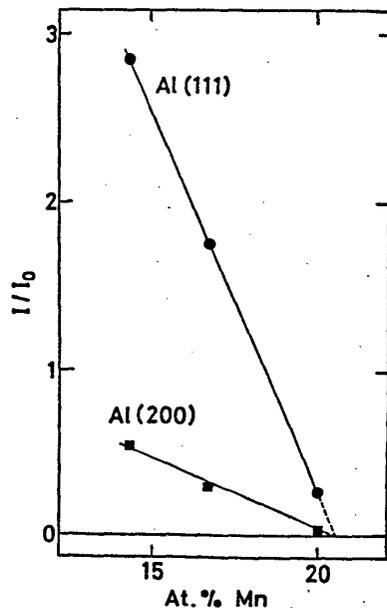


図5 Al-Mn急冷合金のX線回折パターンにおける純Alのピーク強度のMn濃度依存性

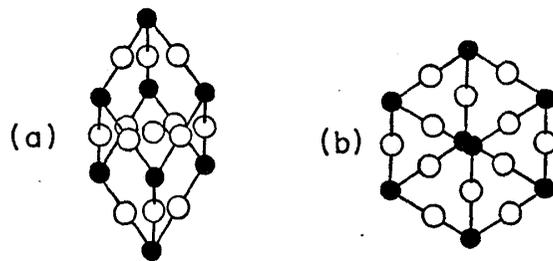


図6 正20面体の対称性を持つ3次元ペンローズパターンの2つの単位胞。本文に述べた方法により決定したMn (●)とAl (○)の原子配置。(a)太った菱形6面体 (b)平たい菱形6面体

述した様にMn20at.%以下のMn組成の急冷合金では、相分離して純Alの相が存在する。このAl相によるX線回折強度をMnの組成に対してプロットしたのが図5である。図から分かるように20.5%付近でAlのピークは消失し、単一の相になる。このことから、Al-Mn準結晶の化学量論組成はMnの組成比が20%を少し越えた付近であることが結論される¹⁸⁾。また、準結晶のX線回折ピークの位置から、2回対称軸に垂直な代表的面間隔として、 $d_0=2.04\text{\AA}$ が求まる。2回対称軸に垂直な面は2つの6面体単位胞の面だから太った6面体の面間隔をdとすれば、

$$\tau^l d = k d_0 \quad (l=0\text{ or }-1, k: \text{正の整数})$$

となる。密度の測定はMnの組成比20%付近のものに対してはまだないが、14%のものでは $3.275 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$ である¹⁹⁾。これが準結晶と純Alの混合物であると仮定して、20%の準結晶の密度を求めると $\rho = 3.52 \pm 0.05 \text{g/cm}^3$ となる。太った6面体と平たい6面体中の原子の数をそれぞれm, nとすると密度を表わす式は、

$$\rho = (\tau m + n) m_{av} / (\tau V_F + V_S)$$

$$m_{av} = 5.41 \times 10^{-23} \text{g} : \text{Al}_{80}\text{Mn}_{20} \text{の平均原子質量}$$

$$V_F = 2d^3/\tau, V_S = 2d^3/\tau^2 : 2\text{つの6面体単位胞の体積}$$

となり、これと前の式から、

$$n + \tau m = 2\rho d_0^3 k^3 \tau^{-3l} (1 + 1/\tau^2) / m_{av} \quad \dots \textcircled{2}$$

がえられる。また、両単位胞内の原子数の比は、体積比にほぼ等しいはずだから、

$$m/n \sim V_F/V_S \sim \tau$$

$$\therefore n \sim m/\tau \quad \dots \textcircled{3}$$

がえられる。これら②, ③式を満たす整数の組(k, l, m, n)を探すことになる。図7はこれら2つの式をm, n平面上に描いたものである。この図から最も簡単な解として(k, l, m, n) = (2, 0, 5, 4)が得られる。この結果と化学

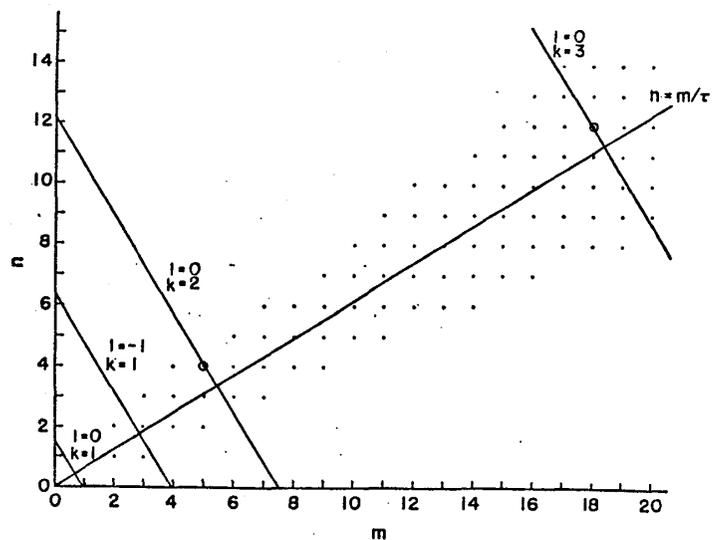


図7 式②, ③の解を探すためのm, n平面。丸を付けた点が解である。

量論組成を考えると、AlとMnの配置として図6の様なものが妥当と思われる。この場合、化学量論組成はMn21.65at. %、密度は3.53g/cm³となる。また、Alの原子半径に対するMnのそれは0.9、充填率は0.510で単純立方格子の場合に近い（Alをりょう心の代りに面心に置くこともできるが、その場合にはAlとMnの原子半径の大きさが逆転してしまい、充填率も0.499と下がってしまう）。

この様な正20面体の対称性を示す物質はAl-Mn系以外に、Al2元合金としてはAl-Cr, Fe, Pd, Pt, Ru, V、それ以外ではPd₆₀U₂₀Si₂₀, Mg-Zn-Al, Mg-Al-Cu, Al-Mn-Si, Ti-Ni-V等が報告されている²⁰⁾。これらの系に共通しているのは、第一に構成元素の原子半径比が0.8~0.9ということで、正20面体的準結晶の実現の条件に原子半径比が重要な役割を演じていると思われる。共通点の第二は、安定結晶相がいくつも存在する様な単純でない相図を持っており、アモルファス金属の様に共晶点近傍ではないということである。また、準結晶作成法としては、液体急冷法以外にも電子線スキャン法やアモルファス状態からアニーリングによって作成する方法が報告されている²¹⁾。

3.2 安定性^{3, 10)}

Al-Mn準結晶は急冷等の特殊な条件で実現するものであり、準安定相である。室温ではほとんど永久的に安定だが、温度を上げると結晶化が起こる。結晶化の過程は組成によって異なり、化学量論組成に近いMn20at. %の場合は600°C付近で六方晶系の安定相へ結晶化する。しかし、その前に約350°Cから約500°Cに渡って、別の準安定相であるT相への構造変化がだらだらと起こる。これら3つの相（特に準結晶相とT相）には、電子線回折・X線回折のパターンにも類似性があり、また構造変化に伴う発熱量も比較的小さく、構造的にもエネルギー的にも近いと考えられる。T相は急冷速度が遅い場合にも現われる。T相も結晶相もその構造はよく分かっていないが、T相は2次元の準結晶が周期的に積み重なったものだという考えもある²²⁾。

3.3 物性

3.3.1 メスバウアー効果^{3, 23)}

Al-Mn準結晶中のMnサイトの環境を調べる目的で、Mnの一部をFeで置換し⁵⁷Fe核のメスバウアー効果を測定した。Alの原子半径に比べMnのそれは約0.85とかなり小さく、Feの原子半径はMnのそれとほぼ等しいので、混ぜたFeのほとんどはMnと置換すると考えられる。Al₇₉(Mn₁₆Fe₅)の組成における準結晶(Q.C.)、T相、安定結晶相(C.)のメスバウアースペクトルを図8に示す。準結晶の

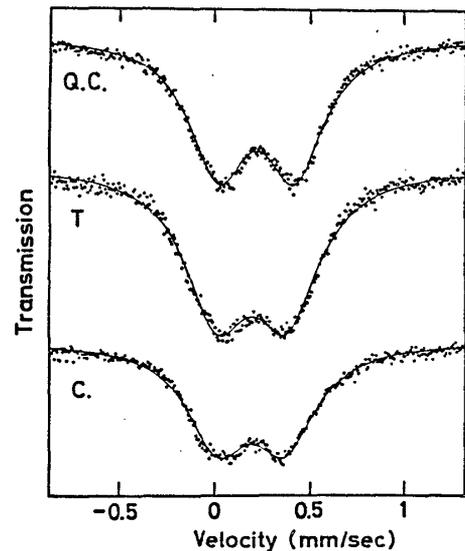


図8 組成、Al₇₉Mn₁₆Fe₅の準結晶(Q.C.) T相(T)及び結晶(C.)における⁵⁷Fe核のメスバウアースペクトル

スペクトルは1つのdoubletで良くフィットできる。その場合のアイソマー・シフト=0.214mm/s, 4重極分裂=0.402mm/sは、 $Al_{13}Fe_4$ 相中のdoubletの値に近く、両者の局所環境の類似性を示唆する。ただし、この解析は一義的ではなく、モデルに合せて強度を固定した2つのdoubletでも (NBSのグループは、2種類の6面体に対応して2種類のMnサイトがあるとして解析している²⁴⁾)、3つのdoubletでも (前述の我々のモデルでは、最隣接Mnの数でMnサイトを3種類に分類できる) 良くフィットできる。今後、磁場下や温度を変えたスペクトルの測定が必要である。またT相及び結晶相のスペクトルになると、対称性が少しずつ崩れてくるが、1つのdoubletでフィットしてしまうとパラメーターの値は準結晶とほぼ同じになる。これは3つの相が化学結合的性質においても類似していることを示している。

3.3.2 電気的性質²⁵⁾

ほぼ単一の相であるMn20at.%の準結晶と結晶の電気抵抗の温度依存性を図9に示す。結晶は金属的温度依存性を示すが、準結晶では比抵抗が大きく、その温度係数は負で小さい。これはアモルファス金属における状況と類似している (負の温度係数は デバイ・ワラー因子の寄与のためと考えられている)²⁶⁾。準結晶の抵抗の温度依存性の低温部分を拡大したものが図10である。横軸は温度、T、の対数であり、10K以下でlogTに比例して抵抗が増加している。曲線が2つあるのは試料によるばらつきがあることを示している。このLogT依存性はアモルファス金属でも観測されており、その原因は近藤効果・two level system・電子の局在や電子間相互作用の効果等が考えられている²⁵⁾。準結晶において観測されたlogT依存性の原因をはっきりさせるためには、磁気抵抗の測定 (4.2K定点では小さな正の磁気抵抗が観測されている) や磁性元素を含まない単純系の準結晶における測定等が必要である。

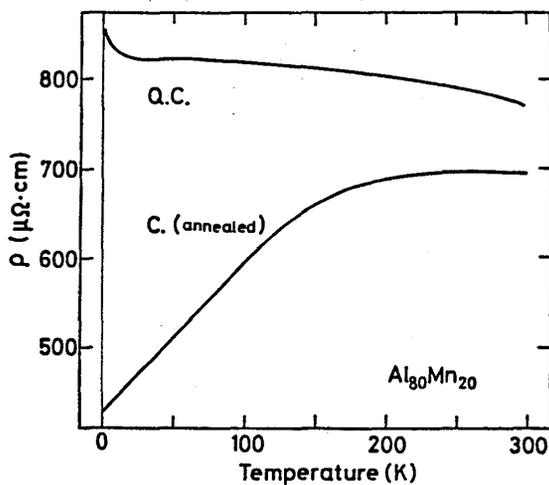


図9 組成 $Al_{80}Mn_{20}$ の準結晶及び結晶の電気抵抗の温度依存性

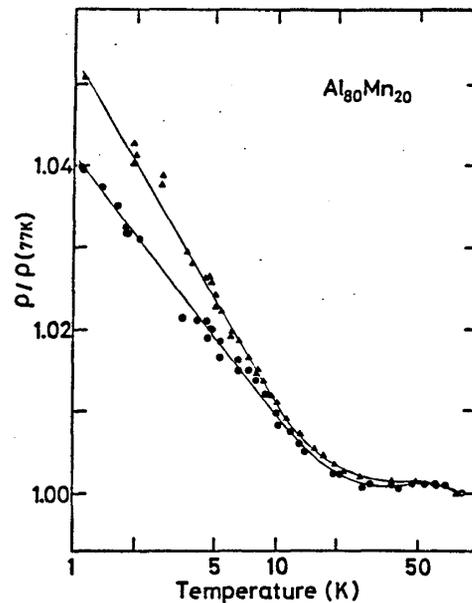


図10 図9の電気抵抗の温度依存性の低温部を拡大して温度の対数に対してプロットしたもの

3.3.3 磁氣的性質

Al-Mn準結晶の磁氣的性質は安岡らによって測定された²⁷⁾。帯磁率はほぼキューリー-ワイス則に従って低温で上昇する。常磁性キューリー温度はマイナス数Kで、弱い反磁性的相互作用を示す。準結晶の帯磁率は同じ組成の結晶に比べて非常に大きく、またMn濃度と共に著しく上昇する。この原因についてはいろいろ可能性が考えられるが、まだはっきりしていない。Al₈₀Mn₂₀準結晶のNMRでのAl核のスペクトル幅は結晶状態に比べて大きく、帯磁率に比例して30K以下で急激に上昇する。スペクトルは結晶で見られる非整合SDW状態と似た特徴的な形をしている。また深道らは、交流帯磁率に明瞭なカスパが見られ、スピングラス転移が存在することを報告している²⁸⁾。

§4. 今後の展望

正20面体の対称性を持つ合金の構造に関しては、従来の結晶の概念で説明しようとする試みもまだ残っているが、準結晶という新しい概念が広く定着しつつあるように思われる。ただ、準結晶の定義にはまだ不明確な部分も残っている。具体的原子配置に関しては、多くの系での準結晶形成組成を実験的にはっきりさせると共に、球のpackingとしてみ方や原子間ポテンシャルを与えた上での安定性の議論が必要だろう。従来の結晶ともアモルファスとも質的に異なる構造を持つと考えられる準結晶は、また新しい物性を持つことが期待される。確かに準結晶の様々な物性は同じ組成の結晶と比べてかなり異なっている。しかし、同じ組成のアモルファスと比べた例は少なく、結晶との物性の差の原因はまだはっきりしていない。一次元準周期ポテンシャルに関してはすでに、mobility edgeが存在するという理論的予測もあるが、準結晶の構造が物性にどの様に反映されるかの研究はこれからの問題である。

参考文献

- 1) D. Shechtman et al. : Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951.
- 2) D. Levine et al. : Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2477.
- 3) K. Kimura et al. : J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) No. 2
- 4) R. Penrose : Bull. Inst. Math and Its Appl. **10** (1974) 266.
- 5) M. Gardner : Sci. Am. **236** (1977) 110.
- 6) N. deBruijn : Indag. Math. **A43** (1981) 27, 39, 53
- 7) A. L. Mackay : Sov. Phys. Crystallogr. **26** (1981) 517
- 8) 仙場浩一 : 東京大学 修士論文 (1985)
- 9) D. Levine et al. : preprint
- 10) J. E. Socolar et al. : preprint
- 11) 木村薫, 竹内伸 : 固体物理 **20** (1985) 897.
- 12) T. Ogawa : J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 3205.
- 13) V. Elser : Phys. Rev. **B32** (1985) 4892.
- 14) M. Duneau et al. : Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2688.
- 15) 石原慶一 : 金属 (1985) 11月号, 50
- 16) 他の可能性も指摘されている L. Pauling : Nature **317** (1985) 512.
- 17) M. Kuriyama et al. : Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 849.
- 18) K. Hiraga et al. : J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985)
- 19) P. A. Bancel et al. : Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2422.
- 20) E. A. Stern et al. : Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2172.
- 21) L. J. Swartzendruber et al. : Phys. Rev. **B32** (1985) 1383.
- 22) K. Kimura et al. : J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 3217.
- 23) K. F. Kelton et al. : Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 1059.
- 24) H. S. Chen et al. : Phys. Rev. **B32** (1985) 1940.
- 25) P. A. Bancel et al. : Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2422.
- 26) S. J. Poon et al. : Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2324.
- 27) N. K. Mukhopadhyay et al. : submitted to Scripta Met.
- 28) D. A. Lillienfeld et al. : Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1587.
- 29) K. Chattopadhyay et al. : Current Sci. **54** (1985) 895.
- 30) K. Kimura et al. : to be published
- 31) L. J. Swartzendruber et al. : Phys. Rev. **B32** (1985) 1383.
- 32) K. Kimura et al. : to be published
- 33) 水谷宇一郎 : 固体物理 **20** (1985) 625.
- 34) H. Yasuoka et al. : to be published
- 35) K. Fukamichi et al. : submitted to J. Phys. F
- 36) S. Ostlund et al. : Phys. Rev. **B29** (1984) 1394.