

準結晶の電子構造と電子伝導

東京大学工学部物理工学科

藤原毅夫, Guy Trambly de Laissardiere, 山元進

一般に、「準周期系」とは、長距離秩序があつて、逆格子を張るための単位ベクトルの個数が空間の次元より大きいものをいう。それらの内で、逆格子空間が持つ回転対称性が結晶では許されないものを、「準結晶」呼ぶ。実際の準結晶では、5回、8回、10回、12回回転対称性が報告されている。また準結晶には2次元準周期系（残る1方向は周期的）及び3次元準周期系があり、また1次元準周期系を人工的に作ることも試みられている。これらの物質における実際の原子構造は大別すると数種類に限られるが、いずれもクラスター化合物である。発見後しばらくは準結晶は低温では熱力学的に安定ではなく、有限温度でエントロピーの効果で安定化されているという議論が多くなされたが、現在では欠陥を含まぬ安定な準結晶が多数見いだされている。

周期性のないしかしランダム系とも異なる長距離秩序のある系で電子構造がどのような特徴を具えまた伝導がどのようなようになるかは大変興味を持たれるところである。既に知られているところでは、1次元準結晶モデルであるFibonacci格子では、エネルギースペクトルは特異連続であり、波動関数は広がっても局在してもしないものである。2次元準周期系でもそれに近い特異なものであると考えられている。このような性質は次元に強く依存し、従って3次元の実在する準結晶ではエネルギースペクトルも波動関数もそれほど特異なことではないのではないかと思われていた。ところがほとんど欠陥を含まない安定な準結晶において、準結晶の構造が完全性の高いものほど電気抵抗が高いこと、また温度が上昇すると電気抵抗が減少することなどが実験的に明かにされた。最近ではAlPdReにおいて電気抵抗が $10\Omega\text{ cm}$ に達したとの報告もある。我々は、そのような物性が発見される以前から電子構造の特殊性を主張しモデル計算を実行してきた。以下に述べる我々の最近の研究は、それらの内で（1）準結晶の構造安定性は何によっているか、（2）電子伝導の特異性はどのように理解すべきか、を視点として電子構造計算を実行した。

幸いなことに、準結晶を作る系の状態図にはその組成のごく近傍に、単位胞に原子を約100から数1000箇含む結晶相が存在し、またそれらの局所的な原子構造が準結晶と極めて類似していることが明らかになっている。我々はそれらの結晶（近似結晶という）及び実在しないが準結晶を結晶近似して得られる仮想的な近似結晶を用いて、LMTO(Linear Muffin-Tin Orbital)法によりセルフコンシステントな電子構造計算を実行した。系としてはAlLiCu(FK), α -AlMnSi, AlFe(d), AlCuCo(d), AlCuFe(MI)をとりあげた。図1にAlMn近似結晶の状態密度を示す。結果には共通して次の特徴がある。

(1) Pseudogap at Fermi Energy (width 0.5-1.0 eV) : フェルミエネルギーの位置に状態密度の大きな窪み（擬ギャップ）が現れる。その位置と強い回折ピークの位置の間で $2k_p=K_p$ を満足し、系の

安定性の起源となっている。このことはフェルミ面と格子散乱との強い相互作用を意味する。準結晶のフェルミ面は対称性が高い（丸い）ため、この安定化機構は結晶に比べより有効に働くと考えられる。

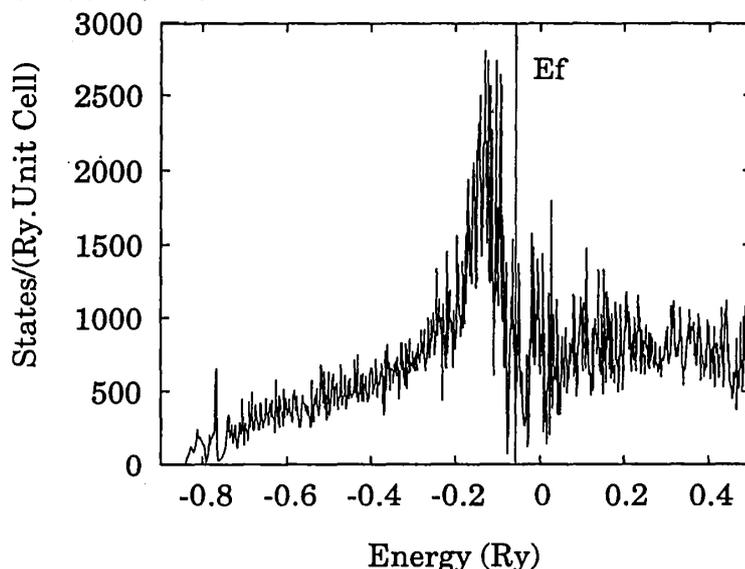


図1 AlMn近似結晶の電子状態密度。

(2) **Dense Spiky Peaks** (width $\sim 0.01\text{eV}$) : 単位胞に沢山の原子を含みさらに準結晶にはクラスターが対称性良く配置されているために、中の鋭いピークが密に現れる。構成原子である遷移金属元素とアルミニウムの混成効果も重要であり、そのためにピーク構造が強調されている。この鋭いピーク構造のため状態密度に深い谷が現われる。

(3) **Al原子の役割** : 多くの準結晶は構成元素としてAlを含む。凝集にアルミニウムのd-状態が深く関与している様子は、例えばAlのd-状態を無視した結果と比較してみれば理解できる。Al-dを含めるとフェルミエネルギーは約1 eV程度、低エネルギー側にシフトする。

これらのバンド構造をもとに電子輸送係数をボルツマン理論の枠内で計算した。その結果は、異常に大きな電気抵抗、大きな温度依存性をもつホール係数、熱起電能などの絶対値と定性的な振舞いを説明することが出来る。大きな電気抵抗の原因は、状態密度に現れる深い谷であり、そこで電子密度が非常に小さくなっていることによる。

さらに我々は、乱れが入った場合の電気伝導度の変化を理解するため、2次元ペンローズ格子にランダム（で静的）なフェイゾンを導入し、コンダクタンスをランダウアー公式を用いて計算した。フェルミエネルギーをどこに選ぶかに敏感に依存する、2種類のシステム長さ依存性を見いだした。ひとつは、乱れのないときは長さのべきで減少するものが、乱れが導入されると指数関数的な依存性になるもので、これは2次元ペンローズ格子の特徴的な振舞いであると考えられる。第2の場合には、乱れがない場合は指数関数的に振舞う、すなわち局在しているが乱れの導入とともに長さのべきに移っていくものである。この場合にはさらに長くすれば、2次元の乱れた系としての局在性が再び現れてくる。第2のタイプは、エネルギーが状態密度の狭い（あるいは無限小）ギャップ内に位置しているが、乱れの導

入により有限の状態密度が現われ（状態密度がなめらかになり）、よりコンダクティブになるのであると考えられる。これと先の3次元準結晶（実際には近似結晶）の鋭いピークからなる状態密度とあわせて考えると、むしろ第2のものが3次元準結晶にみられるものであると考えられよう。ランダムネスがないときは島状に広がった波動関数であったものが、ランダムネスにより引き起こされる弾性的なバンド間遷移により島状の波動関数はつながり伝導的になるというシナリオを書くことが出来る。

温度の上昇により伝導度が上昇することも、同様に電子-フォノン相互作用或は電子-電子相互作用による非弾性散乱により非常に狭いエネルギーで隔てられたバンドの間が結び付けられたと考えることが出来る。

これらはアンダーソン局在とどこが違うのであろうか。ここでの議論は近似結晶から徐々に単位胞を大きくして行って、その極限として準結晶をとらえている。そのために、出発の波動関数が準結晶特有の島状に広がったものであること、2次元準結晶における極端な異方性（準周期面内で異常で、周期方向に正常な金属的振舞い）、低温で伝導度が異常に大きくなること、乱れの導入により系は伝導的になること、などが自然な形で理解できることである。

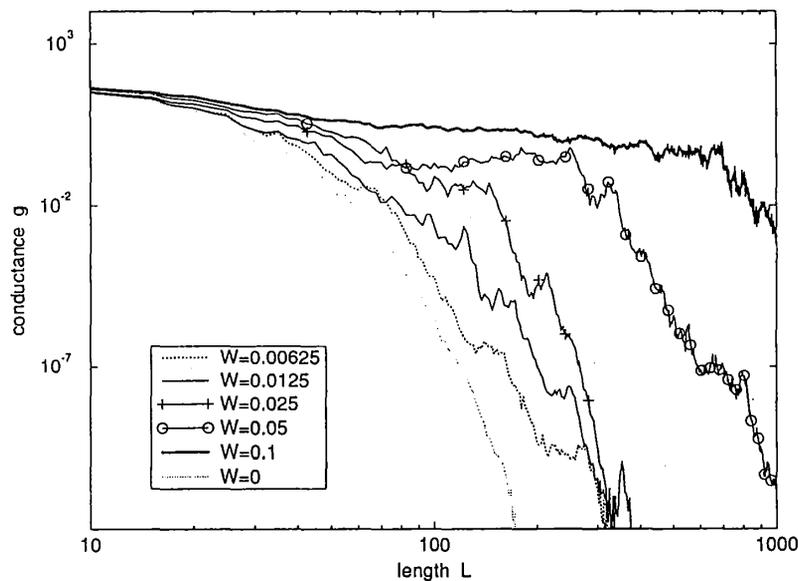


図2 乱れを導入した2次元ペンローズ格子上の電気伝導率のサンプル長さ依存性。Wは乱れの程度を表わすパラメーターで、W=0が乱れの無い系。

参考文献

- 1) T.Fujiwara and T.Yokokawa, Phys.Rev.Lett. **66**; T.Fujiwara and H.Tsunetsugu, *Quasicrystal: The State of the Art*, ed. by D.P.DiVincenzo and P. Steinhardt, World Sci, 1991,p343.
- 2) T.Fujiwara, S.Yamamoto and Guy Trambly de Laissardiere, Phys.Rev.Lett. in press.