

博士論文（要約）

Al-遷移金属系準結晶
および関連非周期結晶の構造に関する研究

関 岳人

1. 諸言 (第1章)

準結晶は周期性とは異なる長距離秩序構造を持つ固体であり、さまざまな合金系について準結晶相が見いだされ、現在では熱力学的安定相として得られることが判明している。非周期的であるにもかかわらずシャープな回折点を生じる準結晶の骨格構造は、複数の単位格子よりなる準格子により記述できることが知られている。高次元結晶法においては、実空間に対して直交補空間を想定し空間次元より多い基底ベクトルをとることで、高次元空間における周期構造の低次元空間への投影として準周期構造を捉える。

準結晶の安定化機構はよく理解されていないが、以下の2つの重要な考え方がある。高次元により記述する際に発生する余分な位相の自由度 (フェイゾン) によって生じる長波長モードのエントロピーの寄与と Hume-Rothery 機構による電子系のエネルギー利得である。フェイゾン・モードの存在は相関を持った局所構造変化を伴う原子の集団的な運動と予測されており、回折実験によって矛盾しない結果が得られている。その相関波長は 100 nm 程度と考えられている。一方 Hume-Rothery 則とは、特定の電子濃度 (1 原子あたりの価電子数 e/a) において特定の構造が生成しやすいという経験則であり、本則の適用により新しい準結晶が発見されてきた。このことは準結晶が電子化合物であることを強く示唆する。Hume-Rothery 則のもっとも素朴な解釈は、ほぼ自由な電子の近似により説明される。Brillouin Zone 境界にフェルミ面が接している場合には、Brillouin Zone 境界に生じるギャップが電子系のエネルギーを押し下げるために、特定のフェルミ半径に対し特定の構造が安定化する。このときフェルミ準位付近の状態密度に生じるくぼみを疑ギャップと呼ぶ。実験的に準結晶が疑ギャップをもつことは確認されているが、第一原理計算は周期をもたない準結晶に直接適用することは困難であるために現実の系における疑ギャップの生成機構はよく理解されていない。

本論文では高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 (HAADF-STEM) による $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形相の詳細な構造定量解析 (第2章)、 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 長周期積層準周期構造の構造解析および Ising モデルの構築 (第3章)、電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた Al-Cu-Ir 正 10 角形準結晶相の局所電子状態の観察 (第4章) によって準結晶および関連化合物の安定化機構について考察した。

2. 超高分解能 STEM 観察による $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形準結晶相の構造定量解析 (第2章)

$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形相は、 c 軸方向に周期をもつ 2 次元準結晶であり、回折ピークの半値幅は放射光の分解能よりも細く、一様な散漫散乱もほとんど存在しないため、現時点で最も理想的な準周期秩序を有する準結晶と考えられている。しかしながら準結晶にはフェイゾン自由度のために回折図形には顕著な変化を与えない局所欠陥が存在し、放射光を用いた X 線構造解析を 2 つのグループが行っているが、占有率の弱いサイトに関する解析結果は著しく異なっている。そのため電子顕微鏡を用いた直接観察による解析が重要である。本研究では球面収差補正 STEM により $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 理想準結晶構造の定量

解析を試みた．さらに局所構造モデルを構築し，その安定性を第一原理計算により検討し，精密化を行った．

HAADF-STEM 観察の結果，直径 2 nm のクラスター中心付近には強度の強いサイトが存在しないことから disorder が 2nm スケールのペンローズ格子上に位置するクラスター中心に局在していることがわかる．これらの disorder が局在したクラスター中心の像を比較すると，局所構造が著しく異なっているが，およそ 40 個のクラスターについて理想クラスターモデルの持っている極性に最も近い向きを決定し，平均強度マップを作成すると，外側のシェルまで含めて明瞭な鏡映対称のみを示し，5 回や 10 回といった高い対称性は有していなかった．また，ここで決定したクラスターの極性はペンローズ格子の対称性をほぼ満たしていた．この結果は，観察された disorder はランダムに導入されているわけではなく，互いになんらかの相関を持っていることを示している．顕著な disorder が観察されるにも関わらず，回折図形にはこのような不完全性がみられないことは，フェイゾン自由度のゆらぎによって相関が発達しているとして解釈することができる．

disorder が局在したクラスター中心の STEM 像から 3 種の局所構造モデルを構築した．それぞれのモデルの第一原理計算によるエネルギー差は Al 空孔を導入することによって著しく小さくなった．この結果はフェイゾンによる局所構造遷移には空孔が重要な役割を果たしていることを示唆している．

3. $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 積層準周期構造の構造解析および Ising モデルの構築

組成 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 近傍においては 2 つの結晶相 $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ ， $\sigma\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ が知られていたことに加え，最近新たな結晶相 $\sigma'\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ が報告された．そこで Al-Co 系の相図の再調査を行った．

組成 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ の合金を 980°C (12h)， 1000°C (12h) で熱処理した試料において $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ の他に多くの未知の電子回折図形が観察された．一連の電子回折図形は積層構造多形として解釈でき，最も長い周期は $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ に対しおよそ 27 倍の 16 nm にまで達し，極めて長周期の相関を実現していた．与えられた周期に対し可能な積層順序は無数に存在し，周期も極めて長いために構造の直接観察から積層順序を決定することは困難であるが，高次元結晶モデルを構築し積層順序を決定することで観察された電子回折図形を再現することができた．

2 種の積層方向をスピンに対応させ，Ising モデルとして扱うことで，このような長周期相関発達のマイクロ起源の理解を試みた．第二隣接までの相互作用を考慮した axial next-nearest-neighbor Ising (ANNNI) モデルを修正し長距離の相互作用を導入することで，実験結果を定性的に説明することができた．長距離の相互作用は非現実的であるが，双晶がまったく観察されないという事実も長距離相互作用の存在を強く示唆している．STEM による構造直接観察の結果から，相互作用の距離はおよそ 10 nm と非常に長

距離にわたるように見える．このような長距離相互作用の起源は明らかでないが，観察された一連の構造が長波長のフェイゾン・モードにより安定化されているとすれば，双晶の生成が阻害されることが説明できる．もう一つ重要な点は $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 合金が一般に疑ギャップをもち Hume-Rothery 機構によって安定化されていることを示唆している点である．Hume-Rothery 機構はフェルミ面付近の電子と格子面の共鳴と考えられるため，電子の平均自由行程程度の相互作用が働いている可能性がある．

4. STEM-EELS による AlCuIr 正 10 角形相の局所電子状態観察（第 4 章）

Hume-Rothery 機構は単純にはほぼ自由な電子の近似によって解釈されるが，遷移金属を含むようなほぼ自由な電子の近似が成立しない系についても Hume-Rothery 則は幅広く適用されており，この経験則の起源はよく理解されていない．また疑ギャップの形成は軌道混成による効果としても説明できる．本研究では EELS を STEM に組み合わせることで， AlCuIr 正 10 角形相の局所的な電子状態と原子構造を同時に観察し，電子構造と安定化機構を検討した．

HAADF-STEM 観察の結果，この準結晶もクラスター中心付近に欠陥が局在するという第 2 章で扱った $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形準結晶相と同じ構造の特徴を持っていた．プラズモン損失ピークを 2 次元領域から取得したところ，クラスター中心ではクラスター端よりもピーク位置が 0.2 eV 程度高エネルギー側に位置していた．第一原理計算による解析から，この結果はクラスター端において軌道混成が強くバンド間遷移の強度が強く，プラズモンピークを低エネルギー側へシフトさせているとして解釈することができた． $\text{Ir-O}_{2,3}$ ， $\text{N}_{6,7}$ 吸収端， $\text{Al-L}_{2,3}$ 吸収端， $\text{Cu-L}_{2,3}$ 吸収端においてもクラスター中心とクラスター端で微細構造の変化が観察され，軌道混成の効果として説明することができた．

軌道混成の強い系における Hume-Rothery 則の意味を考察するために，Cu と Ir の比を変え e/a を変化させて第一原理計算を行った．Electron Localization Function を計算し共有結合の配置を可視化させることで， e/a を 1 原子あたりのもつ結合手数として解釈することで Hume-Rothery 則を説明することができた．

さらに Electron Localization Function をフーリエ変換することで，5 つの正弦波を重ねた 10 回対称の準周期パターンに共有結合が配置されていることを見出した．しばしば軌道混成による安定化が議論される際には局所的な環境のみが考慮されるが，共有結合の大域的な配置が重要であることを示唆している．また，クラスター中心は，このような大域的な共有結合の配置に関わりが小さいために，金属的な状態が観察された事実が説明される．

5. 総括（5 章）

本論文では 3 つの系について電子顕微鏡を用いてフェイゾン・モードと Hume-Rothery 則という 2 つの準結晶安定化機構のアイデアを検討した． $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形相におい

ではクラスター中心に局在する disorder は 2 nm のスケールで互いに相関を持っている様子が観察され、フェイゾン・モードにより導入されていると解釈することができた。また、 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 積層多形においては STEM 構造直接観察と ANNNI モデルの解析から 10 nm 以上の長距離相互作用の存在が強く示唆された。これは長周期の積層周期がフェイゾン・モードによって安定化されているとして説明することができる。また、 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 結晶相は擬ギャップを持つことから、フェルミ面と Brillouin zone 境界の相互作用による安定化機構に対応した、電子による長距離相互作用が存在する可能性もある。 d-AlCuIr の EELS 観察と第一原理計算から、5 つの正弦波を重ねた 10 回対称の準周期パターンに共有結合を配置して安定化しているという新しい Hume-Rothery 則の描像を提案した。さらにこの 10 回対称パターンはクラスター中心にフェイゾン自由度に敏感な領域が存在し、 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形相のクラスター中心に観察された disorder に対応しているとする、フェイゾン・モードのダイナミクスに電子による相互作用が密接に関わっていることを示唆する結果である。