

AI-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

著者	関 岳人
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006785

審査の結果の要旨

氏名 関岳人

準結晶は周期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。しかしながら、準結晶のような複雑な構造がどのように安定化されるかは未だ十分に理解されていない。本論文は“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”と題し、電子顕微鏡による構造直接観察により準結晶の安定化機構を検討しており、全5章から構成されている。

第1章の序論では、準結晶構造の高次元空間による記述方法を述べた後、準結晶の安定化機構に関連して、準結晶に存在するフェイゾン自由度によるエントロピーの寄与、フェルミ面とブリルアン・ゾーン境界の相互作用として解釈されているヒューム・ロザリーの電子濃度則、局所相互作用から長距離相関を説明する ANNNI モデルについて概説している。最後に、本研究の目的と論文の構成を記述している。

第2章では、最新の超高分解能 STEM 観察に基づき $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 理想準結晶中の点欠陥分布の定量解析を行っている。直径約 2 nm の基本クラスター中心付近に点欠陥が局在していることを見出し、それらが準結晶の局所対称性に沿って導入されていることを明らかにした。これらの点欠陥は、回折図形に顕著な散漫散乱を与えないフェイゾン欠陥としての解釈が可能である。さらに観察された点欠陥の典型的な STEM 像から3種の局所構造を構築し、それらが互いに空孔を介して遷移可能であることを第一原理計算を用いて示し、このようなフェイゾンに関連した局所構造遷移がエントロピーとして、準結晶の安定化に寄与していると推察している。加えて、およそ 1500 サイトの原子コラムのピーク強度から決定した組成と実験的な組成が一致することを示し、STEM 像に基づく定量構造解析に成功している。

第3章では、熱力学的準安定相として準結晶を形成する $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 合金において、安定結晶相として一次元積層構造多型シリーズを発見し、それら構造安定化のマイクロ起源について ANNNI モデルに基づく現象論的な解釈を試みている。発見された積層多形の一連の電子回折図形の特徴から、準結晶と同様に高次元結晶法により積層順序が記述できることを示し、これを STEM による構造直接観察により確認している。決定された積層順序を記述する ANNNI モデルとして、長距離相互作用を導入したハミルトニアンを提案し、それらの自由エネルギー計算から構造多型の生成を定性的に再現することに成

功した。一見、非現実的な長距離相互作用は、双晶が全く観察されないという実験事実を説明するためにも必要であり、今回の $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 構造多型における長距離相互作用は少なくとも 10 nm 程度までに及ぶ可能性が示唆された。

第 4 章では、 AlCuIr 正十角形準結晶相の STEM-EELS 実験と、スーパーセル周期近似に基づく第一原理計算から、準結晶の安定化機構の共有結合による描像、および電子状態密度分布 (DOS) における擬ギャップの起源を考察している。プラズモンピーク、 Al L_1 吸収端、 Ir O_{23} , N_{67} 吸収端、 Cu L_{23} 吸収端の各スペクトル形状が、直径約 2 nm の基本クラスター中心とクラスター端付近でわずかに異なることを見いだした。これらは、相対的にクラスター中心が金属結合的であり、クラスター端が共有結合的であるとして定性的な解釈が可能であり、DOS の計算結果とも一致することを示している。特に、 Al-Ir 間の強い共有結合 (hybridization) が DOS のフェルミレベル近傍での擬ギャップ形成に主寄与することが判明した。Electron Localization Function の解析により、共有結合の配置が 5 方向の正弦波を重ねた 10 回対称パターンに沿うように配置されていることを見だし、このような結合電子の大域的な配置により共有結合同士の共鳴が起こりエネルギー利得が発生するという、ヒューム・ロザリー則のマイクロ起源に関する斬新な解釈を提示している。また、10 回対称正弦波パターンに顕著なピークが現れない場所がクラスター中心に対応しており、金属結合的な状態が実現していると推察している。

第 5 章では、本研究全体から得られた知見を総括し、準結晶の安定化機構を述べている。準結晶は電子的なエネルギー利得により安定化しており、 Al -遷移金属系では共有結合が 10 回対称正弦波パターンに沿うように大域的に配置されている。このパターンに合致する局所構造がクラスターであり、クラスター中心付近は金属結合的で欠陥が導入されやすい。10 回対称正弦波パターンにもフェイズンに対応する自由度が存在し、電子を介することによって長距離の相互作用が実現され、フェイズンに関連した欠陥が互いに相関をもって導入されることで安定化にエントロピーとして寄与していると結論している。

このように本論文では、電子顕微鏡を中心に用いた実験と、第一原理計算や ANNNI モデル計算を効果的に組み合わせることで、準結晶の局所構造、およびその安定化機構を多角的に検討している。とくに、これまで自由電子近似によってのみ解釈されてきたヒューム・ロザリー則に、局所的な原子結合の側面から描像を与えた。さらに、これまで準結晶の安定化機構として独立に議論されてきた電子系のエネルギー利得と、フェイズン自由度によるエントロピーの寄与を包括した新たな視点での解釈を与えており、十分に評価できる。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。