

Al-Cu-Ru 系及び Al-Pd-Re 系準結晶の  
電子物性

田村隆治



博士學位論文

Al-Cu-Ru系及びAl-Pd-Re系準結晶の  
電子物性

東京大学大学院 工学系研究科

田村隆治

## 目次

第1章 序論	1
1.1 準結晶とは	1
1.2 本論文の目的及び本論文の構成	3
1.3 準結晶構造の構成	3
1.4 フェイズ歪み	6
1.5 近似数列と近似結晶	6
1.5.1 斜方晶近似結晶の構成	8
1.6 現実の準結晶	9
1.6.1 MIクラスター	11
1.6.2 RT型クラスター	11
1.7 I相準結晶の構造安定性について	11
1.8 準結晶の電子状態	12
1.9 電気伝導の理論	15
1.9.1 電気伝導率の一般的な表式	15
1.9.2 不規則系金属の電気伝導率	15
1.9.3 電子間相互作用	18
1.9.4 磁場があるときの伝導率	24
1.9.5 Hall係数	24
1.9.6 不規則系絶縁体の電気伝導率	25
第2章 試料の作製と評価	27
2.1 AlCuRu系	27
2.1.1 試料の作製	27
2.1.2 試料の評価	27
2.2 AlPdRe系	29
2.2.1 試料の作製	29
2.2.2 試料の評価	33
2.3 まとめ	39
第3章 I相準結晶の電子物性	40
3.1 緒言	40
3.2 実験方法	41
3.3 電気伝導率	43
3.3.1 AlCuRu系準結晶	43
3.3.2 AlCuRu系近似結晶	45
3.3.3 AlPdRe系準結晶	46

3.4	Hall 係数	47
3.4.1	AlCuRu 系準結晶	47
3.4.2	AlCuRu 系近似結晶	51
3.4.3	AlPdRe 系準結晶	56
3.5	磁気抵抗	60
3.5.1	低温における磁気抵抗	61
3.5.2	高温における磁気抵抗	61
3.6	磁化率	65
3.7	まとめ	66
<b>第4章</b>	<b>伝導機構の解析</b>	<b>68</b>
4.1	緒言	68
4.2	バンド伝導による解析	68
4.2.1	2バンドモデルによる高温側の解析	68
4.2.2	バンド伝導による低温側の解析	75
4.2.3	電子間相互作用のみによる解析	81
4.2.4	磁化率の解析	86
4.3	臨界状態におけるホッピング伝導による解析	90
4.3.1	Mott の議論に基づいた局在臨界状態間のホッピング伝導	91
4.3.2	パーコレーションに基づく局在臨界状態間のホッピング伝導	92
4.3.3	実験との対応	93
4.4	まとめ	93
4.4.1	バンド伝導からのアプローチ	94
4.4.2	局在伝導からのアプローチ	94
<b>第5章</b>	<b>構造と電子物性の関係</b>	<b>95</b>
5.1	緒言	95
5.2	実験方法	95
5.3	電気抵抗率の組成依存性	95
5.4	規則化と電子物性の関係	96
5.5	AlPdRe 系準結晶の準格子定数の組成依存性	102
5.6	構造と電気伝導の関係	106
5.7	まとめ	106
<b>第6章</b>	<b>総括</b>	<b>110</b>
6.1	高抵抗準結晶の電気物性の特徴	110
6.2	高抵抗準結晶の電気伝導機構と高抵抗率の原因	110
6.3	準結晶の高抵抗率の起源	111

## 目次

1.1	液体急冷 Al-Mn 合金の電子線回折図形	2
1.2	正 20 面体のもつ対称性	2
1.3	6 次元立方格子の基本ベクトルの物理空間への正射影	5
1.4	6 次元立方格子の基本ベクトルの直交補空間への正射影	5
1.5	6 次元単位立方格子の直交補空間への射影構造である菱形 30 面体	7
1.6	計算による 3 次元ペンローズ格子の構造因子と 1 相の粉末 X 線回折パターン	7
1.7	現実の準結晶を構成する 2 種類の原子クラスター: (a)MI クラスターと (b)RT クラスター	10
1.8	3 次元ペンローズ格子を構成する 2 つのユニット: Prolate と Oblate	11
1.9	1 次元フィボナッチモデルで見つかった自己相似な波動関数	14
1.10	MI 型クラスターをもつ $\alpha$ -AlMnSi における Fujiwara による状態密度の計算結果 [32]	14
1.11	電気伝導率への Langer-Neal 補正を表すダイアグラム。全ての次数が同じ大きさの寄与をもたらす。(a) 電気伝導率への補正 (b) 電子-電子対伝播関数 ( $G_C$ )	17
1.12	クリーンな金属における電子ガスの遮蔽を表すダイアグラム	20
1.13	不規則ポテンシャル中における動的な遮蔽を表すダイアグラム	20
1.14	Hartree 及び Fock プロセスのグリーン関数への寄与	22
1.15	不規則ポテンシャルがあるときに発散的な寄与を与えるダイアグラム	22
1.16	Fock プロセスからの伝導率への量子補正	23
1.17	Hartree プロセスからの伝導率への量子補正	23
2.1	AlCuRu 系で作製した試料の組成	28
2.2	熱処理前 (a) と熱処理後 (b) における AlCuRu 系の粉末 X 線回折パターン	30
2.3	熱処理前 (a) と熱処理後 (b) における AlCuRu 系の粉末 X 線回折パターン (続き)	31
2.4	AlCuRu 系 1/1 及び 1/0 立方晶近似結晶の粉末 X 線回折パターン	32
2.5	940 °C における AlPdRe 系準結晶の単相領域	34
2.6	AlPdRe 系の粉末 X 線回折パターン	35
2.7	AlPdRe 系の粉末 X 線回折パターン (液体急冷法による)	36
2.8	AlPdRe 系準結晶の SEM による組織観察と組成分析結果 (従来の作製方法)	37
2.9	AlPdRe 系準結晶の SEM による組織観察と組成分析結果 (改善された作製方法)	38
3.1	van der Pauw 法における試料、電源、電圧計の配線	41
3.2	van der Pauw 法における試料形状とコンタクト	42
3.3	AlCuRu 系準結晶の電気抵抗率の温度依存性	44
3.4	AlCuRu 準結晶の電気伝導率の両対数プロット。但し、縦軸は伝導率 $\sigma$ から 0K での伝導率 $\sigma_0$ を差し引き、4.2K での値 $\sigma_{4.2K}$ で規格化してある	45

3.5	AlCuRu 系 1/0 及び 1/1 立方晶近似結晶の電気抵抗率の温度依存性	46
3.6	AlPdRe 系準結晶の電気抵抗率の温度依存性	48
3.7	AlPdRe 系準結晶の高抵抗試料における電気伝導率の 0K への外挿。外挿する温度範囲には任意性があるが、比較的広い温度領域で外挿してある	49
3.8	約 20K から室温までの温度領域での AlPdRe 系準結晶の電気伝導率の温度依存性。一つのべきで良く記述されることが分かる ( $\sigma = \sigma_0 + AT^p$ )	50
3.9	低温側での AlPdRe 系準結晶の伝導率の温度依存性	51
3.10	AlCuRu 系準結晶の Hall 係数の温度依存性。電気抵抗率の温度依存性の図 3.3 と併せて見られたい。	52
3.11	TCH (Temperature Coefficient of Hall coefficient) と TCR (Temperature Coefficient of Resistivity) の相関。ここで、 $TCH = \frac{R_H(300K) - R_H(100K)}{300K - 100K}$ 、 $TCR = \frac{\rho(300K) - \rho(100K)}{300K - 100K}$ である。	53
3.12	電気伝導率及び Hall 係数の温度変化。実線は伝導率に対しては低温側をフィットしてあり、Hall 係数に対しては、伝導率をフィットした実線の傾きを 2 倍したものである。電子間相互作用が成立する温度範囲では Hall 係数の温度変化は実線にのり、弱局在効果が働くようになると、一定値に収斂してくる。しかし実際にはそのようにはならず実線を越えて大きく外れることが分かる。	54
3.13	AlCuRu 系 1/0 及び 1/1 立方晶近似結晶の Hall 係数の温度依存性	55
3.14	1 バンド解析 (式 (3.5), (3.8)) により見積もった、AlCuRu 系準結晶の Hall 移動度 $\mu_H$ とキャリヤ数 $n$ の温度依存性	56
3.15	1 バンド解析により見積もった散乱確率 $1/\mu_H$ の温度依存性。 $1/\mu_H$ は、温度に依存する部分 $1/\mu_i$ と温度に依存しない部分 $1/\mu_e$ とに分けることができる。	57
3.16	AlPdRe 系準結晶の Hall 係数の温度依存性。参考のため電気伝導率の温度依存性も載せてある。Hall 係数は電気伝導率の大きさと分類されており、比較的伝導率の高い試料では Hall 係数の温度依存性が顕著であることに注意されたい。	58
3.17	図 3.11 に AlPdRe 系のデータを加えたもの。 $TCH = \frac{R_H(300K) - R_H(100K)}{300K - 100K}$ 、 $TCR = \frac{\rho(300K) - \rho(100K)}{300K - 100K}$	59
3.18	1 バンド解析 (式 (3.5), (3.8)) により見積もった、AlPdRe 系準結晶の Hall 移動度 $\mu_H$ とキャリヤ数 $n$ の温度依存性	60
3.19	AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果。抵抗率の低いものから順に並べてあり、低抵抗試料と高抵抗試料とでは磁場に対する応答に大きな差が見られる。	62
3.20	AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果 (続き)	63
3.21	高温域における AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果	64
3.22	AlPdRe 系準結晶の磁化率の温度依存性	65
3.23	磁化率の測定に用いた試料の電気抵抗率の温度依存性	66
4.1	2 バンドモデル (式 (4.5)) による伝導率と Hall 係数のフィッティング結果	71
4.2	2 バンドモデル (式 (4.5)) による伝導率と Hall 係数のフィッティング結果 (続き)	72
4.3	3 バンドモデル (式 (4.5)) による伝導率と Hall 係数のフィッティング結果 (続き)	73
4.4	AlPdRe 系準結晶における磁気抵抗の計算結果。磁気抵抗は、4.2.1 節のフィッティングによって得られたパラメータをもとに、式 (4.6) によって計算した	74

4.5	干渉効果と電子間相互作用による磁気抵抗と電気伝導率の解析結果。黒丸が実測値、実線がフィッティングの結果を表す。図は抵抗率の低い試料の結果から抵抗率が高くなる順に並べてある。	78
4.6	干渉効果と電子間相互作用による磁気抵抗と電気伝導率の解析結果 (続き)。黒丸が実測値、実線がフィッティングの結果を表す。図は抵抗率の低い試料の結果から抵抗率が高くなる順に並べてある。	79
4.7	干渉効果と電子間相互作用による磁気抵抗と電気伝導率の解析結果 (続き)。黒丸が実測値、実線がフィッティングの結果を表す。図は抵抗率の低い試料の結果から抵抗率が高くなる順に並べてある。	80
4.8	電子間相互作用のみを考慮した解析の結果	83
4.9	電子間相互作用のみを考慮した解析の結果 ( $g^* = 2$ とした場合)	84
4.10	弱局在効果と電子間相互作用からの磁気抵抗への量子補正。弱局在効果の方が磁場に対する磁気抵抗の立ち上がりが大きいたことが分かる。	85
4.11	Curie-Weiss の式 ( $\chi_{CW}(T) = C/(T - \theta)$ ) による低温側のフィッティング	87
4.12	式 (4.22) による磁化率の高温側の温度依存性の解析結果	89
4.13	解析によって見積もられたフェルミ準位ごく近傍の状態密度の立ち上がり。参考までに幾つかの温度におけるフェルミ分布関数のほけ $-df(E)/dE$ も表示した。	89
4.14	各エネルギーの Pauli のスピン常磁性への寄与。磁化率が室温まで増加し続けるためには少なくとも $\pm 0.04eV$ 程度の擬ギャップを考えざるを得ないことが分かる。	90
5.1	AlPdRe 系準結晶の抵抗率比 $r (= \rho_{20K}/\rho_{300K})$ の組成依存性	97
5.2	様々な準結晶及び近似結晶の 0K における伝導率	99
5.3	熱処理温度による AlCuRu 系準結晶の電気抵抗率と Hall 係数の変化	100
5.4	図 5.3 に示した試料の粉末 X 線回折パターン	101
5.5	AlPdRe 系準結晶の超格子ピーク強度の組成依存性。超格子ピークは (221001) ピークの強度で規格化してある。	103
5.6	AlPdRe 系準結晶の 5 回軸と 2 回軸のピーク強度比の組成依存性	104
5.7	準格子定数と抵抗率比 $\rho_{20K}/\rho_{300K}$ の関係。(a), (b) いずれの場合においても抵抗率比が遷移金属高濃度側で落込んでいるが、これは単相領域限界の組成であり第 2 相の影響によるものと考えられる。	107
5.8	AlPdRe 系準結晶の準格子定数の組成依存性。準格子定数は平均原子間距離で規格化してある。	108
5.9	Al または B の正 20 面体クラスターに付加原子が付くときの位置	109

## 表目次

1.1	これまでに見つかった主な準結晶合金 (太字は安定相) . . . . .	9
2.1	EDS 分析による組成評価 . . . . .	29
4.1	2 バンド解析によって得られたパラメータ値 . . . . .	70
4.2	弱局在理論と電子間相互作用理論による解析によって得られたパラメータ値 . . . . .	77
4.3	電子間相互作用理論のみによる解析によって得られたパラメータ値 . . . . .	82
4.4	電子間相互作用理論のみによる解析によって得られたパラメータ値 ( $g^* = 2$ とした場合) . . . . .	82
4.5	図 4.11 から求めた Curie 定数 $C$ 及び Weiss 温度 $\theta$ の値 . . . . .	87
4.6	図 4.12 ( $\chi = A + BT^2$ ) の解析から求めた $A, B$ の値 . . . . .	88
5.1	図 5.4 の X 線回折パターンの半値幅 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) . . . . .	98
5.2	図 5.4 の X 線回折パターンの超格子ピークの強度。 (222200) ピークの強度で規格化してある。 . . . . .	99
5.3	各種クラスターの充填率 . . . . .	106

## 第1章 序論

### 1.1 準結晶とは

Israel の Shechtman らが 1984 年秋に発表した急冷 Al-Mn 合金の電子線回折図形を図 1.1 に示す [1]。この相は、図 1.2 を参照すると分かるように 6 本の 5 回軸、10 本の 3 回軸、15 本の 2 回軸を有しており、正 20 面体と同じ対称性を持っている。正 20 面体 (Icosahedral) 対称性を持つことから I 相と名づけられたこの新しい相は、我々の固体に対する認識に新たな概念を付け加えることとなった [2, 3]。

固体の長距離秩序は逆格子空間で表現するのが最も簡便である。固体の電荷密度を  $n(r)$  で表したとき、その Fourier 変換  $F(q)$  は、

$$n(r) = \int F(q)e^{iqr} dq \quad (1.1)$$

で与えられる。 $I(q) = |F(q)|^2$  から、固体の回折強度が計算される。このとき、離散的な  $q$  の組に対して  $F(q)$  が  $\delta$  関数的であるなら、その構造は長距離秩序を有すると考える。長距離秩序を表す言葉として、「並進秩序構造」という言葉を用意すると、並進秩序構造は次のように定義される [3]。

#### 【定義】

「離散的な波数ベクトルの組に対して  $\delta$  関数的な  $I(q)$  を有する構造を、並進秩序構造という。」

従来の固体物理学においては、逆格子点を有するものは並進対称構造だけに限られてきた。従って固体は、結晶と並進秩序を持たないアモルファスの二つに分類されてきた。しかしながら Shechtman らが発見した I 相は、5 回軸を有することから並進対称が破れている。一方、明確な逆格子点の存在は、並進秩序の存在を示している。並進対称性は持たないが、並進秩序を有するこの I 相の発見は、今まで認識されていなかった固体のもう一つの新しい秩序形態の存在を意味している。その後の研究により、I 相のみならず、8 回 [4] 対称性、10 回 [5] 対称性、12 回 [6] 対称性を持つ相も次々と発見され、並進対称性とは相容れない回転対称性を有する固相を包括した「準結晶」という全く新しい概念が認識されるに至ったのである [2, 3]。

ここで本論文において用いる準結晶 (quasicrystal) という言葉に定義を与えておく。

#### 【定義】

「準結晶は、 $\delta$  関数で表される逆格子点を有し、結晶学的に許されない回転対称性を持つ構造である。」

逆格子点を有することから、アモルファスと区別され、結晶学的に許されない回転対称性を有することから、結晶や非整合結晶と区別される。

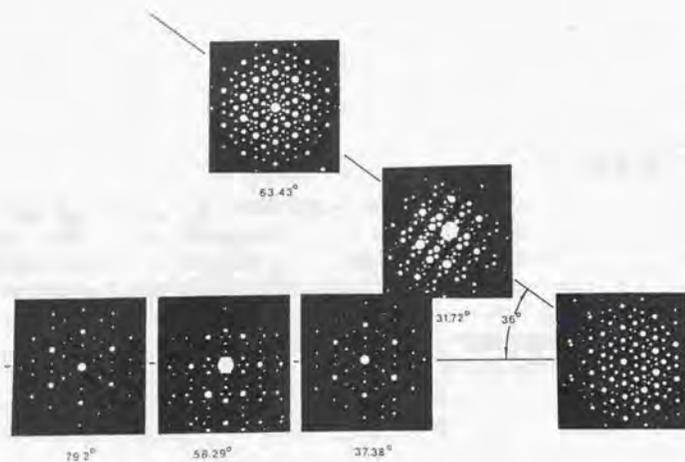


図 1.1: 液体急冷 Al-Mn 合金の電子線回折図形

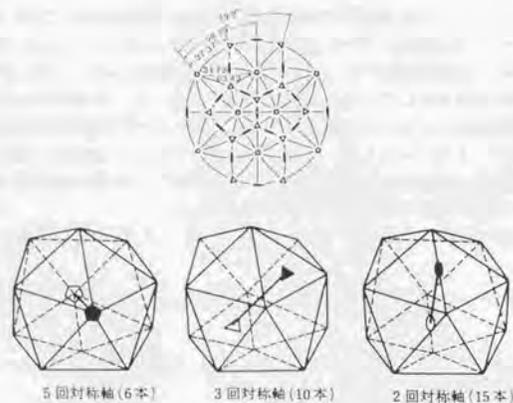


図 1.2: 正 20 面体のもつ対称性

## 1.2 本論文の目的及び本論文の構成

準結晶のような並進秩序を有するが、並進対称をもたない新しい固相の発見に伴い、その構造のみならず、物理的性質に非常な関心が持たれる。特に、電子物性では準結晶のもつ特異な原子構造を反映して結晶やランダム系では見られない新しい伝導現象が期待される。結晶の固有状態の波動関数がブロッホ状態にあることは、並進対称性の直接の結果である。一方、並進秩序を持たないランダム系では、アンダーソン局在などの新しい現象が見られ、幾何学的な対称性とは異なり、時間反転対称性が本質的な役割を演じることが分かった。準結晶においては並進対称性こそ破れているものの、並進に対する準周期性がその電子状態にどのような影響を与えるかは非常に興味深い。準結晶の発見直後からその電子物性の研究が行われ、特に電気抵抗率の測定が盛んに行われた。しかしながら、初期の準結晶は熱力学的に準安定相であり、粒界に析出する微量の第2相や Mn などの磁性元素の影響で準結晶固有の電子物性が隠蔽されていた [7, 8]。その後、AlLiCu 系において熱力学的安定相が発見されたことに端を発し [9]、AlCuTM (TM=Fe, Os, Ru) 系、AlPdTM (TM=Mn, Re) 系で次々と熱力学的に安定な良質準結晶が発見されるに至り [10, 11, 12]、物性測定にたえる準結晶が得られるようになった。その結果、高抵抗率などの特異な伝導現象が明らかになった [13, 14, 15]。また電子物性は構成元素の種類にも強く依存し、遷移金属の入った準結晶の方が抵抗率が高く、また遷移金属のうちでも重い元素を含む準結晶が高抵抗率を示すことが明らかとなった。このことから、構造の準周期性のみならず、構成元素の種類に依存した結合特性の電子物性に及ぼす影響も着目されている。

そこで、本研究では、極めて良質の準結晶が得られる AlCuRu 系と AlPdRe 系を対象とし、その電子物性を調べることにした。本研究の目的は以下の通りである。良質な AlCuRu 系と AlPdRe 系準結晶の電子物性、特に電気抵抗率や Hall 係数、磁気抵抗などの電子輸送の測定を通して、準結晶における金属-絶縁体転移の可能性、準結晶における電気伝導機構及びその高抵抗率の起源を明らかにすることを目的とした。

本論文は以下のように構成されている。まずこの章では、準結晶についての簡単な説明と後の章との関係から不規則系における電気伝導の解説を行う。第2章では、試料の作製法とその評価法について述べる。第3章では準結晶の電子物性を論じ、第5章でその解析を行う。第6章では準結晶の高抵抗率の起源をその構造との関連で論じる。第6章で本研究の総括を行う。

## 1.3 準結晶構造の構成

ここでは高次元射影法 [16] による3次元準結晶の構成法について述べる。正20面体対称性を有する3次元準結晶は、6次元立方格子を3次元空間に射影することにより、簡単に記述できることが示される。ここで次のような正規直交基底  $h_1, \dots, h_6$  を考える [17]。

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{2\tau^2+2}} (\tau, \tau, 1, 0, 0, 1) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{2\tau^2+2}} (1, -1, 0, \tau, \tau, 0) \\ h_3 &= \frac{1}{\sqrt{2\tau^2+2}} (0, 0, \tau, 1, -1, -\tau) \\ h_4 &= \frac{1}{\sqrt{2\tau^2+2}} (1, 1, -\tau, 0, 0, -\tau) \\ h_5 &= \frac{1}{\sqrt{2\tau^2+2}} (-\tau, \tau, 0, 1, 1, 0) \\ h_6 &= \frac{1}{\sqrt{2\tau^2+2}} (0, 0, 1, -\tau, \tau, -1) \end{aligned} \quad (1.2)$$

但し、 $\tau$ は、黄金比 ( $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ ) である。このとき、 $h_1, h_2, h_3$  で張られる部分空間を物理空間、 $h_4, h_5, h_6$  で張られる部分空間を直交補空間といい、それぞれ  $E^3$ 、 $E^3$  と表す。

正規直交基底  $h_1, \dots, h_6$  を行に並べてできる行列  $Q = (q_{ij})$  は、直交行列であり、基底を  $e_1, \dots, e_6$  から  $h_1, \dots, h_6$  に取り替えたときの座標の変換を表す。すなわち、 $e_1, \dots, e_6$  を基底にとったときの座標を  $n = (n_1, \dots, n_6)$ 、 $h_1, \dots, h_6$  を基底にとったときのそれを  $a = (a_1, \dots, a_6)$  で表すと、次式が成り立つ。

$$a = Qn \quad (1.3)$$

次に6次元空間から物理空間への射影子の表現行列  $P_{\parallel}$  を求める。 $h_1, \dots, h_6$  を基底にとったときは、

$$P_{\parallel}(h\text{-base}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

である。 $e_1, \dots, e_6$  を基底にとったときは、(1.3) 式より、

$$\begin{aligned} P_{\parallel}(e\text{-base}) &= Q^{-1}P_{\parallel}(h\text{-base})Q \\ &= \frac{1}{2\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{5} & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & \sqrt{5} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.5)$$

となる。(1.5) 式より、射影子  $P_{\parallel}$  は基底  $e_1, \dots, e_6$  を物理空間において、図 1.3 に示すように、正20面体の6つの頂点ベクトル  $e_1^{\parallel}, \dots, e_6^{\parallel}$  に射影する。また直交補空間への射影子の表現行列  $P_{\perp}$  は、 $P_{\perp} = I - P_{\parallel}$  によって与えられ、射影子  $P_{\perp}$  は、基底  $e_1, \dots, e_6$  を直交補空間において、図 1.4 に示すように、正20面体の6つの頂点ベクトル  $e_1^{\perp}, \dots, e_6^{\perp}$  に射影する [16]。

3次元準結晶の典型例である3次元ペンローズ格子は、6次元立方格子を  $P_{\parallel}$  によって物理空間に射影することによって構成される [18]。すなわち、射影構造を  $\varphi_{\parallel}$  とすると、

$$\varphi_{\parallel} = \left\{ \sum_{i=1}^6 n_i e_i^{\parallel}, n_i \in Z \right\} \quad (1.6)$$

であり、但し、 $n = (n_1, \dots, n_6)$  は以下の条件を満たすものとする。

$$P_{\perp}(n) \in C_{\perp} \quad (1.7)$$

ここで、 $C_{\perp}$  は、6次元単位立方体を直交補空間に射影したものであり、

$$C_{\perp} = \left\{ \sum_{i=1}^6 x_i e_i^{\perp} \mid x_i \in [0, 1), i = 1, \dots, 6 \right\} \quad (1.8)$$

で与えられる菱形30面体である。(図 1.5)

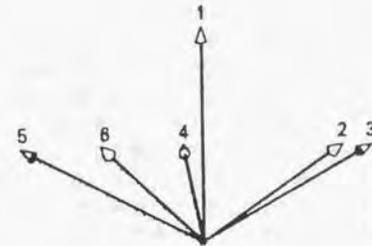


図 1.3: 6次元立方格子の基本ベクトルの物理空間への正射影

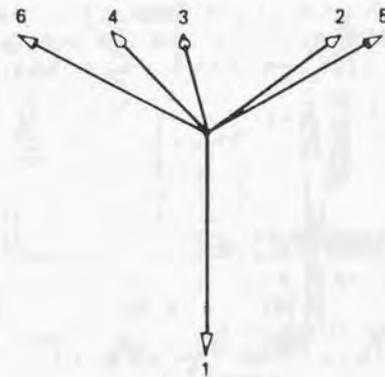


図 1.4: 6次元立方格子の基本ベクトルの直交補空間への正射影

このようにして得られる3次元ペンローズ格子において、電子線回折パターンを計算してみると、現実のI相のそれと非常に良く似ている[10]。このために現実のI相は3次元ペンローズ格子が基本骨格になっていると考えられている。図1.6には3次元ペンローズ格子において計算したX線回折パターンと現実のI相のX線回折パターンを示した。基本的なピークは全て、3次元ペンローズ格子のピークで指数付けを行うことができることが分かる。

#### 1.4 フェイズン歪み

準結晶構造が高次元格子の射影により生成されることに対応して、準結晶にはフォノン変位とフェイズン変位の2種類の変位の自由度がある。フォノン変位とは、物理空間に平行な方向の格子点の変位であり、フェイズン歪みは直交補空間に平行な格子点の変位である。またこれら2種類の変位に対応して、フェイズン歪みとフォノン歪みが定義される。後者のフェイズン歪みに対しては、格子点を変位させることと、射影する帯を直交補空間に平行に変形(シフト)することとは全く等価である。特に射影する帯である3次元超平面を平面に保ったままその傾きだけ変えるときに生ずる歪みを線型フェイズン歪みという。1.5節に述べる近似結晶は、準結晶に特定の線型フェイズン歪みを導入することによって得られる結晶であり、フェイズン歪みは準結晶を結晶に相変態させる重要な働きをする。従って一般に線型フェイズン歪みが入ることによって、準結晶の対称性が崩れ、回折線のピークが分裂する。また、フェイズン歪みはフォノン歪みと異なり、原子の拡散を必要とし、熱活性化型の非常に遅い運動であると考えられる。

#### 1.5 近似数列と近似結晶

1.3節で述べた高次元射影法を用いて、近似結晶という概念が導入される。3次元ペンローズ格子は6次元立方格子を、 $h_1, h_2, h_3$ で張られる超平面に射影して得られる構造であり、 $h_1, h_2, h_3$ は $\tau$ という無理数を含んでいるため、それは準周期構造となる。この $\tau$ を有理数で置き換える(近似する)と、射影構造は周期構造となり、このようにして得られる結晶構造を近似結晶と称する。ところで、黄金比 $\tau$ は $x = 1 + 1/x$ の解であるから、次のように連分数に展開することができる。

$$\tau = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}} \quad (1.9)$$

これから、以下のような $\tau$ の近似数列が得られる。

$$x_0 = \frac{1}{0}, x_1 = 1 + \frac{1}{x_0}, x_2 = 1 + \frac{1}{x_1}, x_3 = 1 + \frac{1}{x_2}, x_4 = 1 + \frac{1}{x_3}, x_5 = 1 + \frac{1}{x_4}, \dots \\ = 1/1, = 2/1, = 3/2, = 5/3, = 8/5, \dots \quad (1.10)$$

ところで、 $\tau^2 = \tau + 1$ から、 $\tau^3, \tau^4, \tau^5, \dots$ などを計算すると、

$$\tau^0 = 0\tau + 1, \tau^1 = 1\tau + 0, \tau^2 = 1\tau + 1, \tau^3 = 2\tau + 1, \\ \tau^4 = 3\tau + 2, \tau^5 = 5\tau + 3, \tau^6 = 8\tau + 5, \tau^7 = 13\tau + 8 \quad (1.11)$$

となる。黄金比の性質として(1.10)式の近似数列で $x_i = Q_i/P_i$ とおけば、

$$\tau^n = Q_{n-1}\tau + P_{n-1} \quad (1.12)$$

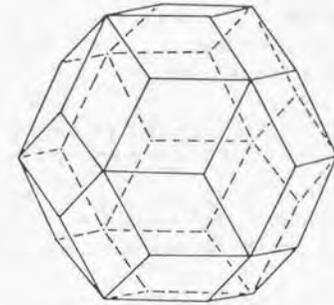


図 1.5: 6次元単位立方格子の直交補空間への射影構造である菱形30面体

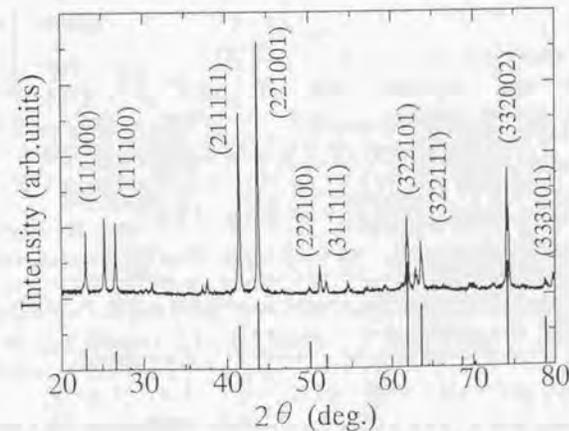


図 1.6: 計算による3次元ペンローズ格子の構造因子とI相の粉末X線回折パターン

となることが知られる。

### 1.5.1 斜方晶近似結晶の構成

正 20 面体準結晶が結晶に相変態すると、正 20 面体準結晶はもはや正 20 面体対称操作に関して不変ではなくなり、その部分群に落ちる。正 20 面体準結晶に線型フェイズ歪みを入れることにより得られる結晶で対称性の高いものは、斜方晶（立方晶）と菱面体晶であり、ここでは近似結晶として斜方晶（立方晶）近似結晶の構成法について述べる。

1.3 節で (1.2) 式の  $h_1, h_2, h_3$  は物理空間と同様に射影する範囲である帯の傾きを規定している。(1.2) 式を帯の傾きを規定するベクトルとすると、 $\tau$  を  $q_i/p_i$  ( $p_i, q_i \in \mathbb{Z}$ ,  $i=1, 2, 3$ ) (但し、 $p_i, q_i$  は互いに素) で有理数近似したベクトルによって規定される帯はもはや物理空間とは平行でなくなり、また射影構造は周期構造となる。すなわち、射影する範囲を決める帯の傾きを

$$\begin{aligned} t_1 &= (q_1, q_1, p_1, 0, 0, p_1) \\ t_2 &= (p_2, p_2, 0, q_2, q_2, 0) \\ t_3 &= (0, 0, q_3, p_3, -p_3, -q_3) \end{aligned} \quad (1.13)$$

とすると、 $t_1, t_2, t_3$  が

$$t_1, t_2, t_3 \in \mathbb{Z}^6 \quad (1.14)$$

であることから、 $t_i$  は物理空間に射影したとき基本並進ベクトルを与えることが分かる。

$t_i$  の座標は  $e_1, \dots, e_6$  を基底としている。そこで  $e_1, \dots, e_6$  から  $h_1, \dots, h_6$  に基底の取り替えを行うと、

$$\begin{aligned} (t_1, t_2, t_3)(h\text{-base}) &= Q \cdot (t_1, t_2, t_3)(e\text{-base}) \\ &= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{\tau^2+1}} \begin{pmatrix} p_1 + q_1\tau & 0 & 0 \\ 0 & p_2 + q_2\tau & 0 \\ q_1 - p_1\tau & 0 & 0 \\ 0 & q_2 - p_2\tau & 0 \\ 0 & 0 & q_3 - p_3\tau \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.15)$$

となる。(1.15) 式から分かる通り、物理空間において、 $t_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) はそれぞれ  $h_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) に平行であり、これらは正 20 面体準結晶の互いに直交する 2 回軸の方向と一致する。つまり近似結晶の基本並進ベクトルは互いに直交する 2 回軸の方向であり、その構造は斜方晶（立方晶）となる。また格子定数は、6 次元超立方格子の格子定数を  $a_{6D}$  とすると、

$$a = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}(p_1 + q_1\tau), \quad b = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}(p_2 + q_2\tau), \quad c = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}(p_3 + q_3\tau) \quad (1.16)$$

と求まる。特に、 $q_i/p_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) が  $Q_{h_i}/P_{h_i}$  で与えられるとき、(1.12) 式の関係を使って、

$$a = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}\tau^{k_1+1}, \quad b = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}\tau^{k_2+1}, \quad c = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}\tau^{k_3+1} \quad (1.17)$$

と表すことができる。

特に  $q_1/p_1 = q_2/p_2 = q_3/p_3$  の場合は、 $a = b = c$  となり、近似結晶は立方晶となる。 $q_i/p_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) =  $1/0, 1/1, 2/1, \dots$  としたとき、それぞれ  $1/0$  近似結晶、 $1/1$  近似結晶、 $2/1$  近似結晶などと簡略して呼ばれる。例えば、 $1/0$  近似結晶、 $1/1$  近似結晶の格子定数はそれぞれ、

$$a_{1/0} = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}}\tau, \quad a_{1/1} = \frac{a_{6D}\sqrt{2}}{\sqrt{\tau^2+1}} \quad (1.18)$$

表 1.1: これまでに見つかっている主な準結晶合金 (太字は安定相)

準結晶の種類		合金系	
正 20 面 体 相	RT-Type	SI 型	Al-Mn, <i>Al-Li-Cu</i> , Al-Li-Au, <i>Mg-Ga-Zn</i> , <i>Al-Mg-Pd</i> , Al-Mg-Zn, Mg-Al-Cu, Mg-Al-Cu, Mg-Al-Ag
		FCI 型	Mg-Li-Al, <i>Mg-Zn-Y</i> , <i>Mg-Zn-RE</i> ( <i>RE=Gd, Dy, Tb, Ho, Er</i> )
	MI-Type	SI 型	Al-Mn-Si, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Mn-Cu, Al-Pd-Ru
		FCI 型	<i>Al-Cu-TM</i> ( <i>TM=Fe, Ru, Os</i> ), <i>Al-Pd-TM</i> ( <i>TM=Mn, Re</i> )
正 10 角形相		Al-Mn, Al-TM ( <i>TM=Fe, Pd, Os</i> ), <i>Al-Co-Ni</i> , <i>Al-Cu-Co</i> , <i>Al-Pd-TM</i> ( <i>TM=Fe, Ru, Os</i> ), Al-Cr-Si, <i>Al-Ni-Rh</i>	
正 12 角形相		Cr-Ni, V-Ni, V-Ni-Si, Ta-Te	
正 8 角形相		Cr-Ni-Si, V-Ni-Si, Mn-Si	

となり、 $1/1$  近似結晶の周期は  $1/0$  近似結晶のその  $\tau$  ( $\tau=1.618$ ) 倍である。

### 1.6 現実の準結晶

準結晶のもつ対称性で分類すると、これまでに見つかったものは、3 次元では正 20 面体相のみで、2 次元では正 8 角形相、正 10 角形相、正 12 角形相の 3 種類である。これまで準結晶が発見された合金系を表 1.1 に示す。正 20 面体相には、回折ピークの強度比の違いから、Mackay 20 面体 (Mackay Icosahedron:MI) 型と菱形 30 面体 (Rhombic Triacanthahedron:RT) 型の 2 種類の型が存在することが分かっている (図 1.7(a),(b))。MI 型は Mackay 正 20 面体の原子クラスターが構造単位に、RT 型は菱形 30 面体の原子クラスターが構造単位になっていると考えられている。さらにこれらは物理空間に射影する 6 次元格子として、単純超立方格子を用いたときの単純正 20 面体 (Simple Icosahedron:SI) 相と、面心超立方格子を用いたときの面心正 20 面体 (Face-Centered Icosahedron:FCI) 相とに分類できる。興味深いことに、MI 型の準結晶でこれまで見つかった熱力学的安定相は全て FCI 相である。正 10 角形相も幾つかの合金系で熱力学的安定相が見つかり、盛んに研究されているが、正 8 角形相と正 12 角形相に関しては、熱力学的安定相として存在するかどうか明らかではない。

1.3 節 (3 ページ) で述べた 3 次元ペローズ格子は、図 1.8 に示すような、Prolate と Oblate という 2 つのユニットセルから構成される。

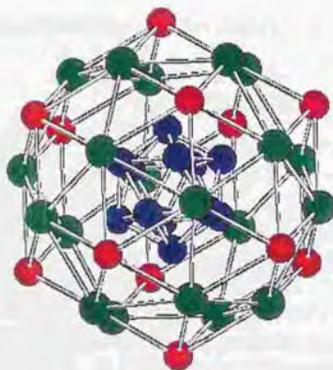
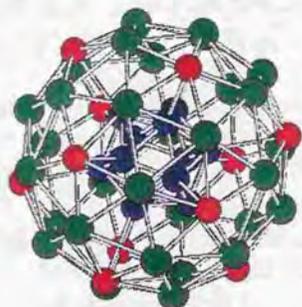


図 1.7: 現実の準結晶を構成する2種類の原子クラスター: (a)MI クラスターと (b)RT クラスター

## 1.7. 1相準結晶の構造安定性について

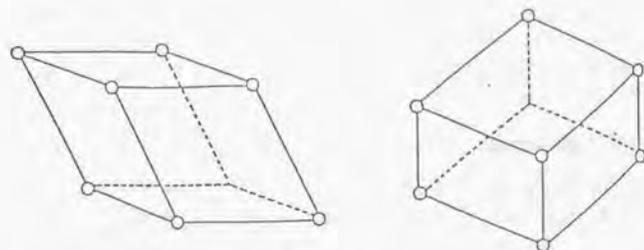


図 1.8: 3次元ペンローズ格子を構成する2つのユニット: Prolate と Oblate

### 1.6.1 MI クラスター

MI 型クラスター (図 1.7(a)) は  $\alpha$ -AlMnSi ( $a = 14.3\text{\AA}$ ) で発見された [19]。この相は急冷によって MI 型の準結晶が形成される組成の近傍に存在する。その構造は、中心が 12 原子正 20 面体であり、中心とこの第一層の 12 個の原子を結ぶ線の延長線上に 12 個の原子が配位し、その第二層の 12 個の原子の間に 1 個ずつ計 30 個の原子が配位した構造となっている。従って計  $12 + (12 + 30) = 54$  個の原子が MI 型クラスターを構成する。

### 1.6.2 RT 型クラスター

RT 型クラスター (図 1.7(b)) は  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  で発見された。この相は急冷によって RT 型の準結晶が形成される組成であり、Frank-Kasper 相 [20] と呼ばれている。この Frank-Kasper 相は、正 20 面体対称性をもつ原子クラスターが体心立方的に充填した構造をしており、その原子クラスターは以下のような構造をしている。まず中心は、13 原子正 20 面体であり、その外側では、第一層の正 20 面体の各面 (正 3 角形) の中心に 20 個の原子が配位して正 12 面体を構成し、第二層の正 12 面体の正 5 角形の中心に 12 個の原子が配位した構造となっている。このクラスターは外側の 32 個の原子を結ぶと、30 の菱形からなる 30 面体を構成することから菱形 30 面体と呼ばれる。従って計  $1 + 12 + (20 + 12) = 45$  個の原子が RT 型クラスターを構成する。

## 1.7 1相準結晶の構造安定性について

1 相準結晶の構造安定性を考える上で重要なのは、主に次の 2 つの実験事実である。一つは、電子比熱係数から求めたフェルミレベルにおける状態密度が小さいこと (自由電子近似で見積もった値に比べて約  $1/3 \sim 1/10$ ) [21, 13]、二つめは、 $e/a$  (1 原子当たりの価電子数) が約 1.75 と約 2.1 のときに、それぞれ MI 型と RT 型 1 相準結晶が安定化し、このとき  $2k_F = k_p$  が満足されることである [22]。但し、 $k_F$  はフェルミ波数、 $k_p$  は X 線の散乱強度の大きいピークの波数である。このことから、1 相準結晶は Hume-Rothery 電子化合物 [23, 24] であると考えられている。Hume-Rothery 電子化合物とは、貴金属と Zn, Al, Si, Ge, Sn といった sp 価電子元素との合金系で幅広く認められており、フェルミ球がブリルアンゾーンと接触するように、すなわち  $2k_F = k_p$  が満足されるように原子構造が定まり、安定化している化合物のことである。実空間ではこのことは、イオンとそれから距離 R だけ離れた遮蔽されたイオンとの静電相互作用を表す 2 体ポテンシャルが、波

数ベクトル  $2k_F$  で長距離にわたって漸近的 Friedel 振動を行うために、格子とこの2体ポテンシャルの振動が同位相となると余分の安定化エネルギーを生ずることに対応する。つまり、1相準結晶の構造安定化には、電子系のエネルギーの利得が関係していると考えられているのである。

## 1.8 準結晶の電子状態

結晶は Bloch の定理が成り立ち、波動関数は系全体に広がったものとなる。これは結晶のもつ並進対称性の直接の結果である。一方、ランダム系においては、波動関数が指数関数的に局在することがアンダーソン局在 [25] として知られている。特に1次元、2次元においては、どんなに小さな乱雑さでも局在することが、1次元では厳密に、2次元ではスケールリング仮説を用いると結論される。準結晶の準周期性は、

①周期的でない。

②どんな大きさの有限パターンをとってみても、系の中ではほぼ一様に繰り返して現れる。(Conway の定理 [26])

という2つの性質を持っている。性質①は波動関数を局在させるように働き、性質②は波動関数を広がらせようとする。この対立する2つの影響を受けている波動関数は、一般的にはべき的に局在しているものと予想される。

$$\int_{|r|<L} dr |\psi(r)|^2 \sim L^\nu \quad (0 < \nu < d) \quad (1.19)$$

但し、 $\psi(r)$  は波動関数、 $d$  は次元、 $L$  はシステムのサイズであり、積分は波動関数のピークを中心にとる。

波動関数の広がり方は、エネルギースペクトルの滑らかさと密接に関係している。離散スペクトルは束縛状態に対応していて、波動関数は全空間で規格化できる。絶対連続スペクトルは結晶のバンドに対応していて、波動関数は系全体に広がっている。このいずれでもないものを特異スペクトルと呼び、波動関数は局在もせず広がってもいず中間的なものとなる。このような波動関数は臨界的 (critical) と呼ばれる [27]。

1次元準周期ポテンシャル中の電子状態は Koumoto ら [28] によってタイトバインディングモデル

$$H\psi_n = t(\psi_{n-1} + \psi_{n+1}) + V(\alpha n)\psi_n, \quad V(x) = \begin{cases} V_0 & (-\omega < x \leq -\omega^2) \\ V_1 & (-\omega^2 < x \leq \omega^2) \end{cases} \quad (1.20)$$

により調べられている。但し、 $V(x+1) = V(x)$ 、 $\omega = 1/\tau$  である。 $\alpha = 1/\tau$  のとき、フィボナッチモデルとなる。このときの電子状態を詳しく述べる。式 (1.20) は、フィボナッチ列  $F_{l+1} = F_l + F_{l-1}$  に対応して、次のような転送行列の形に書き換えることができ、

$$M_{l+1} = M_{l-1} M_l \quad (1.21)$$

このトレースが次の recursion 方程式を満足することが示される [28]。

$$x_{l+1} = 2x_l x_{l-1} - x_{l-2} \quad (1.22)$$

あるエネルギー  $E$  にスペクトルがのるかどうかという問題はこの  $x_l$  が  $l \rightarrow \infty$  で発散するかどうかという問題に達音する。 $x_l$  の収束性は

$$\lim_{l \rightarrow \infty} x_l \leq 2 \quad (1.23)$$

で評価される。このフィボナッチモデルの場合は、スペクトルをもつエネルギーは Cantor 集合となり測度がゼロで自己相似性を持っている (特異連続スペクトル)。全バンド幅 (測度) がゼロとなる状況は周期系の場合と対照的である。また  $\lambda = |V_0 - V_1| > 0$ 、であれば、その値によらず、スペクトルは特異連続となる。スペクトル中のエネルギーに対する波動関数は、広がっても局在していてもなく臨界的である。特に自己相似な波動関数が  $E = 0$  の時に見つけられた [29] (図 1.9)。この状況は、不規則ポテンシャルが有限でありさえすれば、必ず局在するアンダーソン局在の場合と対照的である。また、準周期ポテンシャルの強さに関係せずに波動関数が臨界的になる状況は、1次元不整合結晶におけるポテンシャルの強さによる金属-絶縁体転移と対照的である。このことはまた準周期系の問題においては摂動論の収束性が保証されていないことを表している。

2次元準結晶に関しては、2次元ペンローズ格子の電子状態が研究されており、例えば、

$$H\psi_i = -\sum_j \psi_j = E\psi_i \quad (1.24)$$

(但し、 $i$  サイトとボンドを作っている  $j$  サイトについて和をとる) のタイトバインディングモデルにおける Schrödinger 方程式において、有理近似した周期的ペンローズ格子を用いることによって数値的に解かれている。この場合原子軌道の置くサイトとして主に2種類ある。1つは、2種類の菱形の頂点に原子軌道を置いて菱形の辺をボンドとするモデル (パーテックス模型) であり、もう1つは、菱形の中心に原子軌道をおいて菱形間にボンドを作るモデル (センター模型) である。Tsunetsugu らは、センター模型で (1.24) の Schrödinger 方程式を数値的に対角化し、システムサイズ無限大でのエネルギースペクトルと波動関数の振る舞いを調べた [30, 31]。2次元ペンローズ格子においては、系の違いを反映して、1次元系において見られたように、自己相似的なエネルギーギャップでバンド全体が埋め尽くされるようなことはない。これはある波数方向にギャップが開いていても、もう一方方向でギャップが開いていなければギャップが埋まってしまふことから考えても自然な結果である。またエネルギースペクトルは滑らかでなく、このことと対応して波動関数はべき的に局在している (臨界的) ものと考えられている。

3次元準結晶に関しては、現実的な近似結晶のバンド計算が Fujiwara らによってなされている [32, 33]。図 1.10 には M1 型クラスターをもつ  $\alpha$ -AlMnSi における状態密度の計算結果が示してある [32]。エネルギーの単位は Ry (リュードベリ) で、 $1Ry = 13.6eV$  である。その他様々な近似結晶についての計算の結果、以下のような近似結晶に共通した特徴が明らかとなっている。

1. フェルミエネルギーは擬ギャップの中に位置しており、擬ギャップの幅は  $0.5 \sim 1.0eV$  である。
2. 状態密度は、ほぼ至るところ幅  $0.05eV$  以下の非常に spiky なピークから構成されている [33, 34]。

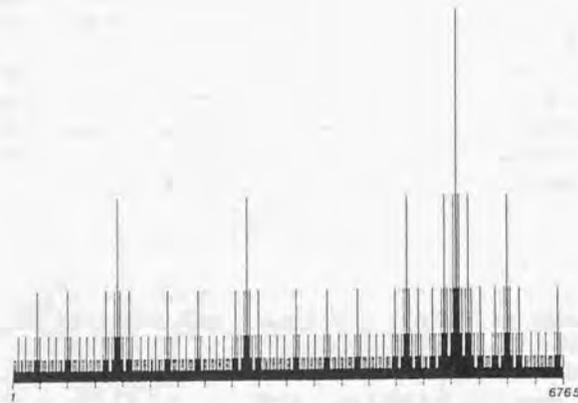


図 1.9: 1次元フィボナッチモデルで見つかった自己相似な波動関数

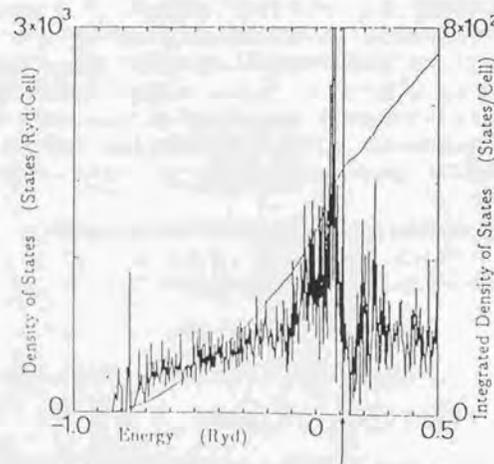


図 1.10: MI型クラスターをもつ $\alpha$ -AlMnSiにおけるFujiwaraによる状態密度の計算結果[31]

1.9 電気伝導の理論

この節では線形応答理論による伝導率の一般的な表式について述べた後、後の実験結果の解析との関係上、不規則系金属の電気伝導率の理論、及び電子間相互作用理論について簡単な導出を行う。

1.9.1 電気伝導率の一般的な表式

電気伝導率の一般的な表式は、Kuboにより線形応答理論によって導かれた。

$$\sigma(\omega) = \frac{Q^R(\omega) - Q^R(0)}{i\omega} \tag{1.25}$$

$$Q^R(\omega) = -\frac{i}{\hbar V} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) \langle J_x(t) J_x(0) - J_x(0) J_x(t) \rangle e^{i\omega t} dt$$

但し、 $V$ は系の体積、 $\theta(t) = \begin{cases} 1 & (t \geq 0) \\ 0 & (t < 0) \end{cases}$ 、 $J$ は電流演算子、 $J(t)$ はそのハイゼンベルグ表示で、 $J(t) = e^{tH} J e^{-tH}$ であり、 $\langle \dots \rangle$ は熱力学的平均、 $\langle \dots \rangle = Tr[\dots \rho_0]$ を表す。また、 $Q^R$ は遅延グリーン関数と呼ばれる。(1.25)式は次の温度グリーン関数 $Q[u]$ を用いると振動展開しやすい形になる。

$$Q[u] = \frac{1}{V} \langle T J_x(u) J_x(0) \rangle \tag{1.26}$$

ここで $T$ は演算子を時間順に並べる操作を表し、それが偶置換であれば1、奇置換であれば-1を掛ける操作を表す。この温度グリーン関数のFourier変換 $Q(i\nu)$ を解析接続したものを $Q(z)$ とすると、遅延グリーン関数 $Q^R(\omega)$ は次のように表すことができる。

$$Q^R(\omega) = Q(\hbar\omega + i\delta) \tag{1.27}$$

すなわち電気伝導率の計算は $Q(i\nu)$ の計算に帰着する。 $Q(i\nu)$ の具体的な表式は、電流演算子 $J_x$ を $J_x = \frac{e}{m} \sum_{k\sigma} \hbar k_x a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}$ と第二量子化することにより

$$Q(i\nu) = -\frac{e^2 \hbar^2}{m^2 V \beta} \sum_{k\sigma k'\sigma'} \int_0^\beta \langle T A_{k\sigma}^+(u) A_{k\sigma}(u) A_{k'\sigma'}^+(0) A_{k'\sigma'}(0) \rangle e^{i\nu u} du \tag{1.28}$$

で与えられる。但し、 $A^+(u)$ 、 $A(u)$ は生成、消滅演算子のハイゼンベルグ表示であり、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ である。これは系のハミルトニアン $H$ の詳細に依らない一般的な表式である。

1.9.2 不規則系金属の電気伝導率

ここでは、ハミルトニアンが $H = \sum_{k\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + u_0 \sum_R \delta(r - R_i)$ で与えられる場合を考える。但し、 $R_i$ はランダムに分布しているものとする。このとき(1.28)式はもう少し簡単になり[35]、

$$Q(i\nu) = \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2 V \beta} \sum_{kk'} k_x k'_x \sum_{mn} \langle G(k, k', i\varepsilon_m) G(k', k, i\varepsilon_n) \rangle_{AV} \delta(m, n + l) \tag{1.29}$$

と表される。但し、 $\langle \dots \rangle_{AV}$ は不規則ポテンシャルの分布について平均をとることを意味し、また、 $G(k, k', i\varepsilon_m)$ 、 $G(k', k, i\varepsilon_n)$ は一体のグリーン関数で、

$$G(k, k', i\varepsilon_m) = -\int_0^\beta \langle T A_k(u) A_{k'}^+(0) \rangle e^{i\varepsilon_m u} du \tag{1.30}$$

$$G(k', k, i\varepsilon_n) = -\int_0^\beta \langle T A_{k'}(0) A_k^+(u) \rangle e^{-i\varepsilon_n u} du$$

で与えられる。

## 古典的 Boltzmann 方程式

(1.29) 式で2体のグリーン関数の平均を1体のグリーン関数の平均の積に置き換えると古典的な Boltzmann 方程式に帰着することが示される。すなわち

$$\langle G(k, k', i\varepsilon_m) G(k', k, i\varepsilon_n) \rangle_{AV} = \langle G(k, k', i\varepsilon_m) \rangle_{AV} \langle G(k', k, i\varepsilon_n) \rangle_{AV} \quad (1.31)$$

とすると、 $\langle G(k, k', i\varepsilon_m) \rangle_{AV}$  などは、

$$\langle G(k, k', i\varepsilon_m) \rangle_{AV} = \frac{1}{i\varepsilon_m - \epsilon_k + \frac{i\hbar}{2\tau} \text{sgn}(\varepsilon_m)} \quad (1.32)$$

と表される。但し、 $\text{sgn}(x)$  は符号関数であり、また  $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  である。 $1/\tau$  は不規則ポテンシャルによる弾性散乱の散乱確率に相当する。簡単な計算から、(1.29) 式より、

$$Q(i\eta) = 2c^2 DN(0) \frac{\eta}{\hbar + \nu_1 \tau} \quad (1.33)$$

が得られる。但し、 $D \equiv \frac{1}{3} v_F^2 \tau$  は拡散係数、 $N(0)$  はフェルミレベルにおける単位体積、1スピン当りの状態密度である。従って直流伝導率 ( $\omega \rightarrow 0$ ) は、

$$\sigma = 2e^2 DN(0) \quad (1.34)$$

となり Boltzmann 伝導率と一致する。

## Langer-Neal 補正

(1.29) 式でグリーン関数の積の平均を平均の積に置き換えると古典的な Boltzmann 方程式に一致した。次に直接 (1.29) 式を摂動展開する。このとき、最も大きな寄与を与えるダイアグラムは図 1.11 に示したような項であり、実際すべての次数が同じ大きさの寄与を与える。この発散的な寄与は Langer と Neal が初めて指摘したので Langer-Neal 補正と呼ばれる [36, 37, 38]。この項の  $Q(i\eta)$  への寄与は以下ようになる。

$$Q(i\eta) = \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2 V \beta} \sum_{mn} \delta(m, n+l) \sum_{kk'} k_\epsilon k'_\epsilon G_k(i\varepsilon_m) G_k(i\varepsilon_n) G_{k'}(i\varepsilon_m) G_{k'}(i\varepsilon_n) \cdot \Gamma_C(k+k', \eta) \quad (1.35)$$

但し、 $G_k(i\varepsilon_m) = \frac{1}{i\varepsilon_m - \epsilon_k + \frac{i\hbar}{2\tau} \text{sgn}(\varepsilon_m)}$  であり、 $\Gamma_C(q, \omega)$  は、

$$\Gamma_C(q, \omega) = \frac{\hbar}{2\pi N(0) \tau^2 V} \frac{1}{|\omega|/\hbar + Dq^2} \quad (1.36)$$

で与えられる。 $\Gamma_C(q, \omega)$  は電子-電子対伝播関数と呼ばれる。式 (1.35) は簡単に計算できて、 $Q(i\eta)$  への寄与として、

$$Q(i\eta) = -\frac{2e^2 D \nu_1}{\pi \hbar^2 V} \sum_q \frac{1}{|\eta|/\hbar + Dq^2} \quad (1.37)$$

が得られる。従って伝導率への Langer-Neal 補正は、

$$\Delta\sigma = -\frac{2c^2}{\pi \hbar V} \sum_{l=1/L}^{1/l} \frac{1}{q^2} = -\frac{c^2}{\pi^3 \hbar} \left( \frac{1}{l} - \frac{1}{L} \right) \quad (1.38)$$

となる。但し、 $L$  はシステムサイズである。従って伝導率は系が大きくなるとともに減少する。

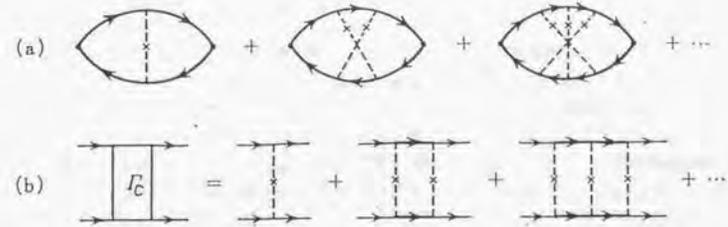


図 1.11: 電気伝導率への Langer-Neal 補正を表すダイアグラム。全ての次数が同じ大きさの寄与をもたらす。(a) 電気伝導率への補正 (b) 電子-電子対伝播関数 ( $\Gamma_C$ )

## Langer-Neal 補正の物理的意味

並進対称性あるいは回転対称性のようなハミルトニアンのもつ対称性が電子の運動に大きな影響をもつことはよく知られている。不規則系では空間的にみると対称性はない。しかしながら、ポテンシャルは時間的に変化しないため、時間反転対称性が残されている。このため散乱の行列要素も時間反転に対して対称になる。上述の量子補正は互いに逆向きの進行波が同じ行列要素をもつために後方散乱が増大し、伝導率が減少したと見ることができる。このように不規則系では空間的な対称性がないだけに、残された基本的な対称性が電子系の性質に大きく影響する。

## 有限温度の場合の量子補正

有限温度では電子は非弾性散乱を受けるのでこの効果を取り入れなければならない。以下の議論の通り (1.38) 式に非弾性散乱の効果を現象論的に取り込むことができる [39]。 (1.38) 式において、 $L$  はシステムサイズを表しているが、見方を変えれば、 $L$  は非弾性散乱が起きない空間的な領域の広がりを与えていると見なすことができる。これは電子波の位相の記憶が保たれる長さであり、位相緩和長と呼ばれる。この領域の中では、電子は不規則ポテンシャルのみを受けて運動するから、(1.38) 式がそのまま適用できる。但し、非弾性散乱の緩和時間を  $\tau_1$  とすると  $L_1 = \sqrt{D\tau_1}$  が  $L$  に取って代わることになる。すなわち、

$$\Delta\sigma = -\frac{c^2}{\pi^3 \hbar} \left( \frac{1}{l} - \frac{1}{L_1} \right) \quad (1.39)$$

となる。

非弾性散乱は低温ほど起こりにくい。従って、その緩和時間  $\tau_1$  は低温ほど長く、絶対零度では無限大になる。そこでこれを

$$\frac{1}{\tau_1} = \Gamma T^p \quad (1.40)$$

とおく。指数  $p$  は散乱の機構によって決まる数である。散乱が電子間相互作用による場合、Fermi 液体論によれば  $p=2$  である。(1.40) 式を用いると (1.38) 式は

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^3\hbar} \left( \frac{1}{l} - \sqrt{\frac{\Gamma}{D}} T^{p/2} \right) \quad (1.41)$$

と表される。このように有限温度では温度が上昇すると非弾性散乱によって伝導率は上昇する。このことは通常の金属とは反対であり、以下に述べるように示唆に富んでいる。不規則ポテンシャル中の電子の問題は準周期ポテンシャル中の電子の問題と同様、複雑ではあるが原理的には解くことができるはずである。つまり全ての1電子固有状態を求めることができるはずである。電子状態が局在傾向を帯びてくると、電子が拡散(量子拡散)により移動できる距離は次第に減少する。しかし、式(1.41)に示されるように非弾性散乱は電気伝導率を増大させる。つまり有限温度では1電子固有状態を量子拡散するよりも非弾性散乱によって他の準位へ遷移して移動することによる効果が重要であることを示している。このことは準周期ポテンシャル中の電子についても同じことが言える。すなわち有限温度では電子は非弾性散乱によって固有状態をわたり歩きながら移動するため、温度が上昇すると伝導率は増大することが期待される。

### スピン・軌道散乱を考慮したときの量子補正

これまでは不規則ポテンシャルとして単純なポテンシャルを仮定してきたが、そのような単純なポテンシャルで表せない場合、量子補正は異なる様相を呈する。中でもとりわけ、スピン・軌道相互作用が重要である。不規則ポテンシャルにおいてスピン・軌道相互作用が働くとき、相互作用ハミルトニアンは、

$$V_{SO} = \sum_{R_i} u_0 \delta(r - R_i) (l \cdot \sigma) \quad (1.42)$$

と表される。ここで  $\sigma$  は電子の Pauli 行列、 $l$  は軌道角運動量の演算子

$$l = -i\hbar r \times \nabla \quad (1.43)$$

である。不規則ポテンシャルが(1.42)で与えられるときの量子補正は Fukuyama ら [40] によって導かれている。

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^3\hbar} \left[ \frac{1}{l} - \left( 3\sqrt{\frac{1}{L_{SO}^2} + \frac{1}{4L_i^2}} - \sqrt{\frac{1}{4L_i^2}} \right) \right] \quad (1.44)$$

ここで  $L_{SO} = \sqrt{D\tau_{SO}}$  であり、 $\tau_{SO}$  はスピン・軌道散乱の緩和時間である。スピン・軌道相互作用が働く場合は、奇数次の散乱に関して行列要素が逆位相となる。このため後方散乱の強度が減少し、電子の局在が妨げられる(反局在効果)。

### 1.9.3 電子間相互作用

Fermi 液体論においては、電子間相互作用による電子の緩和時間が Fermi 面の近くでは非常に長くなり、従って電子の振舞いが自由電子に近づくことを前提としている。しかしながら不規則ポテンシャルによって電子が局在傾向にある場合は Fermi 液体論が破綻する。つまり電子間相互作用は不規則性に誘起されて大きな効果をもつことが知られている。ここでは、不規則ポテンシャル中での電子の遮蔽効果についてまず述べたあと、電子間相互作用、特にその長距離部分が伝導率に大きな効果を与えることが示される。

### 不規則系での電子の遮蔽効果

電子ガスの遮蔽効果は、図 1.12 の無限ダイアグラムによって表され、この効果は現象論の Thomas-Fermi の遮蔽効果と本質的には同じであり、分極関数  $\Pi_0(q)$ 、有効 Coulomb ポテンシャルの Fourier 変換  $v_0(q)$  は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Pi_0(q) &= 2N(0) \\ v_0(q) &= \frac{v_B(q)}{1 + v_B(q)\Pi_0(q)} = \frac{1}{2N(0)} \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_0 q^2}{2e^2 N(0)}} \end{aligned} \quad (1.45)$$

但し、 $v_B(q) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}$  は裸の Coulomb ポテンシャルの Fourier 変換であり、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率である。このように電子ガスによって裸の Coulomb ポテンシャルは遮蔽されたものとなり、長距離部分がカットされる。

一方、不規則ポテンシャルがあるときは、図 1.13 に示すようなダイアグラムが Altshuler らによって初めて計算された [41]。これは電子ガスの動的遮蔽と呼ばれるもので、やりとりされる波数  $q$  及びエネルギー  $\omega_l$  が小さいときは、分極関数  $\chi^0(q, \omega_l)$  は以下の式で与えられる。

$$\chi^0(q, \omega_0) = 2N(0) \frac{Dq^2}{Dq^2 + |\omega_l|/\hbar} \quad (1.46)$$

これから動的遮蔽があるときの有効 Coulomb ポテンシャルが導かれる。有効 Coulomb ポテンシャルの Fourier 変換を  $v(q, \omega_l)$  で表すとそれは以下ようになる。

$$v(q, \omega_l) = \frac{v_B(q)}{1 + v_B(q)\chi^0(q, \omega_l)} \approx \frac{1}{2N(0)} \frac{Dq^2 + |\omega_l|/\hbar}{Dq^2} \quad (1.47)$$

拡散係数  $D$  が有限である場合、やりとりされるエネルギー  $\omega_l$  が有限のときは Coulomb ポテンシャルの長距離部分が発散傾向にあることが分かる。このことは拡散の欠如のために遮蔽が自由電子のときのように十分に行われなことを示している。

### 電子間相互作用があるときの量子補正

ここではハミルトニアンが  $H = \sum_{k\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + v_0 \sum_{R_i} \delta(r - R_i) + \sum_{R_i \neq R_j} v(R_i - R_j)$  で与えられる場合を考える。特に電子間ポテンシャル  $v$  として具体的な関数形を考えずに量子補正の式を導く。電子間ポテンシャルの1次に関しては図 1.14 に示すような Hartree 及び Fock 過程の2つのプロセスがある。不規則ポテンシャルの効果として、Altshuler ら [42] 及び Fukuyama ら [43] は図 1.15 に示したようなダイアグラムが発散的な寄与をもたらすことを見つけ、系統的に計算している。ここに破線で表された部分は電子-正孔対伝播関数とよばれるもので、

$$\Gamma_D(q, \omega_l) = \frac{\hbar}{2\pi N(0)\tau^2 V} \frac{1}{|\omega_l|/\hbar + Dq^2} \quad (1.48)$$

で与えられる。Langer-Neal 補正のときの電子-電子対伝播関数  $\Gamma_0(q, \omega_l)$  と全く同じ形をしている。  $\Gamma_D(q, \omega_l)$  は電子密度の揺らぎを表しており、電子密度の揺らぎが電子間相互作用と絡みあうことによって伝導率に大きな寄与を与える。Isawa ら [44] は図 1.16 及び図 1.17 に示したダイアグラムの伝導率の量子補正を全て計算している。まず図 1.16 に示した Fock プロセスについては、

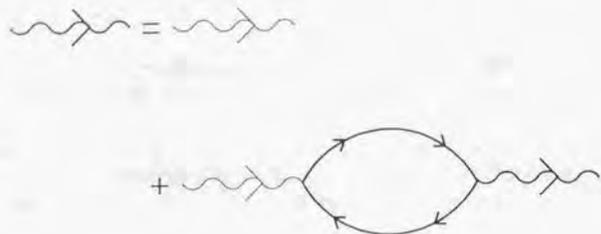


図 1.12: クリーンな金属における電子ガスの遮蔽を表すダイアグラム

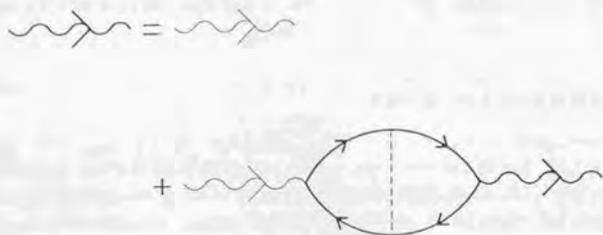


図 1.13: 不規則ポテンシャル中における動的な遮蔽を表すダイアグラム

(1.28) 式の  $Q(i\nu_l)$  への寄与は以下ようになる。

$$\begin{aligned} Q(i\nu_l) &= (3+3-6-6)\nu_l\sigma_0g_1 \frac{4}{3N(0)} \frac{1}{\beta\hbar^3V} \sum_{q,\omega_l>0} \frac{Dq^2\omega_l/\hbar}{(Dq^2+\omega_l/\hbar)^4} \\ &= -6\frac{\nu_l}{\hbar}\sigma_0g_1B \end{aligned} \quad (1.49)$$

但し、

$$B = \frac{4}{3N(0)} \frac{1}{\beta\hbar^3V} \sum_{q,\omega_l>0} \frac{Dq^2\omega_l/\hbar}{(Dq^2+\omega_l/\hbar)^4} \quad (1.50)$$

であり、 $\sigma_0$  は Boltzmann 伝導率、 $g_1 = N(0)v(Q,\omega)$  は状態密度を掛けて無次元化した有効 Coulomb ポテンシャルの強さである。あとで前述したような具体的な Coulomb ポテンシャルの表式を入れて計算を行う。図 1.17 に示した Hartree プロセスからの  $Q(i\nu_l)$  への寄与は

$$\begin{aligned} Q(i\nu_l) &= 2(-3-3+6+6)\nu_l\sigma_0g_3 \frac{4}{3N(0)} \frac{1}{\beta\hbar^3V} \sum_{q,\omega_l>0} \frac{Dq^2\omega_l/\hbar}{(Dq^2+\omega_l/\hbar)^4} \\ &= 12\frac{\nu_l}{\hbar}\sigma_0g_3B \end{aligned} \quad (1.51)$$

となる。Hartree プロセスで係数に 2 がつくのは相互作用する電子のスピンのは自由だからである。また  $g_1$  と  $g_3$  の違いに一言触れておく。Fock プロセスにおいては、やりとりされる波数  $g$  が小さいときに発散的な寄与が生ずるのに対し、Hartree プロセスにおいてはやり取りされる波数  $q$  は  $k_F$  程度であり大きい。つまり、 $g_1$  プロセスにおいては Coulomb ポテンシャルの長距離部分の影響が非常に強く出ることになる。このことは次に具体的な表式を入れて評価する。以上より、電子間相互作用による量子補正は

$$Q(i\nu_l) = (-6g_1 + 12g_3)\frac{\nu_l}{\hbar}\sigma_0B \quad (1.52)$$

となる。従って伝導率への量子補正は

$$\Delta\sigma = (-6g_1 + 12g_3)\sigma_0B \quad (1.53)$$

と計算される。 $B$  は

$$B = \frac{\sqrt{2\pi}}{96\pi^2\hbar DN(0)} \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} \left[ \zeta\left(\frac{1}{2}\right) + 2\left(\frac{\hbar}{2\pi k_B T \tau}\right)^{1/2} \right] \quad (1.54)$$

で与えられ、 $\zeta(x)$  は Riemann の  $\zeta$  関数で、 $\zeta\left(\frac{1}{2}\right) = -1.46$  である。ゆえに伝導率の量子補正は、

$$\Delta\sigma = \frac{0.9149e^2}{4\pi^2\hbar} (2g_1 - 4g_3) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} \quad (1.55)$$

となる。

#### 動的遮蔽があるときの量子補正

有効電子間相互作用として具体的な表式 (1.45)、(1.47) 式を用いたとき伝導率の量子補正は次のように表される。

$$\Delta\sigma = \frac{0.9149e^2}{4\pi^2\hbar} \left(\frac{4}{3} - 2F\right) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} \quad (1.56)$$

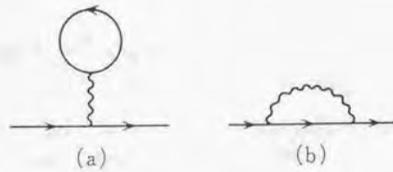


図 1.14: Hartree 及び Fock プロセスのグリーン関数への寄与

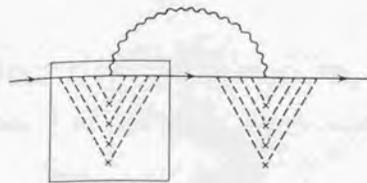


図 1.15: 不規則ポテンシャルがあるときに発散的な寄与を与えるダイアグラム

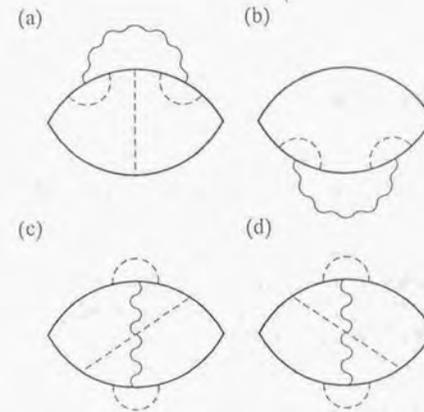


図 1.16: Fock プロセスからの伝導率への量子補正

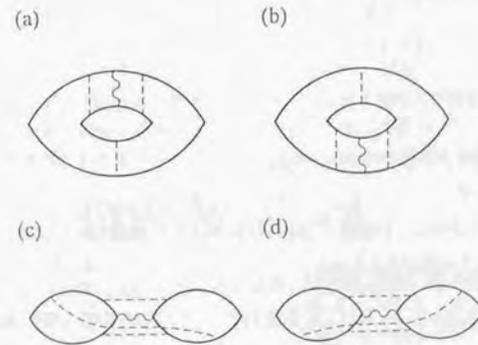


図 1.17: Hartree プロセスからの伝導率への量子補正

ここで  $F$  は screening 定数と呼ばれるもので、

$$F = \frac{1}{y} \ln(1+y), \quad y = \left( \frac{2k_F}{\kappa_3} \right)^2, \quad \kappa_3^2 = \frac{2e^2 N(0)}{\epsilon_0} \quad (1.57)$$

で与えられる。  $F$  はフェルミレベルでの状態密度  $N(0)$  に依存して  $0 \sim 1$  の値をとる。  $N(0)$  が小さいときは  $F \simeq 0$ 、  $N(0)$  が大きいときは  $F \simeq 1$  となる。

#### 1.9.4 磁場があるときの伝導率

##### Langer-Neal 補正

磁場  $B$  がかかっているときの量子補正は Fukuyama らによって計算されている [40]。スピン-軌道散乱の効果も含めた式は以下の通りである。

$$\frac{\Delta \rho}{\rho^2} = -\frac{e^2}{2\pi^2 h} \sqrt{\frac{eB}{h}} \left[ f_3 \left( \frac{h}{1+t} \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1-\gamma}} \left\{ f_3 \left( \frac{h}{t_+} \right) - f_3 \left( \frac{h}{t_-} \right) \right\} \right] \\ + \frac{e^2}{2\pi^2 h \sqrt{D\tau_{SO}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{1-\gamma}} (\sqrt{t_-} - \sqrt{t_+}) + \sqrt{t_+ - 1} - \sqrt{t_-} \right] \quad (1.58)$$

ここで、

$$h = eDB\tau_{SO}/\hbar, \quad t = \tau_{SO}/4\tau_i, \quad \gamma = (g^* \mu_B \hbar / 2eD)^2, \quad t_{\pm} = t + 0.5(1 \pm \sqrt{1-\gamma}) \quad (1.59)$$

であり、  $g^*$  は有効  $g$  因子、  $\mu_B$  は Bohr 磁子であり、  $f_3(x)$  は Kawabata により導かれ [45]、

$$f_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( 2(\sqrt{n+1+x} - \sqrt{n+x}) - \frac{1}{\sqrt{n+1/2+x}} \right) \quad (1.60)$$

で与えられる。

##### 電子間相互作用

電子間相互作用による量子補正は Altshuler ら [42, 46] によって導かれている。

$$\frac{\Delta \rho}{\rho^2} = \frac{e^2}{4\pi^2 h} F \sqrt{\frac{k_B T}{2hD}} g_3 \left( \frac{g^* \mu_B B}{k_B T} \right) \quad (1.61)$$

ここで  $g_3(x)$  は以下の式で与えられる。

$$g_3(x) = \int_0^{\infty} d\omega \left( \frac{d^2}{d\omega^2} (\omega N(\omega)) \right) (\sqrt{\omega+x} + \sqrt{|\omega-x|} - 2\sqrt{\omega}) \quad (1.62)$$

で  $N(\omega) = 1/(e^{\omega} - 1)$  である。

#### 1.9.5 Hall 係数

##### Langer-Neal 補正

電気伝導率は有効キャリア数を  $n_{eff}$ 、移動度を  $\mu$  として、一般的に  $\sigma = n_{eff} e \mu$  と表されるが、量子補正項は  $\mu$  から生じており、  $n_{eff}$  からではないことが Fukuyama [47] により証明されている。

#### 1.9. 電気伝導の理論

Fukuyama によれば Hall 伝導率  $\sigma_{xy}$  は次の式で与えられる。

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^0 (1+2\phi) \quad (1.63)$$

ただし、  $\sigma_{xy}^0 = \omega_c \tau \sigma_0$ 、  $\omega_c = eH/m$ 、  $\phi = \sigma'/\sigma_0$  であり、ここで  $\sigma_0$ 、  $\sigma'$  はそれぞれ Boltzmann 伝導率、伝導率への量子補正である。従って伝導率は  $\phi$  により

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma' = \sigma_0 (1+2\phi) \quad (1.64)$$

と与えられる。よって弱局在における Hall 係数は  $\phi$  について 1 次までで

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{H\sigma^2} = \frac{1}{ne} \frac{(1+2\phi)}{(1+\phi)^2} = \frac{1}{ne} \quad (1.65)$$

となる。一方 Hall 係数から求めた有効キャリア数  $n_{eff}$  は  $n_{eff} = 1/eR_H$  であるから、  $n_{eff} = n$  となり無振動のキャリア数と一致する。従って弱局在において量子補正はキャリア数から生じるものではなく移動度から生じるものであることが分かる。Shapiro と Abrahams [48] は、極めて一般的な見地から、アンダーソン局在においてキャリア数が不変であることを証明しており、さらにスピン-軌道散乱が重要なときやはりキャリア数は変化しないことが Fukuyama によって示されている。従って、弱局在効果により Hall 係数は全く変化を被らないことが分かる。

##### 電子間相互作用

電子間相互作用が働くときの Hall 伝導率  $\sigma_{xy}$  は  $g_1$  と  $g_3$  プロセスについて Altshuler らによって計算されており [41]、Hall 伝導率への量子補正がゼロであることが結論されている。従って Hall 係数は、

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{H\sigma^2} = \frac{\sigma_{xy}^0}{H(\sigma_0 + \sigma_1)^2} \simeq R_H^0 \left( 1 - 2 \frac{\sigma_1^2}{\sigma_0^2} \right) \quad (1.66)$$

となる。ただし、  $R_H^0 = \sigma_{xy}^0 / H\sigma_0^2$  は無振動の Hall 係数、  $\sigma_1$  は電子間相互作用による伝導率への量子補正である。これから電子間相互作用からの Hall 係数への量子補正は

$$\frac{\delta R_H}{R_H} \simeq -2 \frac{\delta \sigma_1}{\sigma_0} \quad (1.67)$$

と与えられる。従って電子間相互作用により Hall 係数は変化を受け、しかも大きさは伝導率の変化分の 2 倍であることが分かる。

以上まとめると、弱局在効果は Hall 係数に何の効果も持たないので、電子間相互作用が無視できる高温域では、Hall 係数の温度変化はバンド効果を表しているということが出来る。

#### 1.9.6 不規則系絶縁体の電気伝導率

系が絶縁体の領域 ( $\sigma(0K) = 0$ ) であっても、温度  $T$  が有限ならば  $\sigma \neq 0$  となる。その原因としては 2 つ機構が考えられる。一つは、  $E_F$  から移動度端  $E_c$  へ熱的に励起された電子が電流を運ぶことによるもので

$$\sigma \propto \exp(-(E_c - E_F)/k_B T) \quad (1.68)$$

という温度依存性をもつ。このほかに、 $E_F$ 近傍にエネルギーをもつ局在した状態の間を格子振動の助けを借りて起こるホッピング伝導がある。この場合、電子が飛び移る特徴的な距離は、通常のホッピング伝導と異なり、温度とともに変化する。3次元では次のような温度依存性をもつ。

$$\sigma \propto \exp(-(T_0/T)^{1/4}) \quad (1.69)$$

(4.28) 式は次のようにして導かれる。 $R$ だけ離れ、エネルギーが $\Delta\varepsilon$ だけ違う2つの状態の間を電子が飛び移る確率は重なり積分 $\exp(-2\alpha R)$ に比例する。ここで、 $\alpha = \alpha(E_F)$ は波動関数の広がりの逆数でエネルギーの関数である ( $E_F \rightarrow E_c$ で $\alpha \rightarrow 0$ )。従って

$$\sigma \propto \exp(-2\alpha R - \Delta\varepsilon/k_B T) \quad (1.70)$$

となる。ここで $\exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$ は $\Delta\varepsilon$ をもつフォノンの数を表す。ところで、 $R$ の広がりをもつ空間全体の状態密度は $N(0)R^3$ 程度であり、従って、平均のエネルギー間隔は $(N(0)R^3)^{-1}$ となる。電子はこれだけのエネルギーをフォノンからもらえば状態間を飛び移ることができるから

$$\Delta\varepsilon \sim (N(0)R^3)^{-1} \quad (1.71)$$

と考えると良い。(1.71)を(4.29)に代入し、 $\sigma$ に最も大きな寄与をする $R$ の大きさとして $\partial(2\alpha R + \Delta\varepsilon/k_B T)/\partial R = 0$ を満たす $R$ で代表させると、式(4.28)が導かれる。この手続きから

$$T_0 \propto \alpha^{3/4} \quad (1.72)$$

が分かる。この機構はMottにより提案され、variable range hoppingと呼ばれる[50]。

## 第2章 試料の作製と評価

### 2.1 AlCuRu系

#### 2.1.1 試料の作製

出発原料の純度と準結晶の典型的な組成は以下の通りである。

元素	形状	純度	典型的な組成
Aluminum, Al	板	99.99%	65
Copper, Cu	板	99.99%	20
Ruthenium, Ru	粉末	99.9%	15

母合金はアーク炉でAr0.3atmの雰囲気中で作製した。偏析の防止及び組成の均一化を図るために溶解中数回回転を繰り返した。作製した試料の仕込み組成を図2.1に示す。

次いで、液体急冷単ロール法により熔融状態から急冷固化することにより組成むらの小さい、従って均質な急冷試料を作製した。単ロール法は高速回転する銅ロール(直径300mm)の上に、石英ガラスで出来たノズルの先から高周波溶解した熔融金属を噴射することにより急冷凝固させるものであり、アモルファス合金作製に広く使われている手法である。急冷条件は以下の通りである。

ロール回転数	ノズルロール間隔	ノズル径	噴射圧	雰囲気
2000~3000 rpm	0.20~0.25 mm	0.5 mm	0.5 atm Ar	0.1 atm Ar

このようにして得られた、厚さ20~30 $\mu$ m、幅1~2mmのリボン状試料を、準結晶試料については融点以下の700~800 $^{\circ}$ Cの温度で48時間熱処理を行うことにより、近似結晶試料については、1/1近似結晶においては750 $^{\circ}$ Cで96時間、1/0近似結晶においては800 $^{\circ}$ Cで1時間熱処理を行うことにより、フェイゾン等の欠陥の少ない良質の試料を得た。熱処理は急冷試料を酸化を防ぐためにタンタル箔に包み、石英管に0.3atm Ar雰囲気中で封じ切った後、電気炉に入れて行い、熱処理後は水焼き入れた。

#### 2.1.2 試料の評価

試料の評価、特に単相性の評価には粉末X線回折を行った。試料は、めのう乳鉢により粉砕し粉末状にした後、ガラス基板に両面テープで張り付け測定を行った。測定条件は、出力40kV、200mAで、相の同定には、スリットはD.S.-S.S.-R.S.を1 deg-1 deg-0.3 mm、走査速度5deg/minで、格子定数やピーク強度の測定にはD.S.-S.S.-R.S.を0.5 deg-0.5 deg-0.15 mmで行った。幾つかの組成における準結晶相の粉末X線回折パターンを図2.2、2.3に示す。また1/1、1/0立方晶近似結晶の粉末X線回折パターンを図2.4に示す。近似結晶はいずれも立方晶のピークで全て指数付

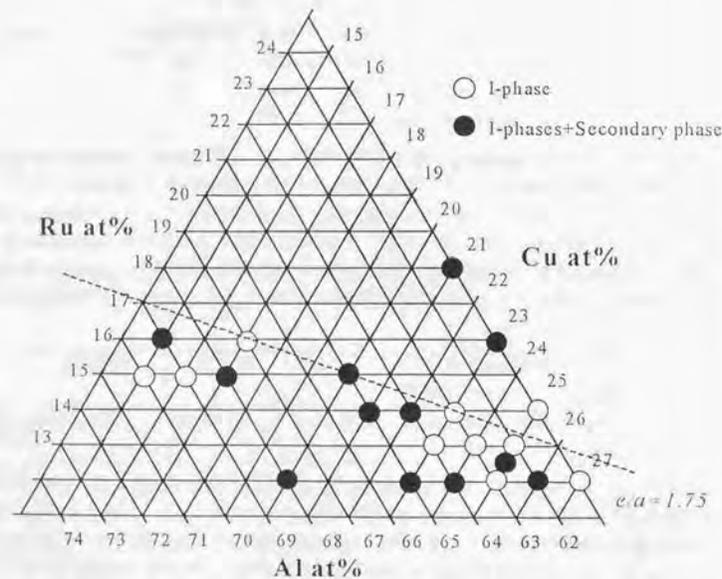


図 2.1: AlCuRu 系で作製した試料の組成

$Al_{63}Cu_{25}Ru_{12}Al$ (at %)	Cu (at %)	Ru(at %)
粒内	41.9	50.2
粒界	40.6	51.1
粒内	39.6	51.9
$Al_{62}Cu_{25}Ru_{13}Al$ (at %)	Cu (at %)	Ru(at %)
粒内	46.0	45.8
粒界	43.5	47.5
粒内	42.3	49.1

表 2.1: EDS 分析による準結晶粒内及び粒界の組成の評価

けを行うことができる。図 2.2、2.3 から、熱処理することによって準周期性が著しく上昇して回折ピークが非常にシャープになり、従って良質の準結晶相単相が得られていることが分かる。また粒界における酸化物の偏析の有無を調べるため、隣り合う準結晶粒の間で EDS 分析を行った。EDS 分析では試料に電子線を入射し、半導体検出器を用いて、出てきた特性 X 線のエネルギーを読み取り、構成元素を定量分析する。典型的な結果を表 2.1 に示す。

結果は隣り合う粒内とその粒界の組成には有意な差は見られず、X 線にかからない微量の第二相は認識されなかった。

### 構造の異なる 2 種類の 1 相の生成

AlCuRu 系において、遷移金属濃度の違いから超格子ピーク強度の大きく異なる 2 種類の 1 相の生成が Araki ら [51] によって報告されているが、このことは図 2.2、2.3 を見ると明らかであろう。Al 高濃度側の  $Al_{70}Cu_{15}Ru_{15}$  と  $Al_{60}Cu_{16}Ru_{15}$  の  $1/2(311111)$  超格子ピーク強度は Al 低濃度側の  $Al_{63}Cu_{25}Ru_{12}$  と  $Al_{61}Cu_{23}Ru_{13}$  のそれと比べると顕著に小さいことが分かる。興味深いのは超格子性と電気物性の関係であるがこのことは第 5 章 5.4 節 (92 ページ) で触れる。

## 2.2 AlPdRe 系

### 2.2.1 試料の作製

出発原料の純度と準結晶の典型的な組成は以下の通りである。

元素	形状	純度	典型的な組成
Aluminum, Al	粒、粉末	99.99%	70
Palladium, Pd	ロッド、粉末	99.9%	20
Rhenium, Re	粉末	99.99%	10

AlPdRe 系は均一な試料を作製することが非常に難しい系である。その理由としては、

1. Re の融点 (3180 °C) が高く、また Pd (1550 °C) や Al (660 °C) のそれと比べても非常に高いため、母合金作製の際に Re を完全に溶かし切ることが容易ではない。
2. 作製した母合金も融点が高く反応性に富むために、石英管を用いた通常の液体急冷法では急冷試料が得られにくい。

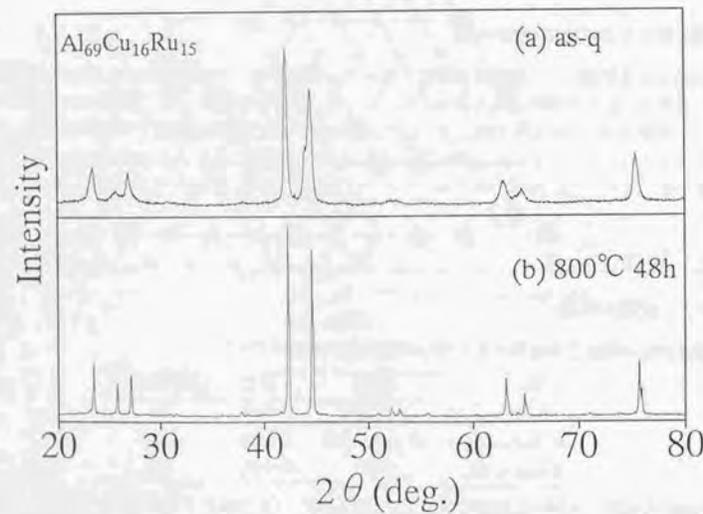
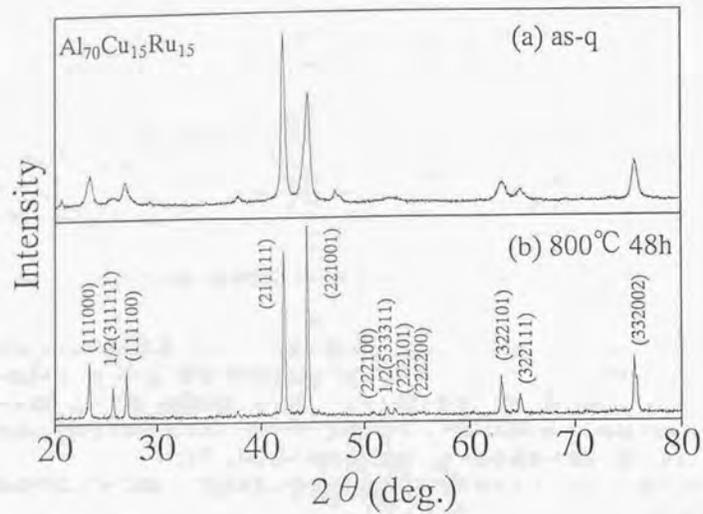


図 2.2: 熱処理前 (a) と熱処理後 (b) における AlCuRu 系の粉末 X 線回折パターン

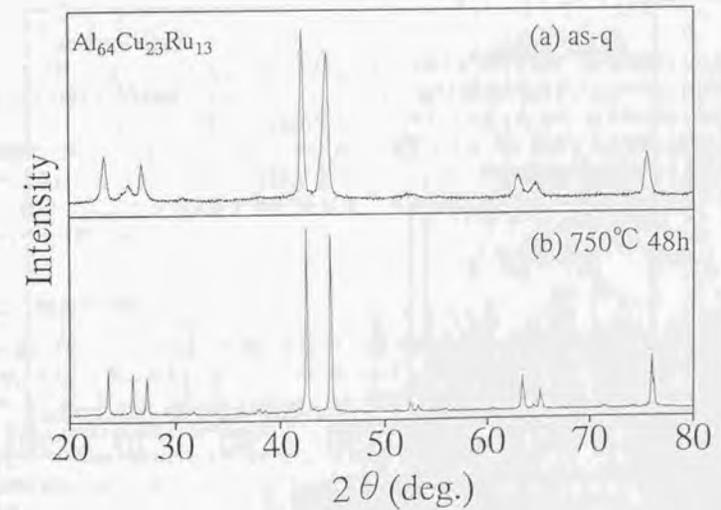
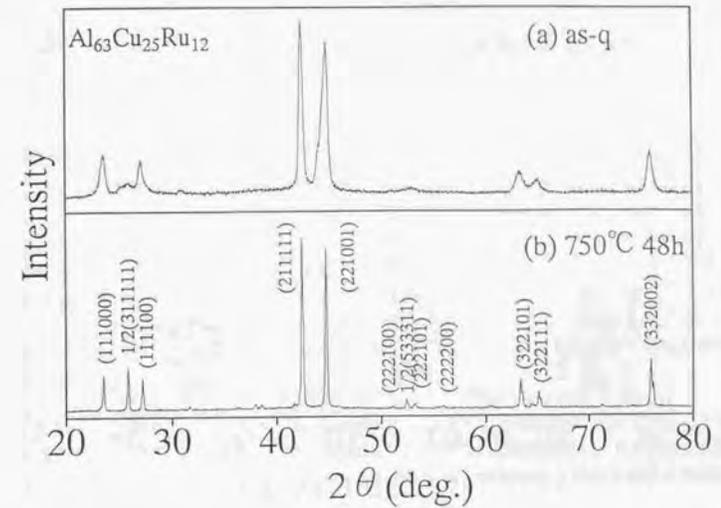


図 2.3: 熱処理前 (a) と熱処理後 (b) における AlCuRu 系の粉末 X 線回折パターン (続き)

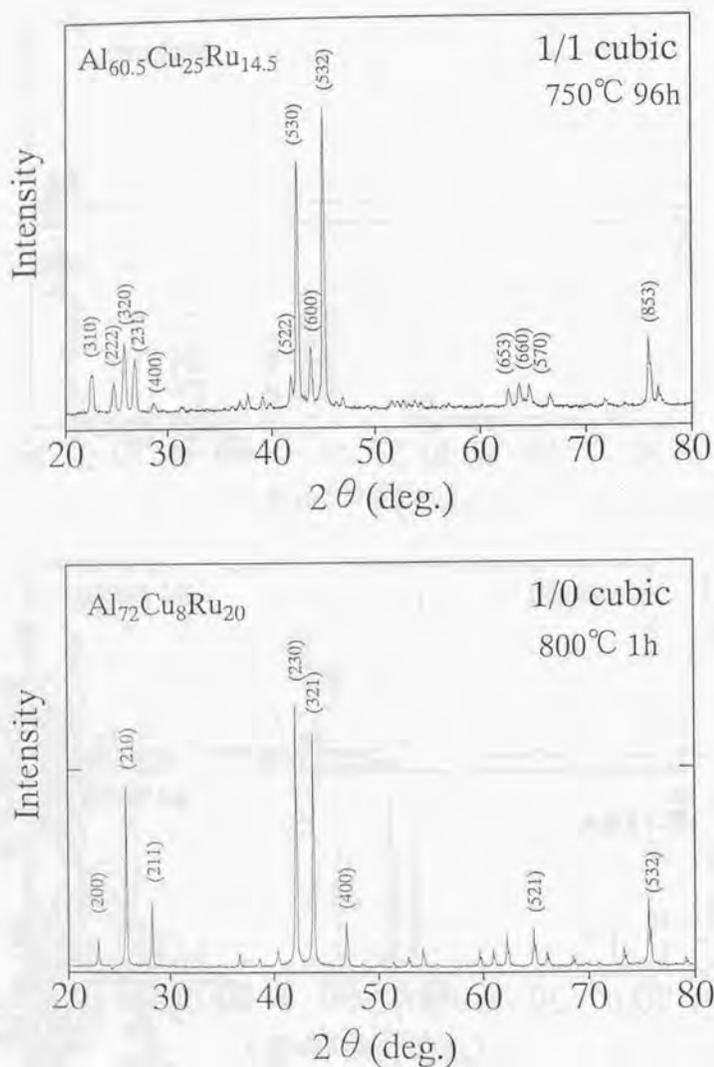


図 2.3: AlCuRu 系 1/1 及び 1/0 立方晶近似結晶の粉末 X 線回折パターン

3. 高周波溶解では、凝固の際に比較的時間が掛かるため偏析が起きやすい。

が挙げられる。本実験では、まず均質な AlPdRe 準結晶試料の作製、次いでその単相領域の確定を行った。

#### 試料作製法の検討と単相領域の確定

試料の均一性の評価には主に ICP 発光分析及び WDX 分析を行い、単相度の評価には従来通り粉末 X 線回折を行った。ICP 発光分析は、王水に溶かした試料を  $5000\sim 10000^\circ\text{C}$  のアルゴンプラズマ内に導入することにより溶液をガス化し、このとき各イオンは励起されてそれぞれ独自の波長で発光するが、この発光スペクトルの強度を分光器で測定することにより試料中に含まれている成分元素を定量分析するものである。一方、WDX 分析は、試料に電子線を入射し、面間隔  $d$  の分かっている分光結晶を用いて、出てきた構成元素の特性 X 線の波長  $\lambda$  を読み取り、構成元素を定量分析するものである。以下の作製条件で高融点の Re が良く溶解され、均一な準結晶試料が得られることが分かった。

1. 出発原料は全て粉末にして、所定の組成に秤量した後良く混ぜ合わせ、室温でプレスする。
2. 従来通りアーク炉で母合金を作製する。この際 500A 近くの電流を印加し、粒状の Re を完全に溶かし切る。試料反転回数は約 4 回。このとき低電流で溶解凝固させると偏析の原因となるので注意を要する。
3. 母合金をそのまま切り出して石英管に真空封入し、 $940^\circ\text{C}$  で 48 時間熱処理を行う。熱処理後は水焼き入れする。

次に単相領域の確定を行った。 $940^\circ\text{C}$  における単相領域を図 2.5 に示す。単相領域は  $c/a$  (平均価電子数) = 約 1.8 のラインに沿って存在し、Pd や Re などの遷移金属濃度には比較的の自由度をもつという、Hume-Rothery 電子化合物型の生成領域を示す結果となった。AlPdRe 系における単相領域については、Honda ら [52] による先駆的な研究があり、彼 (彼女) らの結果とは単相の生成する組成の値そのものについては若干違いが見られるが、単相領域の形は酷似している。また彼 (彼女) らは、Al 高濃度側で構造の異なった 1 相の生成を確認しているが、ここではそのことについては触れない。

#### 2.2.2 試料の評価

AlPdRe 系における幾つかの組成における粉末 X 線回折パターンを図 2.6、2.7 に示す。なお AlPdRe 系でも一部の試料については液体急冷法による作製が成功しており、その X 線パターンも合わせて示してある (図 2.7)。AlCuRu 系の粉末 X 線回折パターンと比べて大きく異なるのは、まず AlPdRe 系の方が超格子性が強く  $(1/2(311111))$  ピークの強度が強い。また観測される回折ピークの本数が多いことから分かるように構造の規則性が良い。従って AlPdRe 系の方が構造の準周期性が良いと考えられる所以である。このことは第 3 章で電気物性の比較をする上で示唆に富んでいる。図 2.8、2.9 には SEM 観察及び組成分析の典型的な結果を示す。このように改善された作製法では X 線にかからない微量の第二相の存在は観測されなかった。

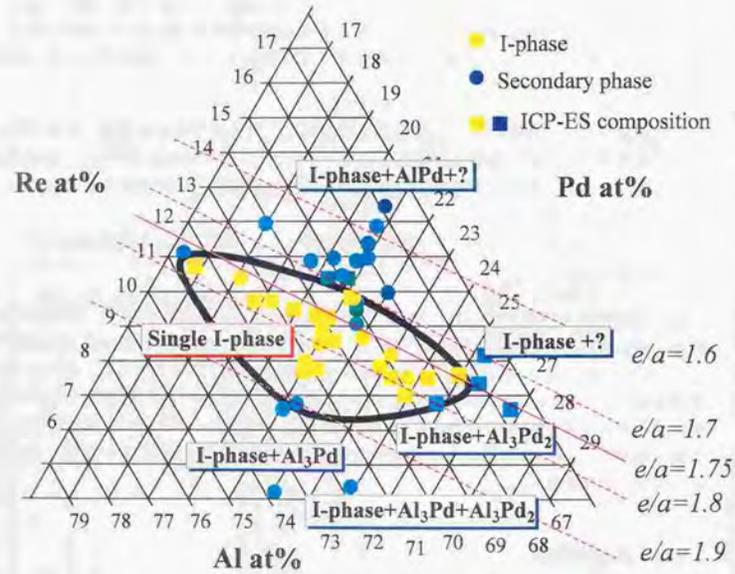


図 2.5: 940 °Cにおける AlPdRe 系準結晶の単相領域

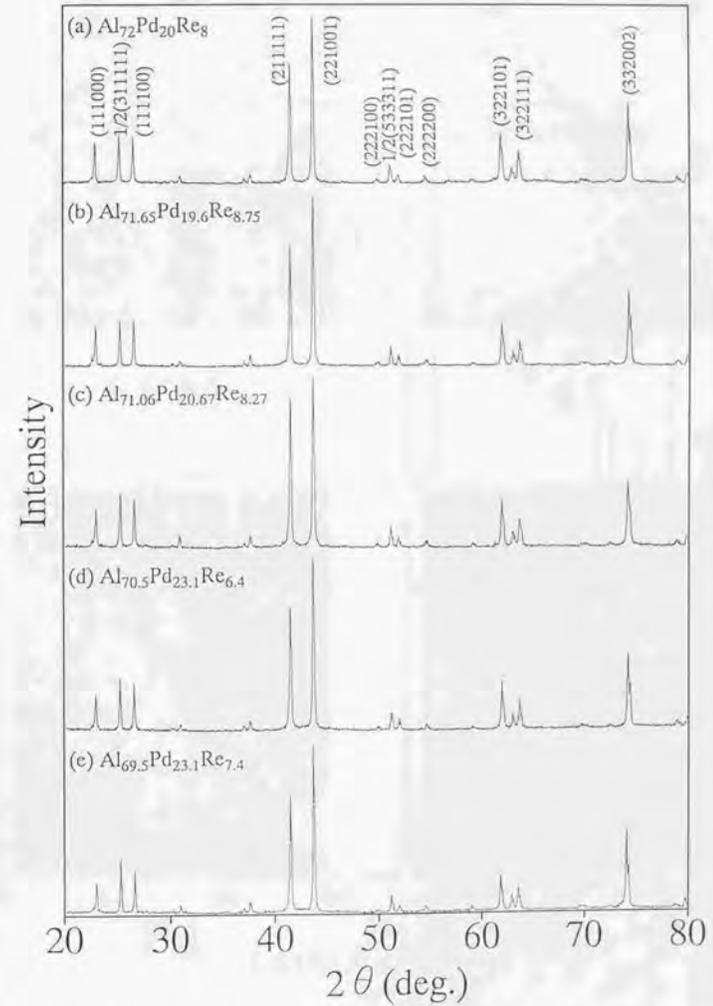


図 2.6: AlPdRe 系の粉末 X 線回折パターン

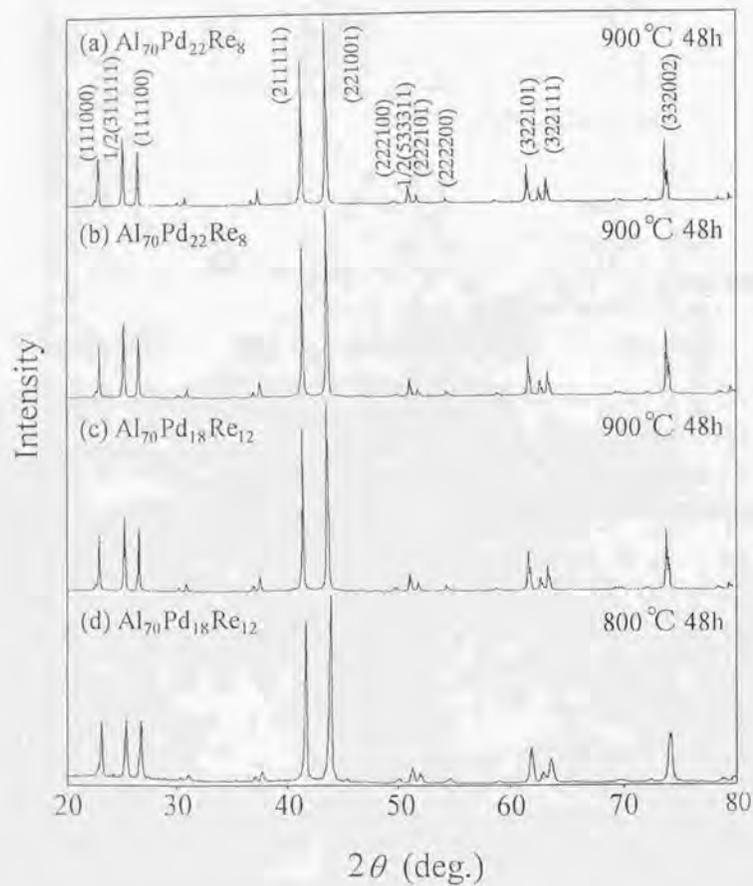
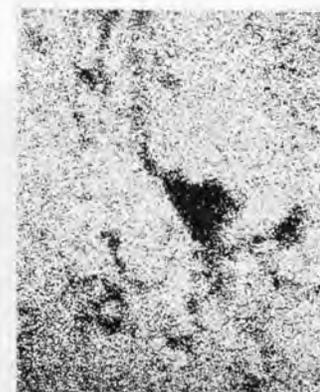


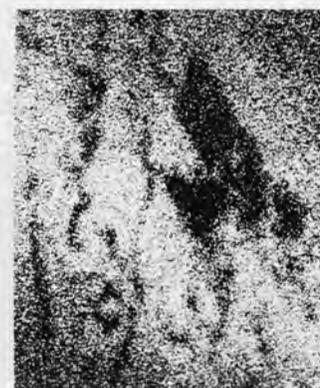
図 2.7: AlPdRe 系の粉末 X 線回折パターン (液体急冷法による)



SEM



Al



Pd



Re

図 2.8: AlPdRe 系準結晶の SEM による組織観察と組成分析結果 (従来作製方法)

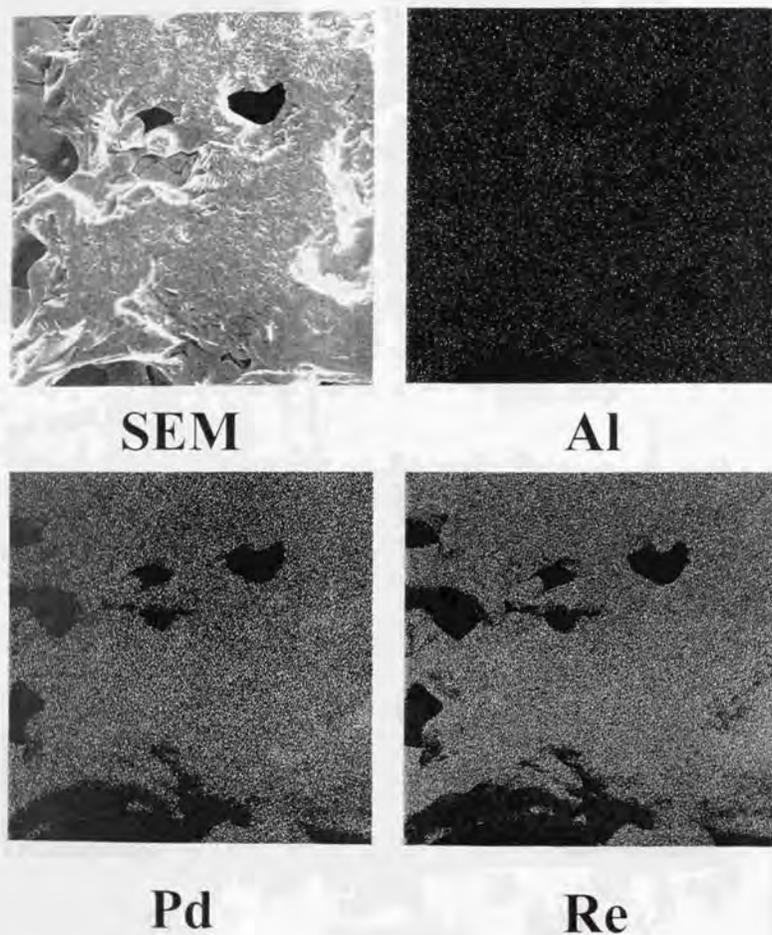


図 2.9: AlPdRe 系準結晶の SEM による組織観察と組成分析結果 (改善された作製方法)

### 2.3 まとめ

以下に本章の結論についてまとめる。

1. AlCuRu 系において液体急冷法により準結晶及び  $1/1$ 、 $1/0$  立方晶近似結晶を作製した。作製した試料において、単相度及び酸化物などの粒界の第二相の有無を評価するため、粉末 X 線回折及び組成分析を行い、いずれの観点からも良質の試料が得られていることを確認した。
2. AlPdRe 系において種々の作製法を検討した結果、再現良く均質な準結晶単相を得る試料作成法を確立した。すなわち、組成むらや第二相の偏析の少ない準結晶相を得ることに成功した。
3. AlPdRe 系において  $940^\circ\text{C}$  における単相領域を確定した。単相領域は、 $v/a$  (平均価電子数) = 約 1.8 のラインに沿って存在し、Pd や Re などの遷移金属濃度には比較的に自由度をもっていることが分かった。

### 第3章 I相準結晶の電子物性

#### 3.1 緒言

準結晶の発見当初から、その特異な幾何学的対称性及び自己相似性を反映して準結晶特有の電気伝導現象が期待され、電気物性の研究が精力的に行われてきた。準結晶の抵抗率が数百 $\mu\Omega\text{cm}$ と非常に高いこと及び同組成のアモルファスよりも高いことを最初に指摘したのはAlCuLi系準結晶におけるKimuraらの仕事であり[13]、彼らはまた、準結晶の電気伝導率の温度依存性や磁気抵抗の磁場依存性が弱局在理論や電子間相互作用理論といった、アンダーソン局在の枠組みで説明できることを見出した[53]。AlCuFe系、AlPdMn系といった遷移金属を含む合金系において、X線のピーク幅が装置の分解能以下である良質な準結晶が得られてからは、これらの良質準結晶はさらに抵抗率が高く(数千 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上)、弱局在理論と電子間相互作用理論が良く成立していることが見出され[54]、その結果準結晶はその構造が良質なもののほど抵抗率が高くなるのが一般的に認められた。また同じ合金系でも抵抗率やHall係数は組成に非常に敏感であることが指摘され、理論計算で示されたフェルミ準位における状態密度の激しい振動によって解釈がなされた[33]。同様の傾向はAlCuRu系準結晶においても確認され[59, 60]、抵抗率が4.2Kで20000 $\mu\Omega\text{cm}$ を超えるまで報告されている[59]。

一方、電子比熱係数の測定から見積もられたフェルミ準位における状態密度は、小さいものでは、AlCuFe系では自由電子値に比べて約1/3[14, 56]、AlCuRu系においてはそれは約1/10[59]となっており、このように小さな電子比熱係数は異常な高抵抗率のうち1桁程度を説明する。しかしながら電子比熱係数は抵抗率のように組成に敏感でなく、必ずしも実測された抵抗率と良い対応を示していないのが実状である。この理由は今の所ははっきりしていない。フェルミ準位における状態密度が小さいことは他の測定からも指摘されており、例えば、AlPdMn系やAlCuFe系の良質準結晶は金属でありながら比較的大きな反磁性を示し、状態密度に比例するPauli常磁性成分が非常に小さいことを示唆している[56, 57, 14, 58]。さらに、AlCuFe系、AlPdMn系、AlCuRu系の良質準結晶では、1バンドモデルによりHall係数から見積もられるキャリア数は非常に少なく、通常の金属の1/100程度となっている[59, 60, 55, 61, 62]。またHall係数は顕著な温度依存性を示し、温度によりその符号が変わることも観測されている[62, 63]。Hall係数と同様、熱電能も特異的な振舞いを示しており、AlCuFe系やAlCuRu系において、それは数十 $\mu\text{V}/\text{K}$ と通常の金属に比べて約1桁大きな値を示し、かつ、温度依存性も顕著であり、温度によって符号を逆転することもある[59, 55]。このようなHall係数や熱電能の特異な振舞いは準結晶のバンド構造を反映したバンド効果として正しく理解されるものと考えられる[64, 63]。

AlPdRe系準結晶は準結晶のうちでも最も高い抵抗率を有しており、4.2Kの抵抗率が百万 $\mu\Omega\text{cm}$ に達するものが報告されている[52, 65]。抵抗率の温度依存性も非常に顕著であり、0.3Kにおける抵抗率は室温におけるその100倍にも達する。このように抵抗率が絶縁体的な振舞いを示しているにも関わらず、電子比熱係数はあまり小さくならず、自由電子値の1/5程度である[65]。このことからフェルミ準位における状態が局在しかかっていることが示唆されている。しかしながら電気伝導率の温度依存性は、熱活性化型でなく $\propto T^{-1}$ 型であり、低温域では $\sqrt{T}$ 的な落込みが見

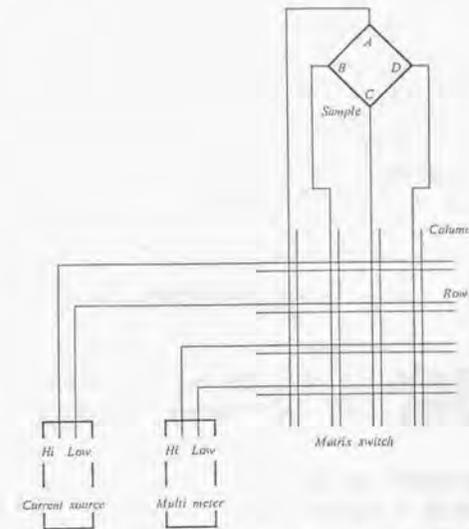


図 3.1: van der Pauw 法における試料、電源、電圧計の配線

られることから、アンダーソン局在における局在伝導とも異なっており、単純ではない。

本章では高抵抗を示すAlCuRu系及びAlPdRe系準結晶の電子物性の測定結果をもとに、周期系や不規則系の電気伝導と比較しながら準結晶の電気伝導の特徴を述べる。

#### 3.2 実験方法

粉末X線回折測定より第2相の存在しない単相であることを確認した試料につき、電気伝導率、Hall係数、横磁気抵抗、磁化率の測定を行った。直流電気伝導率、Hall係数、横磁気抵抗は、試料の4隅に端子を付けるvan der Pauw法[66, 67]により測定し、電気伝導率、横磁気抵抗に関しては4端子法でも測定を行った。なお図3.1にはvan der Pauw法における試料、電源、電圧計の間の配線図を示した。試料のコンタクトはすべて、0.1mmφの金線を銀ペーストによって試料に接着したものを用いた。測定温度範囲は、高温側は冷凍機を用いて室温から約20Kまで測定し、低温側は東大・低温センターにあるヘリウムクライオスタットを用いて、減圧することにより1.5Kまで測定した。測温用の温度センサーは、20K以上では金鉄-クロメル熱電対、20K以下ではアランプラッドレー炭素抵抗を用いた。Hall係数は、常伝導マグネットを用いて磁場を最大1.2テスラまで印加し、磁場を反転させて、磁場に対するHall電圧の傾きから算出した。横磁気抵抗は、10K以上の高温側は冷凍機冷却型超伝導マグネットを用いて4テスラまでの磁場で測定し、低温側については、東大・低温センターの超伝導マグネット及びヘリウムクライオスタットを用いて、1.5Kと4.2Kにつき、12Tまでの磁場で測定した。磁化率の測定は東大・低温センターのSQUID磁力計を用い、RSO法により、2Kから室温まで低温から順に各温度で磁場を±2テスラ変化させて測定し、磁化の磁場に対する傾きから磁化率を算出した。

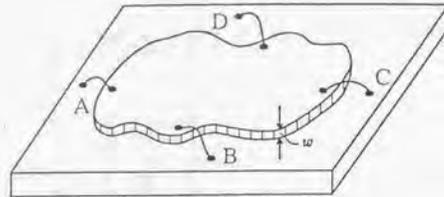


図 3.2: van der Pauw 法における試料形状とコンタクト

## van der Pauw 法

図 3.2 に示すような任意の形状をもつ薄片状の試料の抵抗率と Hall 係数を測定するには van der Pauw 法が適している。ただし van der Pauw 法で測定するためには次の 4 つ条件が満たされている必要がある。

1. コンタクトは試料の周囲につけられていること。
2. コンタクトは試料に比べて十分小さいこと。
3. 試料の厚さが均一であること。
4. 試料の表面は単連結であること (表面に孤立した孔がないこと)。

さて、図 3.2 のように 4 つのコンタクト A、B、C、D をつけ、単位電流を A から B に流したときの D、C 間の電位差  $V_D - V_C$  を  $R_{AB,CD}$  で表し、また単位電流を B から C に流したときの A、D 間の電位差  $V_A - V_D$  を  $R_{BC,DA}$  で表したとき、等方的な導体では上の仮定のもとで次式が成り立つことを、van der Pauw は 1958 年に厳密に証明した [66]。

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{AB,CD}d}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{BC,DA}d}{\rho}\right) = 1 \quad (3.1)$$

ただし、 $d$  は薄片の厚さ、 $\rho$  は抵抗率である。

従って、式 (3.1) から、任意の形状をもつ試料の抵抗率  $\rho$  は、 $R_{AB,CD}$ 、 $R_{BC,DA}$  を測定することにより、次式で求めることができる。

$$\rho = \left(\frac{\pi d}{\ln 2}\right) \left[\frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2}\right] f \quad (3.2)$$

ここで  $f$  は抵抗比  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  のみの関数であり、次の式を満たす。

$$\frac{(R_{AB,CD} - R_{BC,DA})}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \left(\frac{f}{\ln 2}\right) \sin^{-1} \left\{ \frac{\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}{2} \right\} \quad (3.3)$$

$$R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$$

ただし、式 (3.3) は  $f$  に関して解析的に解くことはできないので、数値的に計算して抵抗率  $\rho$  を求めることに従着する。

また、Hall 係数  $R_H$  は、試料面に垂直に磁場  $H$  をかけたときの  $R_{BD,AC}$  の変化量  $\Delta R_{BD,AC}$  を測定することにより次式から求まる。

$$R_H = \left(\frac{d}{H}\right) \Delta R_{BD,AC} \quad (3.4)$$

## 3.3 電気伝導率

## 3.3.1 AlCuRu 系準結晶

AlCuRu 系準結晶の電気抵抗率の測定結果を図 3.3 に示す。通常の金属の抵抗率は室温で数  $\mu\Omega\text{cm}$  程度であるから、抵抗率で、AlCuRu 準結晶の方が数千から数万倍高いことになる。また温度係数も金属とは逆で、温度が上がると伝導率は増大し、むしろ通常の半導体に近い振舞いを示す。金属と半導体の振舞いの相異は、キャリアが 1 種類のとときの Boltzmann の現象論

$$\sigma = nev\mu \quad (3.5)$$

で、伝導率の温度依存性が、金属の場合は移動度  $\mu$  の温度依存性 (電子-フォノン散乱) によって、通常の半導体の場合はキャリア数  $n$  の温度依存性 (キャリアの熱励起) によって決まることに対応している。このように結晶においては、伝導率の温度依存性は大まかに言って、キャリア数と移動度の温度依存性の兼ね合いによって決まる。1 相の伝導率の温度依存性も 1 電子近似に立てば、温度によるキャリア数の増大が、移動度の増大が、もしくはその両者の複合として捉えることができるものと考えられる。

## 電気伝導率の温度依存性

準結晶は結晶ではないために、一電子波動関数は、通常の意味で、拡がった状態では有り得ず、あくまで Boltzmann の現象論に基づく結晶的な見方は近似的な見方であるにすぎないが、多くの安定相準結晶の電気伝導が電子波の干渉効果によって良く説明できることが Kimura ら [68, 21, 69] によって報告されており、このような電子波的な見方が 1 相準結晶でも良い近似となっていることが逆に裏付けられてきた。そこでまず電子波の干渉効果を見るために図 3.4 には、構造の規則性及び抵抗率の大きさの異なる 2 つの AlCuRu 系準結晶の電気伝導率を log-log プロットで表示した。第 1 章で述べたように、電子間相互作用と非弾性散乱として電子-電子散乱が支配的である場合の電気伝導率は次式で与えられる。

$$\sigma = \sigma_B + \frac{0.94149e^2}{4\pi^2\hbar} \left(\frac{4}{3} - 3F\right) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} - \frac{e^2}{\pi^2\hbar} \left(\frac{1}{l} - \sqrt{\frac{l}{D}}\right) T \equiv \sigma_0 + A\sqrt{T} + BT \quad (3.6)$$

図 3.4 を見ると、確かに AlCuRu 系準結晶の伝導率の温度依存性は電子波の干渉効果によって良く記述できる。特に抵抗率の低い  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{15}\text{Ru}_{15}$  においては殆ど完全に式 (3.4) が成立していることが分かる。一方構造の規則性の良い  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Ru}_{12}$  においては、状況は少し微妙で、高温側の  $T$  の次数が必ずしも 1 とはなっていない。この点については 3.4.1 節 (47 ページ以降) で触れる。このように不規則系の理論で現実の準結晶の電気伝導が基本的に説明できる点に関して、以下の 2 点を挙げておく。

1. 現実の準結晶に存在する、配置型及び欠陥型の乱れの効果 (外因的な効果)
2. 3 次元準結晶におけるコンダクタンス  $G(L)$  のシステムサイズ依存性が不規則系と同様に  $l$  のべき ( $L^d$ ) で表される (内因的な効果)。

いずれにせよ、現実の準結晶においては、非弾性散乱による準位間の遷移が伝導率に本質的な寄与を与えていると考えられる。

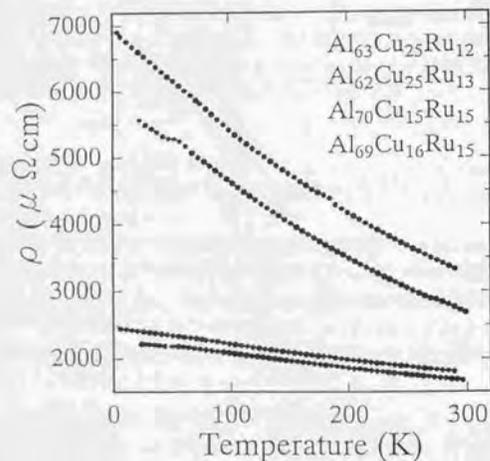
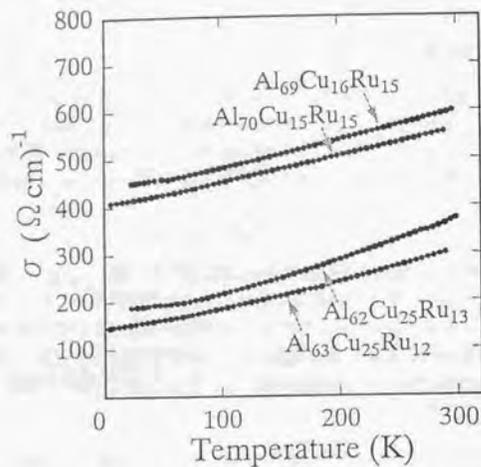
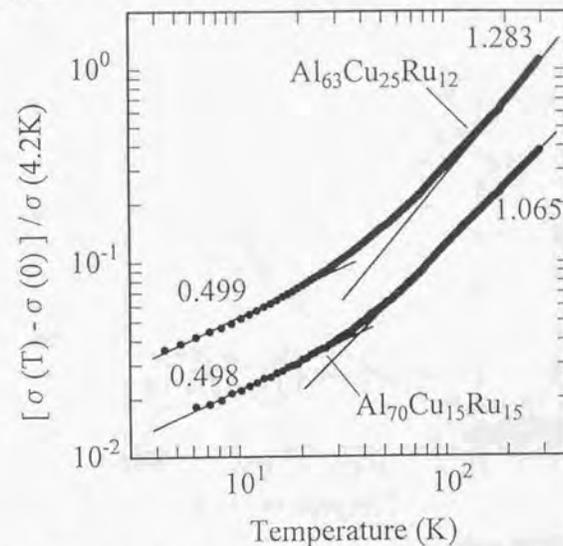


図 3.3: AlCuRu 系準結晶の電気抵抗率の温度依存性

図 3.4: AlCuRu 準結晶の電気伝導率の両対数プロット。但し、縦軸は伝導率 $\sigma$ から0Kでの伝導率 $\sigma_0$ を差し引き、4.2Kでの値 $\sigma_{4.2K}$ で規格化してある

## 3.3.2 AlCuRu 系近似結晶

AlCuRu 系の 1/0 [70] と 1/1 [71] 立方晶近似結晶の電気抵抗率の温度依存性を図 3.5 に示す。1/0 近似結晶は、準結晶の近似結晶の中でも最低の近似度を有し (格子定数 7.7Å)、M1 型準結晶では唯一 AlCuRu 系においてのみ見つかったものである。一方、1/1 近似結晶の格子定数は 12.4Å である。他の系においては、一般に近似度が高く、従って結晶の周期が長い近似結晶は抵抗率の絶対値やその温度依存性には準結晶との違いが見られないという結果がこれまで報告されている。AlCuFe 系には、30Å 以上の周期をもつ 2/1-3/2 菱面体晶近似結晶があるがその電気伝導は準結晶と殆ど変わらない。また RT 型の近似結晶でも周期が 23Å 以上のものは抵抗率は負の温度係数を示し、準結晶的であることが分かっている [72]。1/1 立方晶近似結晶である  $\alpha$ -AlMnSi は例外的で、1/1 の近似度にも関わらず準結晶的な電気伝導を示しているが [73]、いずれにしても、近似度が高くなるに従って、近似結晶の電子物性は準結晶のそれに近づくことには変わらない。

AlCuRu 系においては、1/0、1/1 近似結晶の両方とも金属的な伝導を示している。このことは、RT 型で格子定数が 23Å より小さい近似結晶が金属的な振舞いを示すことと定性的に符合する。抵抗率の値に関しては近似度からの予想とは逆になっており、図 3.5 を見れば分かる通り、低温側では周期の短い 1/0 近似結晶の方が 1/1 近似結晶よりも抵抗率が高くなっている。この点については 3.4.2 節 (51 ページ) で議論する。

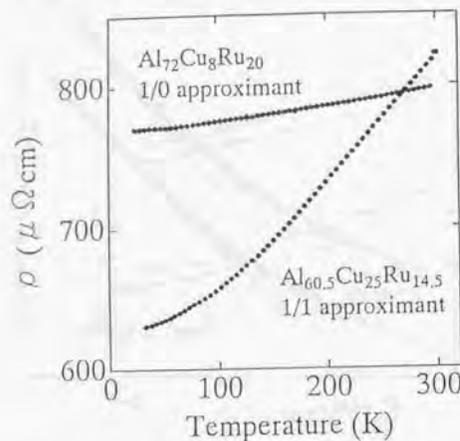


図 3.5: AlCuRu 系 1/0 及び 1/1 立方晶近似結晶の電気抵抗率の温度依存性

### 3.3.3 AlPdRe 系準結晶

AlPdRe 系準結晶の電気抵抗率の温度依存性を図 3.6 に示す。AlPdRe 系は AlCuRu 系よりも抵抗率の振舞いが特異的であり [52, 65]、組成依存性が非常に強いことが分かる。AlPdRe 系準結晶の抵抗率は低温において特異性が強いので、1.5K までの温度範囲で測定した。1.5K での抵抗率の値は、高いものでは  $1\Omega\text{cm}$  近くにも達する。この値は、アモルファス半導体における金属-絶縁体転移点近傍の絶縁体領域における抵抗率に匹敵する。実際、図 3.7 に示すように、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  の試料は 0K に外挿した伝導率  $\sigma_0$  は殆どゼロであり、外挿の仕方によっては負の値にもなる。このように外挿した  $\sigma_0$  がゼロになるという意味において、AlPdRe 系準結晶において組成による金属-絶縁体転移が観測された。このことから、完全な準結晶は 0K では絶縁体であることが強く示唆される。この状況は Pierce らの 0.45K までの抵抗率の測定結果とコンシステントであり、彼らも同様に  $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$  の高抵抗試料において 0K に外挿した伝導率が殆どゼロになることを見出している。

しかしながら高抵抗試料において 0K における伝導率が実際にゼロになるかどうかは微妙な問題である。最近、Bianchi らは  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ 、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21.4}\text{Re}_{8.6}$  の 2 種類の組成で 0.04K までの伝導率を測定し、伝導率が 0.1K 以下で飽和し有限にとどまる傾向があることを見出している [75]。その後、Ahlgren らも、 $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$  の組成で抵抗率比 ( $\rho_{4.2\text{K}}/\rho_{295\text{K}}$ ) の異なる一連の試料で伝導率を 0.04K まで測定し、0.3K 以下で伝導率が飽和する傾向にあることを報告している [76]。彼らの伝導率の外挿値の最小値は  $0.5\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [76] で、Pierce らによる 0.45K での実測値  $<0.1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [74] より値が大きい点に多少の食い違いが見られるが、準結晶の固有状態を考える上で非常に興味深い結果である。より低温になるほど伝導率は波動関数の漸近的な振舞いに敏感になってくるからである。低温での飽和現象は臨界状態の特異性の現れであるかもしれないが、残念ながら、本研究

では極低温の伝導率測定を行っていないために確たることは言えない。極低温における伝導率の測定に関してもう一言付け加えるならば、殆ど絶縁体であるような試料を極低温まで測る場合次のような意味で非常に難しい問題を孕んでいると思われる。AlPdRe 系準結晶では、絶縁体的な試料が得られるのは組成で見れば殆ど一点と見なせる限られた領域であるから、このような抵抗率の非常に顕著な組成依存性を考えると、単準結晶、多準結晶を問わず、導電性の高い準結晶相の混入が無視できないと考えられる。この意味で、通常の半導体と異なり、準結晶はつねに金属相の混入の危険に晒されているといえることができる。

従って、このような状況のもとで、本研究では 1.5K から外挿した伝導率が殆どゼロとなる意味において、高抵抗試料において金属-絶縁体転移が起こっていると見なせると言うにとどめる。

### 電気伝導率の温度依存性

AlCuRu 系においては、構造の規則性の良い高抵抗試料の伝導率の温度依存性は、高温側で  $T^{-2.25}$  に比例し、電子-電子非弾性散乱により予想される  $T$  の 1 次項よりも大きくなった。AlPdRe 系においても同様の傾向が見られ、実際、図 3.8 に示したように AlPdRe 系準結晶の電気伝導率は 20K~300K の広い温度領域で温度のべきで、

$$\sigma = \sigma_0 + aT^p \quad (3.7)$$

で最も良く表現される [63]。指数  $p$  の値は試料によって 1~1.5 の範囲で変動するが、概して、抵抗率の大きな試料ほど指数  $p$  が大きくなる傾向にある。一方、約 20K 以下の低温側については、図 3.9 に示すように、 $\sqrt{T}$  に比例するという温度依存性を示しており、電子間相互作用の効果を示唆している。このような低温側の  $\sqrt{T}$  の温度依存性は Pierce らも報告している [65, 74]。

## 3.4 Hall 係数

### 3.4.1 AlCuRu 系準結晶

AlCuRu 系準結晶の Hall 係数の温度依存性を図 3.10 に示す。キャリアが 1 種類のときの Boltzmann の現象論の式

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (3.8)$$

で、Hall 係数  $R_H$  の温度依存性はキャリア数  $n$  の温度依存性に対応する。複数種のキャリアがあっても状況は定性的に同じで、一般に、結晶においては、Hall 係数の温度変化はキャリア数の温度変化を表し、移動度  $\mu$  の温度変化には依らないといえることができる。AlCuRu 系準結晶の Hall 係数の特徴は次の 3 点である

1. Hall 係数は正・負両方の符号をとる。
2. 温度依存性が全くないものと大きな温度依存性を示すものがある [91]。
3. 温度によって Hall 係数の符号が変化するものもある [59]。

これらのうち 2 番目の点が示唆に富んでいる。伝導率の温度依存性 (図 3.3) 及び粉末 X 線回折パターン (図 2.2.2.3) を参照すると分かる通り、Hall 係数の温度依存性の大きな試料は、構造の規則性が良く、電気抵抗率の高い試料となっている。また Hall 係数の温度変化と電気抵抗率の温度変化の相関を図示したのが、図 3.11 である。この図から明らかなように、Hall 係数の温度変化

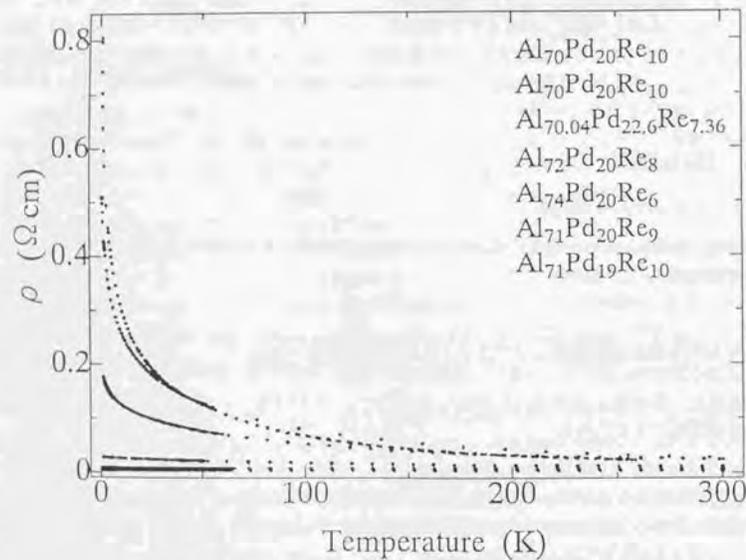
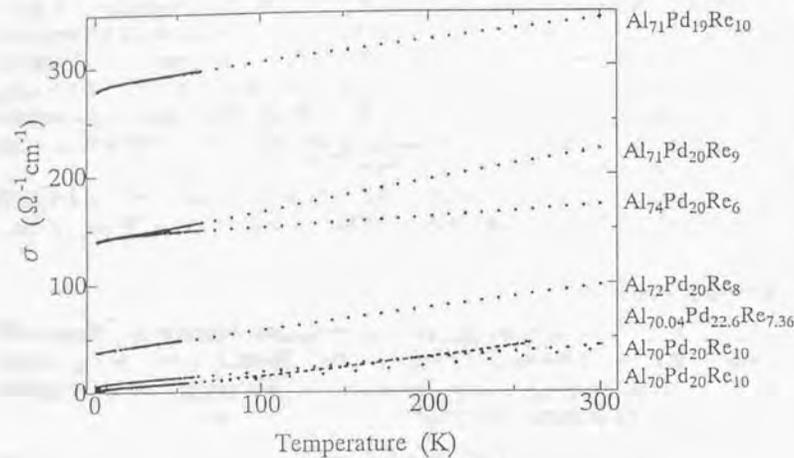


図 3.6: AlPdRe 系準結晶の電気抵抗率の温度依存性

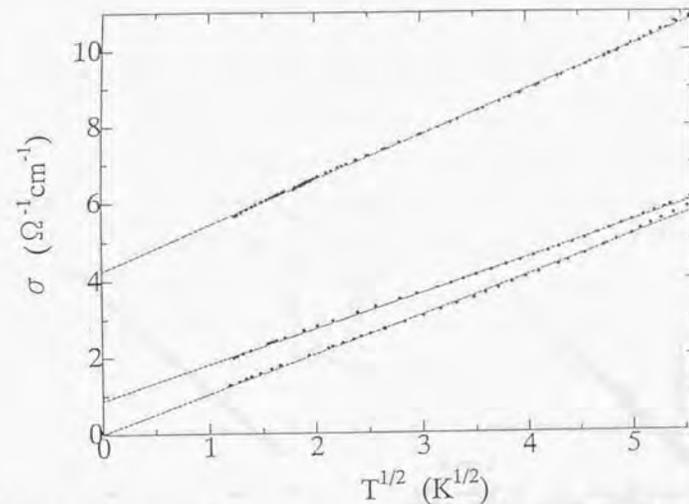


図 3.7: AlPdRe 系準結晶の高抵抗試料における電気伝導率の 0K への外挿。外挿する温度範囲には任意性があるが、比較的広い温度領域で外挿してある

と抵抗率の温度変化には強い相関が見られる。このことは結晶の描像で考えると、抵抗率の高い試料ほど、従って準結晶の規則性が向上するほど、抵抗率の温度依存性にはキャリアの熱励起の寄与が大きくなっていることを示唆している (バンド効果)。3番目の点も、バンド効果を考慮に入れると自然に理解することができる。このことについては 4.2.1 節 (68 ページ以降) で触れる。

## Hall 係数における量子補正について

1.9.5 節 (24 ページ) で述べたように、弱局在効果から Hall 係数への量子補正はゼロである。つまり高温側のこの効果からは Hall 係数の温度変化はないことが結論された。一方電子間相互作用からは、

$$\frac{\Delta R_H}{R_H} = -2 \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \quad (3.9)$$

の寄与がある。従って、電子間相互作用の効果を調べるために図 3.12 のようなプロットがなされる。図 3.12 で Hall 係数のデータに対しては、伝導率のデータの低温部の 2 倍の傾きをもつ線が引いてあり、電子間相互作用が働く場合、低温域でこの直線に沿って来ることを示している。以上まとめると、電子間相互作用、弱局在いずれの場合も 2 倍の傾きで引いた線を上回ることはない筈である。しかしながら実際は温度の上昇と共にこの線を大きく上に外れていることが分かる。つまり、規則性の高い高抵抗側の AlCuRu 系準結晶において、電子波の干渉効果だけでは Hall 係数の顕著な温度依存性を説明できないことが分かるのである。従って、準結晶に見られる Hall 係数の顕著な温度依存性は局在効果と別の機構、すなわち、バンド効果によって説明されなければならないと考えられる。一方、低抵抗側の試料は Hall 係数に全く温度依存性が見られないために、電子波の干渉効果だけでその電気物性を十分に説明することができる。

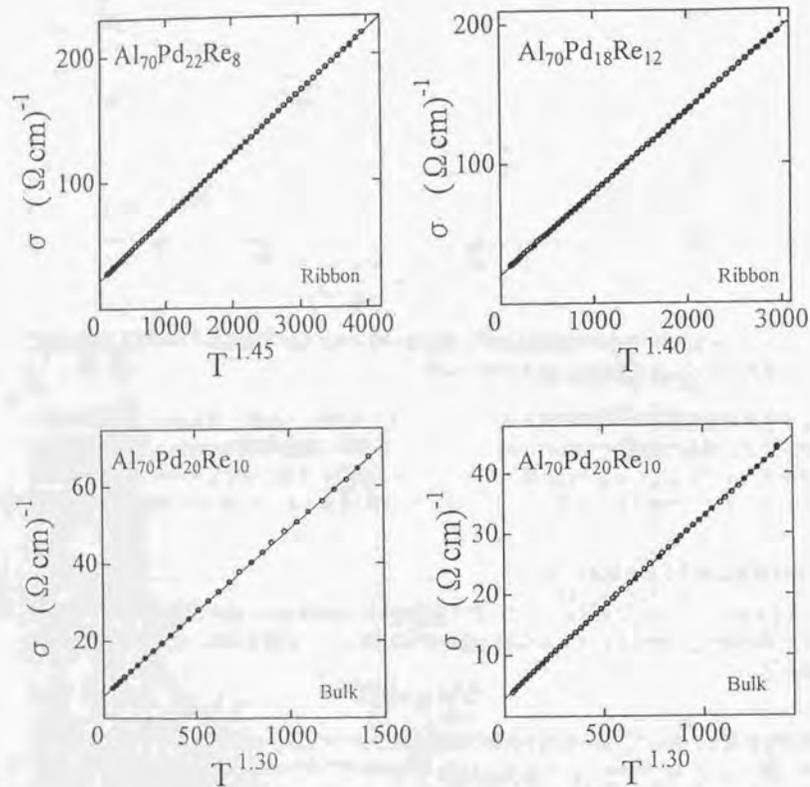


図 3.8: 約 20K から室温までの温度領域での AlPdRe 系準結晶の電気伝導率の温度依存性。一つのべきで良く記述されることが分かる ( $\sigma = \sigma_0 + AT^n$ )。

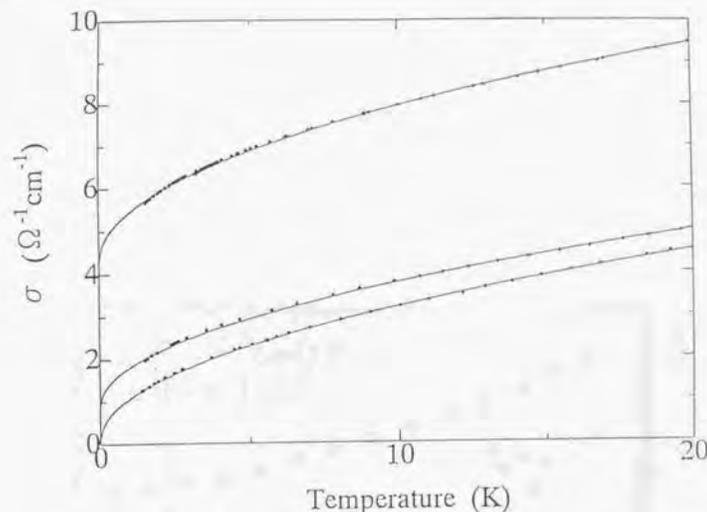


図 3.9: 低温側での AlPdRe 系準結晶の伝導率の温度依存性

### 3.4.2 AlCuRu 系近似結晶

AlCuRu 系近似結晶の Hall 係数の温度依存性を図 3.13 に示す。近似結晶の抵抗率の測定から、近似度の低い 1/0 近似結晶の方が低温では抵抗率が高いという結果が得られた。しかしながら、図 3.13 を見ると、Hall 係数の絶対値は 1/0 近似結晶の方が小さく、1 バンドの描像では 1/0 近似結晶の方がキャリアの数が多いことになる。従って 1/0 近似結晶は 1/1 近似結晶よりもキャリア数が多いにも関わらず抵抗率は逆に高くなっているととれるわけである。もし 1 バンド的な描像が正しいものとするれば、1/0 近似結晶の移動度が非常に小さいことになる。移動度  $\mu = e\tau/m^*$  で与えられるから、このことは 1/0 近似結晶の方がケミカルな乱れが大きいことによっているのかもしれない。

準結晶の Hall 係数と比べて、近似結晶の Hall 係数の特徴は以下のようにまとめることができる。

1. Hall 係数に温度依存性が全くない。
2. Hall 係数は正・負両方の符号をとる

AlCuRu 系準結晶の低抵抗側の試料の Hall 係数の温度依存性が近似結晶のそれと同様に温度依存性を全くもたないことは示唆的である。1/0、1/1 近似結晶の電気伝導率と Hall 係数の測定結果は次の 2 点を意味しているものと考えられる。

1. 室温までの温度範囲でキャリア数の温度変化は全く無い。
2. 非弾性散乱により温度が上がると移動度は減少する。

一方、準結晶の電子物性を近似結晶のその延長としてとらえるならば、AlCuRu 系準結晶の低抵抗側の試料の振舞いを以下のように理解することは自然であろう。

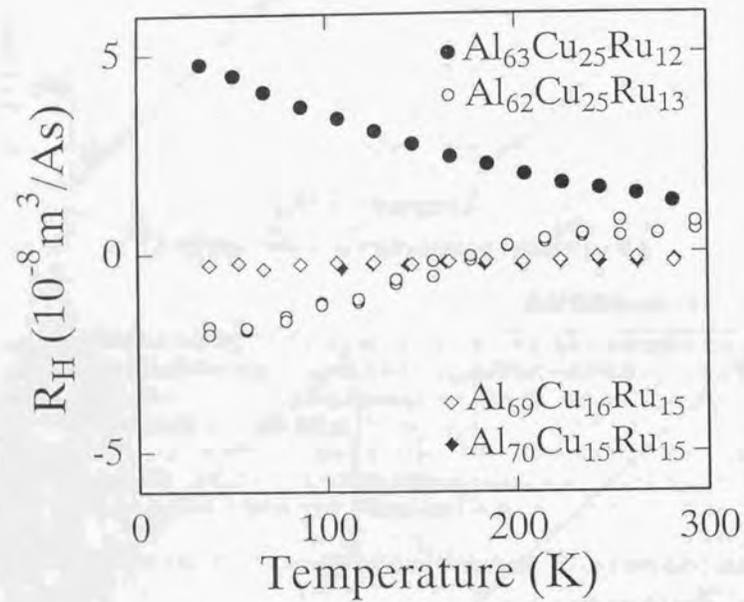


図 3.10: AlCuRu 系準結晶の Hall 係数の温度依存性。電気抵抗率の温度依存性の図 3.3 と併せて見られたい。

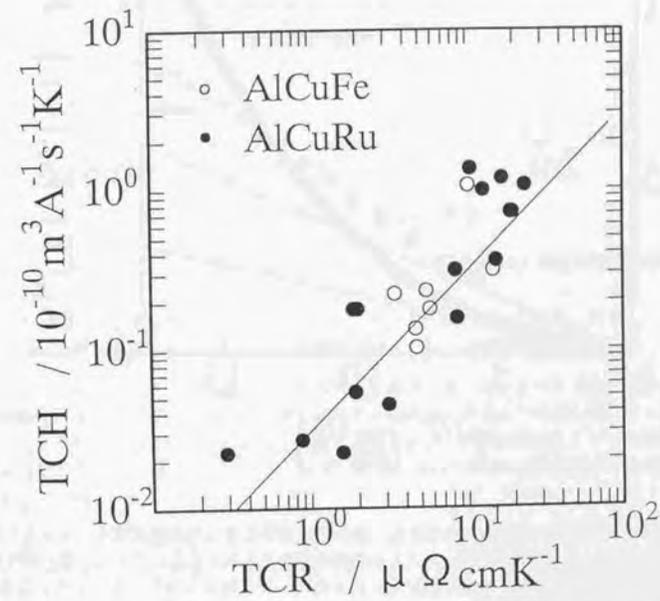


図 3.11: TCH (Temperature Coefficient of Hall coefficient) と TCR (Temperature Coefficient of Resistivity) の相関。ここで、 $TCH = \frac{R_H(300K) - R_H(100K)}{300K - 100K}$ 、 $TCR = \frac{\rho(300K) - \rho(100K)}{300K - 100K}$  である。

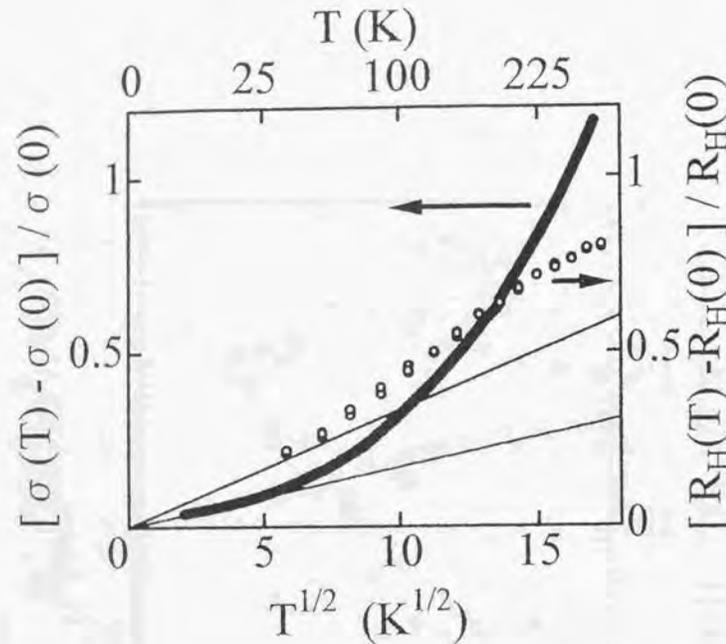


図 3.12: 電気伝導率及び Hall 係数の温度変化。実線は伝導率に対しては低温側をフィットしてあり、Hall 係数に対しては、伝導率をフィットした実線の傾きを2倍したものである。電子間相互作用が成立する温度範囲では Hall 係数の温度変化は実線にのり、弱局在効果が働くようになると、一定値に収斂してくる。しかし実際にはそのようにはならず実線を越えて大きく外れることが分かる。

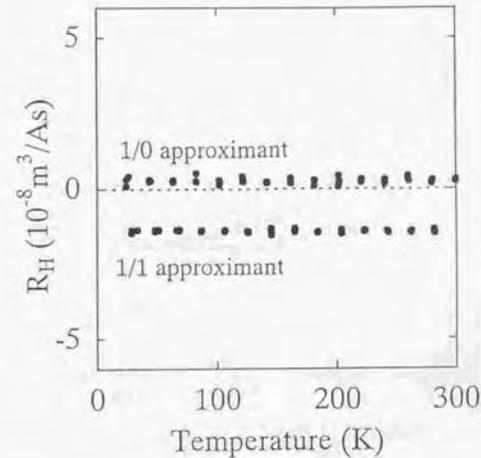


図 3.13: AlCuRu 系 1/0 及び 1/1 立方晶近似結晶の Hall 係数の温度依存性

1. 室温までの温度範囲でキャリア数の温度変化は全く無い (近似結晶と同じ)。
2. 非弾性散乱により温度が上がると移動度は増大する。(近似結晶とは逆)

このような枠組みでは、準結晶と近似結晶の電子物性の違いは2番目の点に表れる。すなわち非弾性散乱の果たす役割が低次の近似度を有する近似結晶と準結晶では全く逆になっており、このことは、準結晶の電子状態が拡がった状態にないために、非弾性散乱によって準位間を遷移する方が伝導に寄与する点に因っている。一方、構造の規則性の良い高抵抗側の準結晶に関しては、次のように解されるであろう。

1. 温度が上がると熱励起によってキャリア数は増大する。
2. 非弾性散乱により温度が上がると移動度は増大する (但し弱局在が破れると移動度は減少する)。

#### 1バンド解析

温度によって Hall 係数の符号の変化しない  $Al_{53}Cu_{25}Ru_{12}$  の場合について、試みとして、式 (3.5)、(3.8) により移動度  $\mu$  とキャリア数  $n$  の温度依存性を見積もってみたのが、図 3.14 である。このように準結晶の電気伝導に対して通常の結晶におけるような議論を行うことができる。この最も単純な 1 バンドモデルの場合は、高抵抗準結晶の伝導メカニズムは、約 20K 以上の温度領域では、キャリアが熱励起されることによってキャリア数が増加し、一方移動度は非弾性散乱によって温度が上がると減少する、通常の半導体と定性的に一致した振舞いとして受け止められる。

また図 3.15 には、1 バンドモデルで見積もった散乱確率  $1/\mu_H$  の温度依存性を示す。このように散乱確率の温度依存性として表すと、温度に依存しない弾性散乱の散乱確率  $1/\mu_e$  と温度に依存

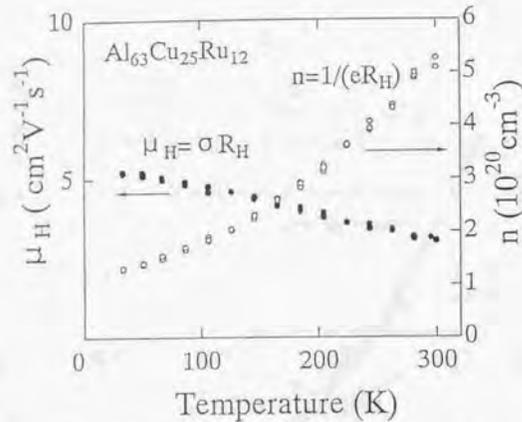


図 3.14: 1バンド解析 (式 (3.5), (3.8)) により見積もった、AlCuRu 系準結晶の Hall 移動度  $\mu_H$  とキャリア数  $n$  の温度依存性

する非弾性散乱の散乱確率  $1/\mu_i$  とに分けることができる。一方、Langer-Neal 補正は式 (1.41) で与えられ、

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^3 h} \sqrt{\frac{e}{mD}} \left( \sqrt{\frac{1}{3\mu_e}} - \sqrt{\frac{1}{\mu_i}} \right) \quad (3.10)$$

と表されるから、Langer-Neal 補正は大体 200K 付近で実質的に消失することになる。これは弱局在の破れであり、これ以上の高温では Langer-Neal 補正を適用することはできず、電子の運動は量子的な拡散を行わず、電子の自由な運動の非弾性散乱による妨げが伝導を支配ようになる。このような描像では、Boltzmann の現象論で記述が可能であり、このことは逆に 1バンドモデルによる取り扱いを正当化している。

### 3.4.3 AIPdRe 系準結晶

AIPdRe 系準結晶の Hall 係数の温度依存性を図 3.16 に示す。AIPdRe 系準結晶の Hall 係数の測定は、Hall 起電力が小さいことに起因して精度良く測定することは非常に難しい。中には Hall 係数の測定に成功した試料もあるが、そのような一部の測定結果だけを取り上げることは全体を見落とす危険があるので、図中には全体の傾向を掴むために多数の Hall 係数の測定結果を載せてある。また参考として電気抵抗率の温度依存性も合わせて掲載した。AIPdRe 系の Hall 係数の特徴は次のようにまとめられる。

1. AIPdRe 系準結晶の Hall 係数においても、AlCuRu 系において見られたような顕著な温度依存性が観測された。

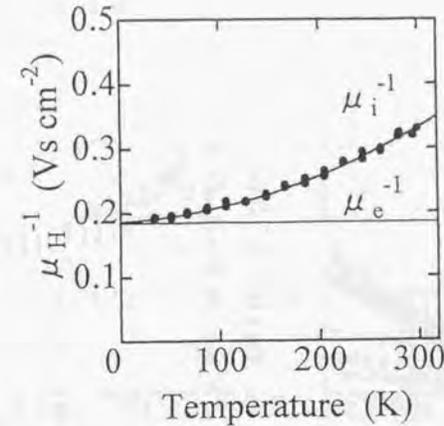


図 3.15: 1バンド解析により見積もった散乱確率  $1/\mu_H$  の温度依存性。  $1/\mu_H$  は、温度に依存する部分  $1/\mu_i$  と温度に依存しない部分  $1/\mu_e$  とに分けることができる。

2. しかしながら大部分の試料 (特に抵抗率の高い試料) においてはあまり顕著な温度依存性が見られない。
3. 約 20K 以上の温度領域では AlCuRu 系において見られたような TCH (Hall 係数の温度変化) と TCR (抵抗率の温度変化) の正の相関が見られない (図 3.17)。

当初は、この 2 番目と 3 番目の点を、AIPdRe 系の伝導機構に関しては全く別の機構が関与している示唆として受け止めていたが、このことには注意を要する。なぜなら、一つには AIPdRe 系においても AlCuRu 準結晶の Hall 係数と同様な温度依存性をもつ試料があることが挙げられる (実際両者の振舞いが非常に良く似ていることは図を見比べると分かる)。二つめには、単純な TCH と TCR の相関は 1バンドの式 (3.5)、(3.8) に基づくものであって、キャリアが 2種類以上あるときはこのようなプロットはできないこと、さらに実際キャリアが 2種類以上あることは十分考えられることが挙げられる (回転対称性に起因した多数の電子・ホールポケットの存在)。この点については 4 章で触れるが、実際電子とホールの相殺機構が働くときはホール係数は殆ど温度変化を生じない。

### 1バンド解析

Hall 係数が精度良く測定できた  $Al_{70}Pd_{22}Ru_8$  の試料について、式 (3.5)、(3.8) により移動度  $\mu$  とキャリア数  $n$  の温度依存性を見積もって見たのが、図 3.18 である。AlCuRu 系の場合と同様、伝導メカニズムは、約 20K 以上の温度領域では、キャリアが熱励起されることによってキャリア数が増加するものと受け止めることができる。一方、移動度の温度変化は小さい。AlCuRu 系に比べて、キャリア数の温度変化はさらにエンハンスされ、移動度は小さくなり、リーズナブルな

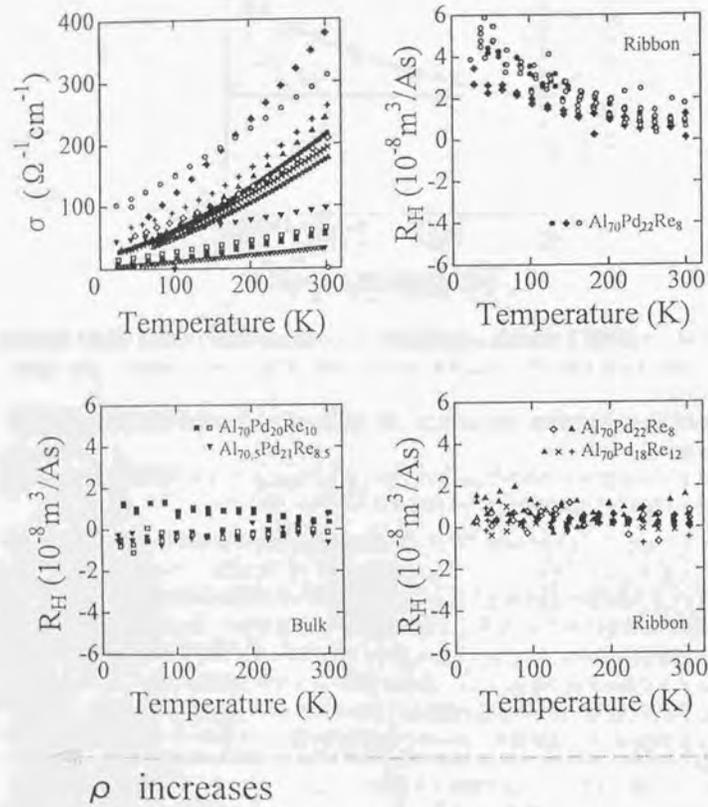


図 3.16: AlPdRe 系準結晶の Hall 係数の温度依存性。参考のため電気伝導率の温度依存性も載せてある。Hall 係数は電気伝導率の大ききで分類されており、比較的伝導率の高い試料では Hall 係数の温度依存性が顕著であることに注意されたい。

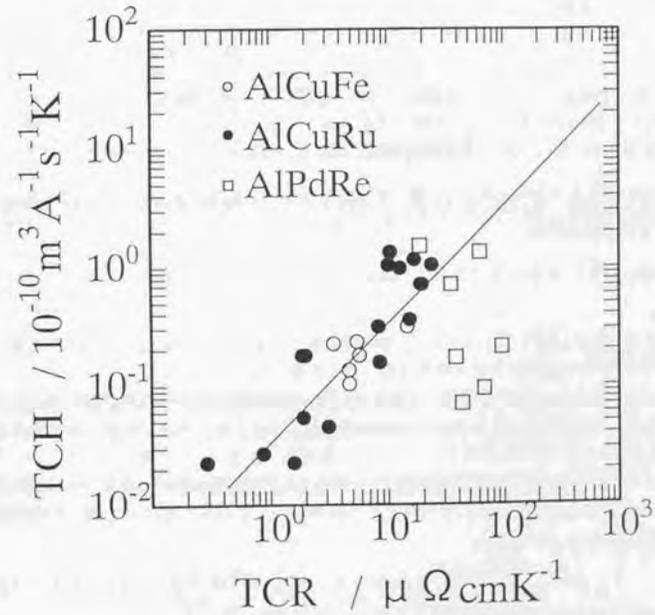


図 3.17: 図 3.11 に AlPdRe 系のデータを加えたもの。  $TCH = \frac{R_H(300K) - R_H(100K)}{300K - 100K}$ ,  $TCR = \frac{R_H(300K) - R_H(100K)}{300K - 100K}$

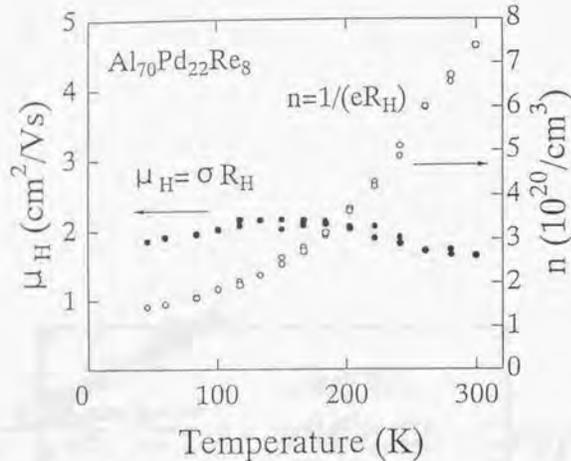


図 3.18: 1バンド解析 (式 (3.5),(3.8)) により見積もった、AlPdRe 系準結晶の Hall 移動度  $\mu_H$  とキャリア数  $n$  の温度依存性

結果となっている。

### 3.5 磁気抵抗

AlPdRe 系において、上述した通り、Hall 係数の測定は困難であるために定量的な議論が難しい。一方、本系は以下に見せるように大きな磁気抵抗効果を示す [52]。ここでは磁気抵抗の測定結果を述べる。

結晶においては、キャリアの種類が 1 種類だけのときは磁気抵抗は生じない。この理由から結晶においては磁気抵抗は最低 2 バンドで考える必要がある。2 バンドモデルにおける磁気抵抗は以下の表式で表される。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{n_c n_h \mu_c \mu_h (\mu_c + \mu_h)^2 H^2}{(n_c \mu_c + n_h \mu_h)^2 + \mu_c^2 \mu_h^2 (n_c - n_h)^2 H^2} \quad (3.11)$$

ここでは 2 種類のキャリアとして、1 種類の電子とホールを考えた。この式は一般に複数種の電子やホールがあるときにも容易に拡張することができる。すなわち 1 種類の電子 (ホール) の電子 (ホール) 数、移動度を複数種のもので置き換えれば良い。この式から、結晶における磁気抵抗に関して、一般に次のことが言える。

1. 磁気抵抗は常に正であり、弱磁場では磁場の二乗に比例する。
2. 磁気抵抗の温度依存性はキャリア数  $n$  の温度依存性に鈍感であり、移動度  $\mu$  の温度依存性には敏感である。移動度  $\mu$  が大きくなると磁気抵抗は大きくなる。一般に結晶において磁気抵抗効果が低温にだけ見られる所以である。

### 3.5. 磁気抵抗

一方、不規則系における磁気抵抗に関しては、一般につきのことが言える。

1. 磁気抵抗は抵抗率  $\rho$  に比例する。すなわち、移動度  $\mu$  が小さいほど磁気抵抗は大きくなる。局在傾向が大きくなるに従って磁気抵抗が大きくなる所以である。
2. 弱磁場における磁気抵抗の符号は、スピン・軌道相互作用が強いときは正であり、それが弱いときは負である。
3. 温度が上がると磁気抵抗効果は小さくなり、弱局在が破れるとともに消失する。
4. スピン・軌道散乱が強い系では、温度を上げると、非弾性散乱がスピン・軌道散乱の効果よりも強くなり、磁気抵抗の符号が正から負に転ずる。このときの転移温度はスピン・軌道散乱が強いほど高い。

結晶と不規則系における磁気抵抗の振舞いで、磁気抵抗における移動度  $\mu$  の役割が全く逆であることに注意されたい。

#### 3.5.1 低温における磁気抵抗

様々な組成の AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果を図 3.20 に示す。図中には、参考のため電気伝導率の温度依存性も挿入してあり、磁気抵抗の測定結果は抵抗率の低いものから高いものへという順で表示されている。AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の特徴は以下の通りにまとめられる。

1. 全ての試料において磁気抵抗は正となっている。例外は、最も抵抗率の高い  $Al_{70}Pd_{22}Re_{10}$  の試料で 1.5K と 4.2K の磁気抵抗が低磁場側で負の値を示していることだけである。
2. 伝導率  $\sigma$  の小さな試料では磁気抵抗が大きい。
3. 伝導率の小さな試料では、1.5K と 4.2K で磁場による抵抗率の増加の仕方に顕著な違いが見られる。

1 番目の点に関して、絶縁体的な試料で負の磁気抵抗が見られることは、Honda ら [52]、Gignoux ら [77]、Guo ら [78] によっても見出されており、高抵抗試料固有の特徴であると考えられる。このような負の磁気抵抗は弱局在効果や電子間相互作用では説明できないものである。2 番目の点は重要である。なぜなら、この大きな磁気抵抗が干渉効果によるものであることを強く示唆しているからである。1 番目の点と併せて考えると、電子波の干渉効果が働いているならば、スピン・軌道散乱が強い場合に相当していることになる。磁気抵抗に関して詳しい議論は 4.2.2 節 (75 ページ以降) で行う。

#### 3.5.2 高温における磁気抵抗

高温域における磁気抵抗の測定結果を図 3.21 に示す。やはり磁気抵抗は全て正となっており、約 100K 付近まで正の磁気抵抗が観測されている。このことは、電子波の干渉効果の場合、高温まで非弾性散乱に比べてスピン・軌道散乱が強いことを意味している。この点に関して詳しい議論は 4.2.1 節 (70 ページ以降) で行う。

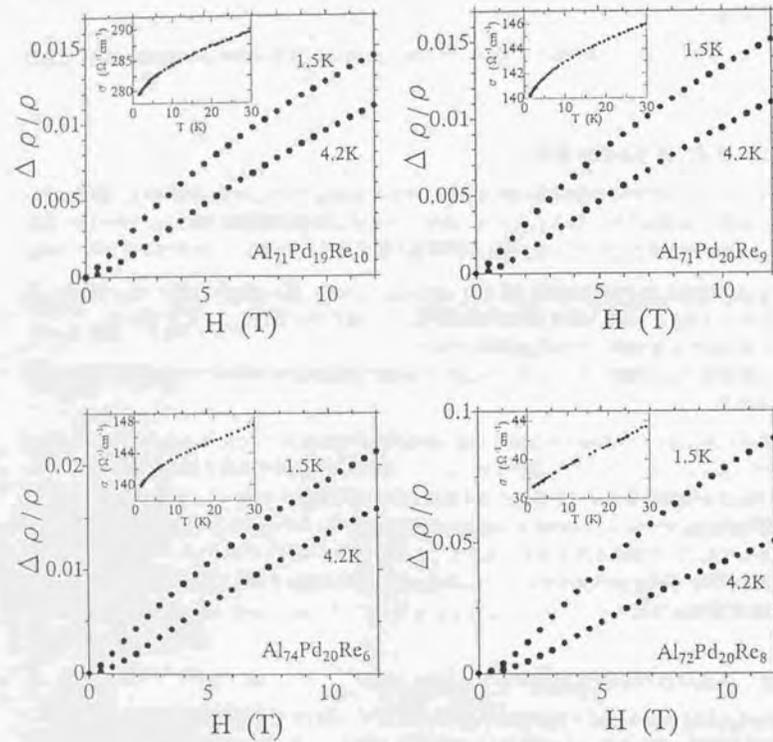


図 3.19: AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果。抵抗率の低いものから順に並べてあり、低抵抗試料と高抵抗試料とでは磁場に対する応答に大きな差が見られる。

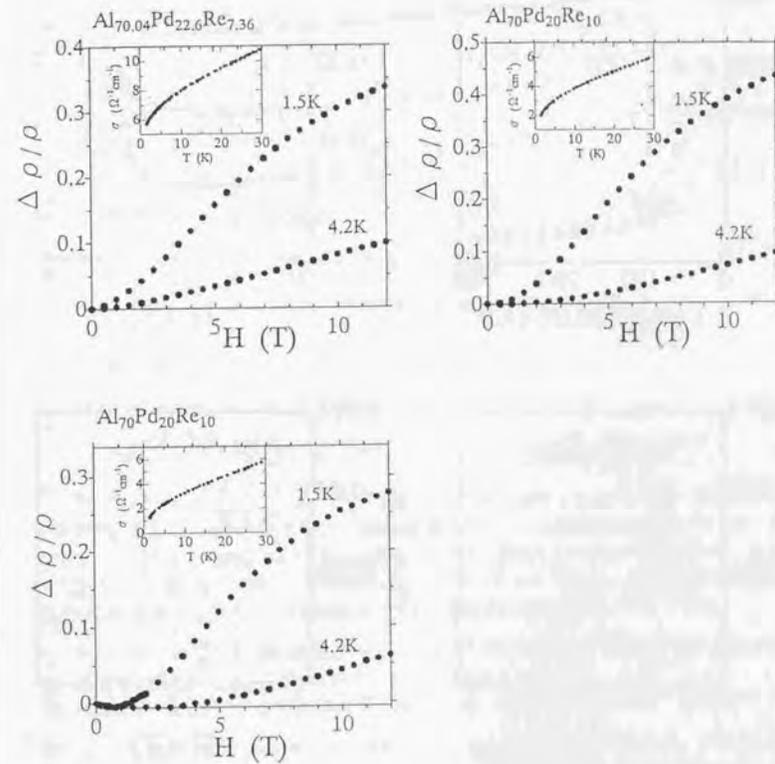


図 3.20: AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果 (続き)

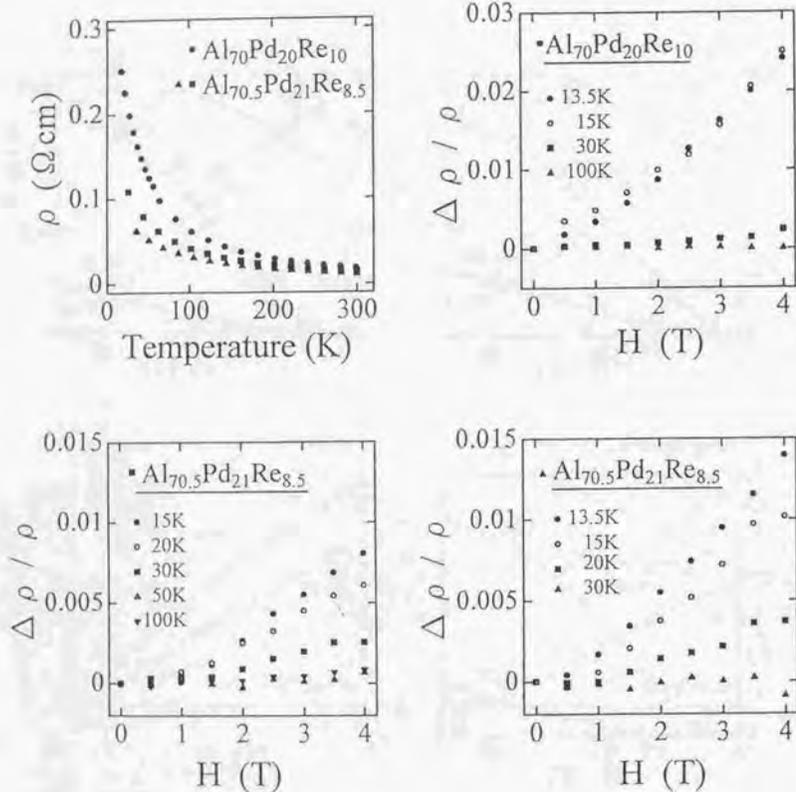


図 3.21: 高温域における AlPdRe 系準結晶の磁気抵抗の測定結果。

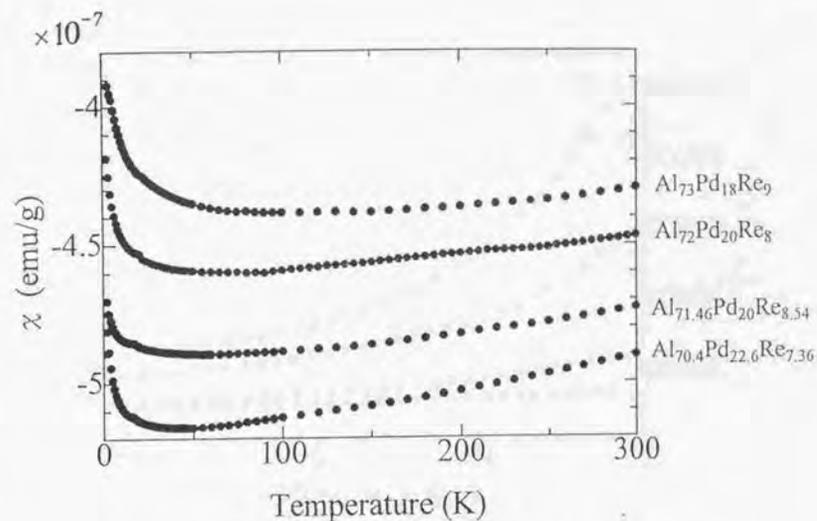


図 3.22: AlPdRe 系準結晶の磁化率の温度依存性。

## 3.6 磁化率

一般に、金属の磁化率は次の式で与えられる。

$$\chi = \chi_{CW}(T) + \chi_P(T) - \chi_L(T) - \chi_{core} \quad (3.12)$$

ここで、 $\chi_{CW}$ 、 $\chi_P$ 、 $\chi_L$ 、 $\chi_{core}$ は、それぞれ、Curie-Weiss 磁性、Pauli のスピン常磁性、Landau の反磁性、閉殻による反磁性であり、閉殻の反磁性はあまり温度に依らない。このため、温度依存性として測定されるのは Curie-Weiss 磁性、スピン常磁性と Landau の反磁性の和である。

AlPdRe 系の幾つかの試料における磁化率の温度依存性を図 3.22 に、同じ試料の電気抵抗率の温度依存性を図 3.23 に示す。AlPdRe 系における磁化率の特徴は以下の通りである。

1. 全ての試料で比較的大きな反磁性を示し、抵抗率が高い試料ほど、反磁性が大きくなっている。
2. 低温側で磁化率に Curie-Weiss 的な立ち上がりが見られる。
3. 高温側で、温度が高くなるにつれて磁化率が増加し、抵抗率の高い試料ほどそれが顕著である。

このうち、2番目の点は ppm オーダーの不純物によるものであろうと思われる。この点に関しては 4.2.4 節 (82 ページ以降) で実際に評価する。なお、1番目と3番目の点が重要である。磁化率の符号は常磁性成分と反磁性成分の差で決まっているため、それぞれの大きさはこの測定だけでは分からないが、1番目の点はフェルミ準位における状態密度が減って常磁性成分が減少していることを示唆するものである。3番目の点に関しては、フェルミ準位近傍において状態密度が立ち上がっていることを示唆している。細かい議論は 4.2.4 節 (82 ページ以降) で行う。

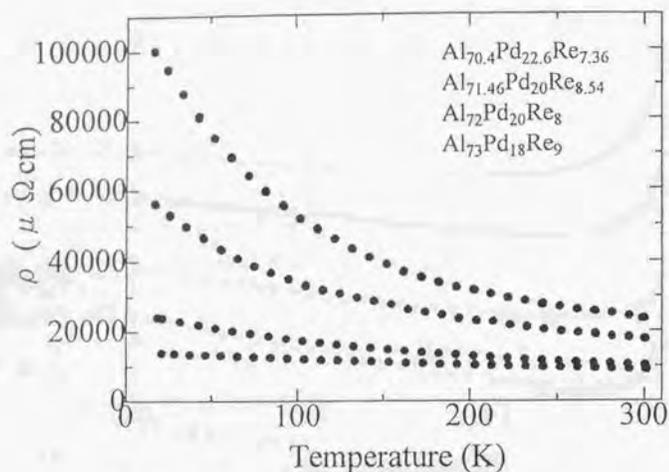


図 3.23: 磁化率の測定に用いた試料の電気抵抗率の温度依存性

### 3.7 まとめ

以下に本章の内容をまとめる。

1. 1相準結晶の電気抵抗率は、構造の規則性が良くなるにつれ高くなる傾向にある。また、その温度依存性は、基本的に、不規則系の理論で良く説明される。
2. 1相準結晶において Hall 係数に顕著な温度依存性が観測された。結晶、不規則系いずれの場合でも、Hall 係数の温度変化はキャリア数の温度変化によって引き起こされることを指摘し、AlCuRu 系、AlPdRe 系両方の場合において 1 バンド解析によってキャリア数の温度変化と移動度の温度変化を見積もり、高温側では半導体的な描像で説明されることを見出した。
3. AlCuRu 系においては、近似結晶と低抵抗試料ともに Hall 係数に温度変化がなく、高抵抗試料において非常に大きな温度変化が見られたことから、高抵抗試料ではバンド効果が重要であることを指摘した。一方、AlPdRe 系においては、Hall 効果には、高抵抗試料においてはあまり顕著な温度依存性は見られない。この点に関して、バンド効果と矛盾しないことを指摘した。
4. AlPdRe 系準結晶で、抵抗率が高い試料では磁気抵抗は大きくなっており、電子波の干渉に起因した局在効果を強く示唆する結果を得た。
5. AlPdRe 系準結晶の磁化率において、抵抗率が高い試料ほど、大きな反磁性を示し、高温側において磁化率が大きく増加することが観測された。このことに対して、高抵抗試料ほどフェルミ準位における状態密度が小さいこと、またその近傍の立ち上がりが激しいことを指摘した。

概して言えば、電気物性の測定結果は、現実の準結晶の電気伝導が不規則系の電気伝導とバンド効果によって良く説明され得ることを示唆している。不規則系の理論と良い一致を示しているこ

とは、現実の準結晶の一電子状態が理論から予想されるようにべき的な局在化傾向にあることと必ずしも矛盾するものではない。また、バンド効果も必ずしも準周期性に起因した状態密度のスパイク効果ととる必要はなく、正 20 面体回転対称性もしくは準結晶特有の結合形態によりフェルミ準位に幅の狭い (擬) ギャップが形成されていることの示唆とも見なすこともできる。次章の解析では、不規則系からのアプローチと、べき的に局在した状態からのアプローチで準結晶の伝導機構を議論する。

## 第4章 伝導機構の解析

### 4.1 緒言

電気伝導率は、1電子近似では現象論的に

$$\sigma = ne\mu \quad (4.1)$$

で与えられる。準結晶のように、構成元素の種類あるは組成をパラメータにして、0Kにおける伝導率 $\sigma_0$ がゼロに近づくような場合は、

1. キャリヤ数  $n$  がゼロに近づく
2. 移動度  $\mu$  がゼロに近づく

のいずれの場合に対応しているものと考えられる。1番目の起源は、ギャップ形成と関与しており、正20面体対称性という球形に近い対称性に起因したフェルミ球とブリルアンゾーンとの殆ど球的な接触 (Hume-Rothery 安定化機構) か、もしくはAl原子と遷移金属原子間の共有結合性に求められる (混成ギャップの形成)。また、2番目の点は波動関数の局在の問題であり、完全な準周期構造であれば臨界状態であることが予想されているが、現実の準結晶では置換型の乱れが必ず存在し、不規則なポテンシャルを当然伴っていると考えられる。

1番目の場合は、結晶におけるようなバンド効果としてある程度記述することができるはずである。2番目の場合は、局在単位間のホッピングとして捉えることが可能である。本章ではまずバンド伝導の枠組みで伝導機構を解析し、次いでホッピング伝導の枠組みでの解釈を試みる。

### 4.2 バンド伝導による解析

前章で述べた通り、1相準結晶の電気伝導は、基本的には不規則系の理論とバンド効果で理解することができる。ここでは具体的に解析を行い、その妥当性について論じる。解析は約20Kを境に高温側と低温側に分けて行い、高温側については2バンドモデルで、低温側については電子波の干渉効果で解析を行う。

#### 4.2.1 2バンドモデルによる高温側の解析

2種類のキャリアとして、それぞれ1種類の電子とホールを考える。現実には、フェルミ準位近傍は非常に多くのバンドからなっていると考えられ、その数だけキャリアの種類を考える必要があるが、ここでは、電子 (ホール) の移動度  $\mu_e$  ( $\mu_h$ )、数  $n_e$  ( $n_h$ ) を、多くの種類の電子 (ホール) の纏り込まれた実効的な量と見なし解析を進める。

電子とホールの2種類のキャリアがあるときの電気伝導率とHall係数は次式で与えられる。

### 4.2. バンド伝導による解析

$$\begin{aligned} \sigma &= e(n_e\mu_e + n_h\mu_h) \\ R_H &= \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{e(n_e\mu_e + n_h\mu_h)^2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

この2式で電気物性の解析を行うが、できるだけ少ないパラメータでバンド間遷移の基本的な特徴を取り込み、データのフィッティングを行うことを考える。そこで以下のような仮定を設定する。

1. 移動度  $\mu$  の温度依存性を無視する。実際は非弾性散乱は2通りの働きをする。電子波の干渉効果が働く場合は、非弾性散乱は移動度を増大させ、干渉効果が弱まると非弾性散乱は移動度を減少させると考えられる。いずれにせよバンド間のキャリアの熱励起が支配的であれば移動度の温度変化は無視できる。この仮定は高温側での電気伝導率の温度依存性がキャリア数の温度依存性で支配されているといふことと等価である。
2. 電子とホールは対生成する。

1番目の仮定のもとで、高温域における電気伝導率の温度変化が

$$\sigma = \sigma_0 + AT^m \quad (4.3)$$

で与えられることに着目して、キャリア数の温度依存性として次のような具体的な表式を考える。

$$\Delta n_e = \Delta n_h = AT^m \quad (4.4)$$

このとき式(4.2)のパラメータの数は6つになり、それぞれの具体的な表式は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \sigma &= e(n_{e0}\mu_e + n_{h0}\mu_h) + e(\mu_e + \mu_h)AT^m \\ R_H &= \frac{n_{h0}\mu_h^2 - n_{e0}\mu_e^2 + (\mu_h^2 - \mu_e^2)AT^m}{e((n_{e0}\mu_e + n_{h0}\mu_h) + (\mu_e + \mu_h)AT^m)^2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

AlCuRu系とAlPdRe系において、式(4.5)を用いて、伝導率とHall係数のフィッティングを行った結果を、図4.1~4.3に示す。また得られたパラメータの値をそれぞれ表4.1に示す。電子とホールの2種類のキャリアを考えることにより、Hall係数の符号が変化しないときは勿論のこと、Hall係数の符号が温度により変化する場合の振舞いも良く説明できることが分かる。このように多数の電子とホールの性質を1種類の電子とホールの性質に纏り込ませることにより、有効キャリア数や実効的な移動度を議論することができる。通常の単体金属のキャリア数は大体  $10^{23} \text{cm}^{-3}$  の程度、移動度は室温で大体  $10 \text{cm}^2/\text{Vs}$  の程度であるから、表4.1より、1相準結晶の高抵抗率は、まずキャリア数の数  $n$  が通常の金属に比べて3桁から4桁小さいこと、移動度  $\mu$  が室温で比較すると、1桁から2桁小さいことが原因となっている。低温で比較すれば移動度の差はさらに大きくなるであろう (理想的には金属における残留抵抗はゼロであり、低温における金属の移動度は結晶性が良くなるにつれ、限りなくゼロに近づくはずである)。従って室温付近では、概ねフェルミ準位における状態密度の少ないことが高抵抗の支配的要因となっている。またこれらの結果は、AlPdRe系において、Guoら[78]及びGignoux[77]らによって1バンドモデルにより見積もられたキャリア数が  $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$  であることも良い一致を見せている。1相準結晶の高抵抗率のこれまでの解釈で、電子比熱係数から見積もったフェルミ準位における状態密度が通常の金属に比べて高々1桁程度の違いであり[74, 68, 93, 94]、残りの部分は全て電子局在による移動度の減少に押し込めていたこととは極めて対照的である。Hall係数の大きさは、1相準結晶において自由に動けるキャリアの数が圧倒的に少ないことを支持しており、通常考えられている擬ギャップ効果よりもさらに状態密度の落込みが激しい。

表 4.1: 2バンド解析によって得られたパラメータ値

	$n_{e0}(1/cm^3)$	$n_{h0}(1/cm^3)$	$\mu_e(cm^2/Vs)$	$\mu_h(cm^2/Vs)$	$A(1/cm^3K^m)m$	$m$
$Al_{69}Cu_{16}Ru_{15}$	$0.40 \times 10^{20}$	$0.36 \times 10^{20}$	36.4	36.4	$9.87 \times 10^{15}$	1.27
$Al_{62}Cu_{25}Ru_{13}$	$2.11 \times 10^{20}$	0	5.26	14.6	$1.20 \times 10^{16}$	1.50
$Al_{63}Cu_{25}Ru_{12}$	0	$1.05 \times 10^{20}$	4.25	5.90	$5.92 \times 10^{16}$	1.30
$Al_{70.5}Pd_{21}Re_{8.5}$	$0.09 \times 10^{20}$	$0.08 \times 10^{20}$	14.8	14.9	$4.24 \times 10^{16}$	0.99
$Al_{70}Pd_{22}Re_8$	$0.43 \times 10^{20}$	$0.18 \times 10^{20}$	1.74	4.24	$3.86 \times 10^{16}$	1.50
$Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$	$0.10 \times 10^{20}$	$0.11 \times 10^{20}$	3.89	3.78	$4.48 \times 10^{16}$	1.20
$Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$	$1.01 \times 10^{20}$	$0.01 \times 10^{20}$	0.16	0.40	$4.65 \times 10^{17}$	1.25

ここで、AlPdRe系でHall係数の温度変化の見られない試料については少しパラメータの値を吟味する必要がある。一つの特徴は、表を見ると電子とホールとの数と移動度が殆ど等しくなっていることに気付く。式(4.5)において、分子は分母と違って2種類のキャリアの寄与が差で効いていることに注意されたい。移動度の等しい電子、ホールが同数個あるときはホール効果は全く生じないことになる。従って、2種類のキャリアの数と移動度が同じになるということは、見かけ上Hall効果を出せる限り小さくしていることに対応している。すなわち、電子、ホールの2種類のキャリアの補償が起こることによって、Hall係数が見かけ上小さく抑えられていることを意味している。物理的には、実際多種類存在する電子やホールの有効質量や緩和時間の分布に差があまりないこと、及び電子、ホールポケットの数がほぼ同数であるような状況に対応している。また最も抵抗率の高い試料においてはHall係数が若干温度依存性がある。しかし、やはりHall係数が小さいためにキャリア間の補償が効いていることが分かる。

現実の1相準結晶のフェルミレベルが多数のバンドから構成されいることは、Fujiwaraによる現実的な近似結晶の理論計算によっても示唆されている[79]。さらに、バンド間遷移によってキャリアが熱励起されるという描像は、一電子状態密度が0.01~0.02eV程度の間隔でスパイク状のバンドからなっているというFujiwaraの計算結果とも符号する。この0.01~0.02eVのバンド間隔が100~200K程度で起こるバンド間遷移の起源に対し1つの説明を与える。

2バンドモデルによる解析の結果、フェルミ準位における状態密度が通常の金属に比べて3桁から4桁小さいことが室温における高抵抗率の主な原因であることが示されたわけであるが、フェルミ準位における電子自身も局在傾向にある。この低温における局在傾向については4.2.2節(75ページ)で検討する。

#### 2バンドモデルにおける磁気抵抗

2バンドモデルの枠組みで、AlPdRe系準結晶の高温側の磁気抵抗の大きさを評価してみる。ここでもこれまでと同様に2種類のキャリアの式(3.11)

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{n_e n_h \mu_e \mu_h (\mu_e + \mu_h)^2 H^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2 + \mu_e^2 \mu_h^2 (n_e - n_h)^2 H^2} \quad (4.6)$$

で、キャリアとして繰り込まれた電子とホールを考えて、上で求めたパラメータを用いて磁気抵抗を計算する。一般にバンド伝導においては磁気抵抗の温度変化は移動度の温度変化に由来する

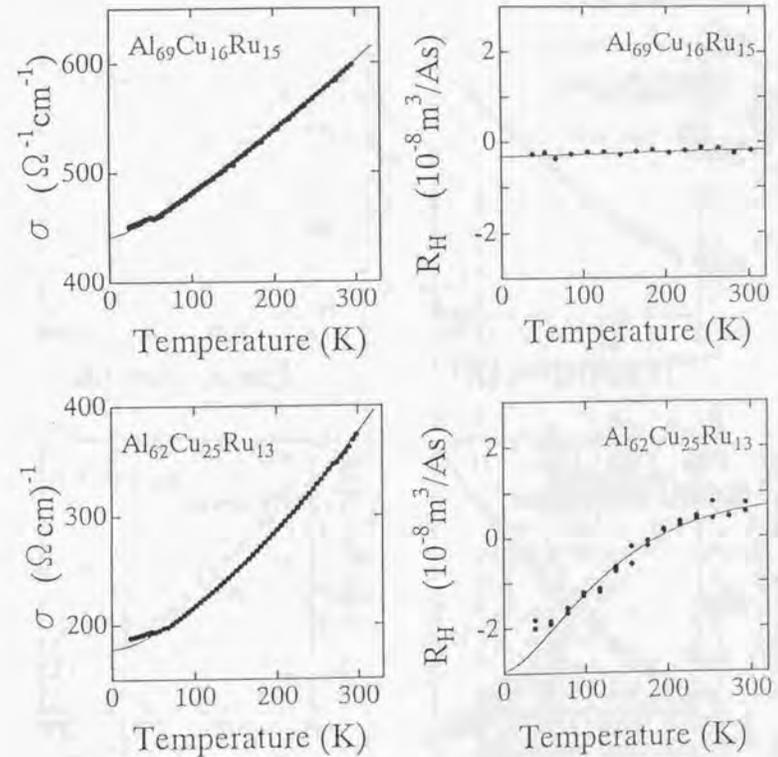


図 4.1: 2バンドモデル(式(4.5))による伝導率とHall係数のフィッティング結果

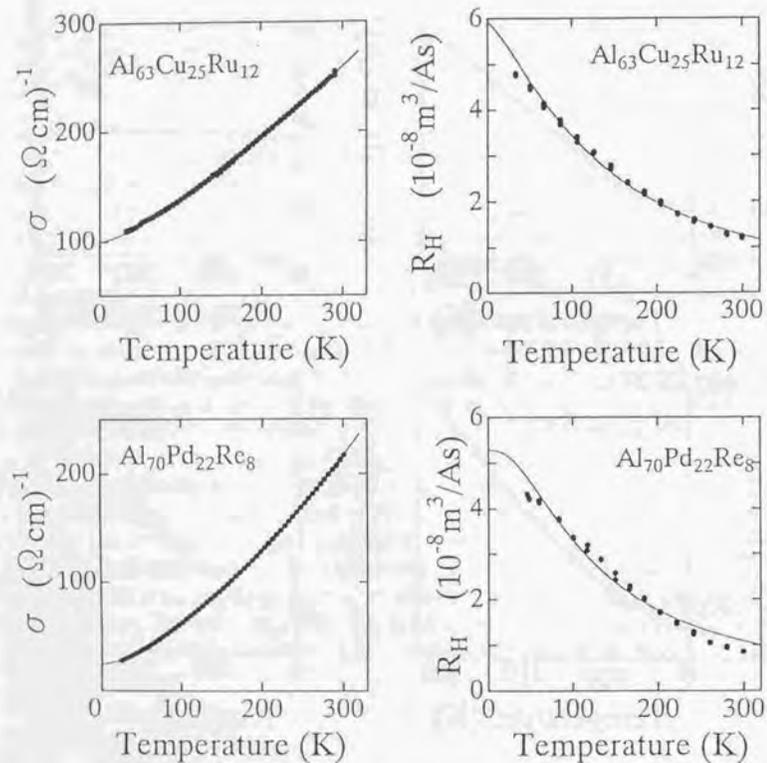


図 4.2: 2バンドモデル (式(4.5)) による伝導率と Hall 係数のフィッティング結果 (続き)

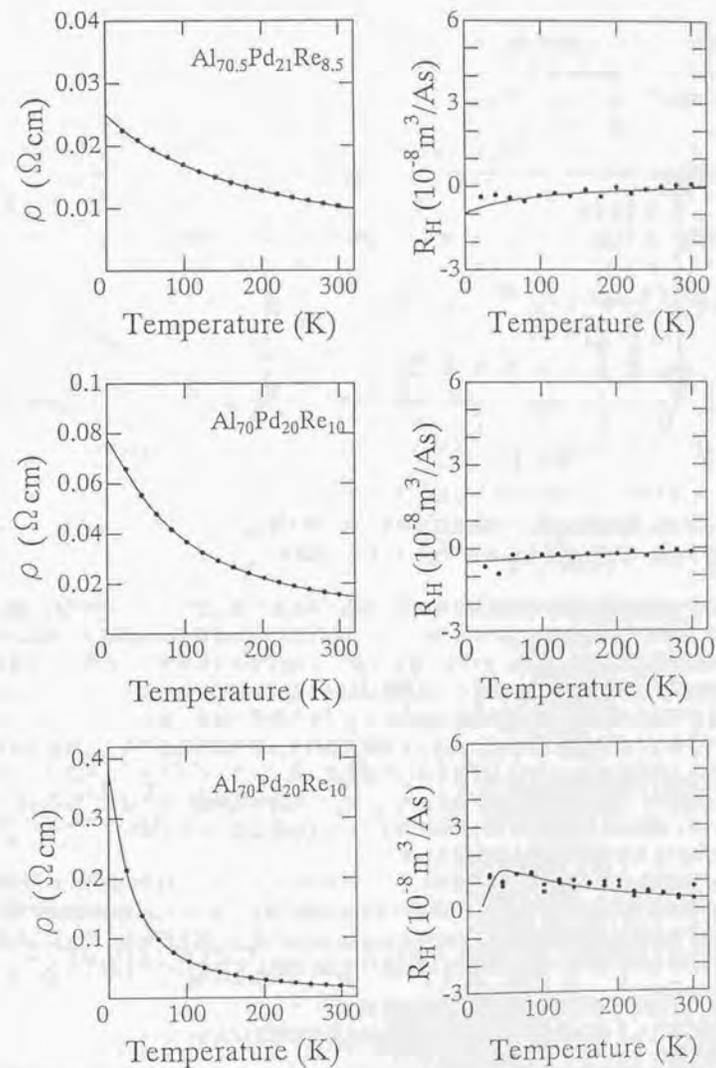


図 4.3: 2バンドモデル (式(4.5)) による伝導率と Hall 係数のフィッティング結果 (続き)

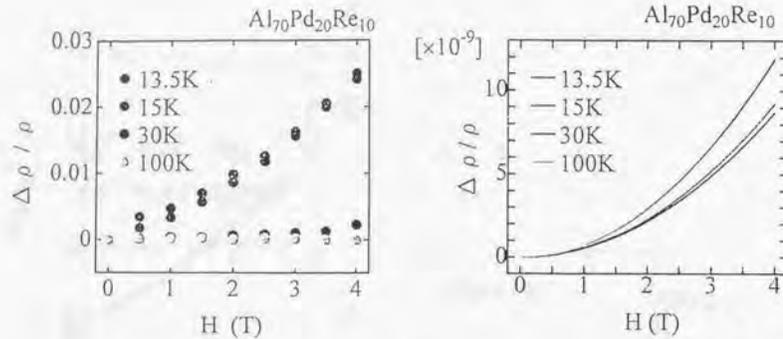


図 4.4: AlPdRe 系準結晶における磁気抵抗の計算結果。磁気抵抗は、4.2.1 節のフィッティングによって得られたパラメータをもとに、式 (4.6) によって計算した。

が、本解析では移動度の温度変化は無視されているので移動度の温度変化による磁気抵抗の温度変化は生じない。そこで磁気抵抗の大きさについて、その値を式 (4.6) によって評価してみる。磁気抵抗の計算結果を図 4.4 に示す。やはり予想した通り、移動度が小さいために、計算から見積もられる磁気抵抗の大きさは非常に小さく、実測値に比べても 6 桁程度小さいことが分かる。このように I 相準結晶の磁気抵抗効果は高温側においてもバンド伝導では全く説明できないほど大きいものであることが分かる。Hall 係数と違って磁気抵抗はキャリア数に純感であり、移動度に敏感であることを考えると、このことは電子波の干渉効果に基づいていると考えざるを得ない。前章で述べた通り、電子波の干渉効果が働くとき、スピン・軌道散乱が強いときは正の磁気抵抗が観測される。AlPdRe 系準結晶において磁気抵抗はバンド伝導によるものではなく、スピン・軌道散乱が強いときの干渉効果として解釈される。

ここで高温側における電子波の干渉効果について一言付け加えておく。前章の議論では高温側 (約 100K 以上) で局在が破れており、伝導率の温度依存性に関して Boltzmann の現象論が良い近似で成り立つことが仄めかされたが、そのこととここで述べたことが矛盾すると受け取られる伏しもあるかも知れない。そのことについては次の 2 点を指摘しておくだけで十分である。

- 1: キャリヤ数の温度変化は磁気抵抗に効果を及ぼさないこと
- 2: 非弾性散乱も干渉効果の破壊としてしか磁気抵抗に影響を及ぼさないこと

従って、伝導率の温度依存性に影響を及ぼすバンド間遷移や非弾性散乱の効果が磁気抵抗には現れにくい。要するに磁気抵抗はバンド伝導を隠して局在の効果を増強するわけである。

#### 4.2.2 バンド伝導による低温側の解析

次に低温側 (約 20K 以下) の磁気抵抗と伝導率を干渉効果と電子間相互作用によって解析する。バンド伝導と呼ぶ所以は、これらの量子補正項といえども揺らかった波動関数、つまり Bloch 波を基本としているからである。しかしながら、アモルファス半導体における多くの実験結果はこの量子補正が金属-絶縁体転移点近傍まで良く成立していることを示している。

##### 量子干渉効果

スピン・軌道散乱が重要であるから、磁気抵抗は式 (1.58)

$$\frac{\Delta \rho}{\rho^2} = -\frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} \left[ f_3 \left( \frac{\hbar}{1+t} \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1-\gamma}} \left\{ f_3 \left( \frac{\hbar}{t_+} \right) - f_3 \left( \frac{\hbar}{t_-} \right) \right\} \right] + \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar \sqrt{D\tau_{SO}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{1-\gamma}} (\sqrt{t_-} - \sqrt{t_+}) + \sqrt{t+1} - \sqrt{t} \right] \quad (4.7)$$

で解析を行う。但し、 $\tau_{SO}$  はスピン・軌道散乱の緩和時間で、

$$h = eDB\tau_{SO}/\hbar, \quad t = \tau_{SO}/4\tau_i, \quad \gamma = (g^* \mu_B \hbar / 2eD)^2, \quad t_{\pm} = t + 0.5(1 \pm \sqrt{1-\gamma}) \quad (4.8)$$

であり、 $g^*$  は有効  $g$  因子、 $\mu_B$  は Bohr 磁子であり、 $f_3(x)$  は Kawabata により導かれ、

$$f_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( 2(\sqrt{n+1+x} - \sqrt{n+x}) - \frac{1}{\sqrt{n+1/2+x}} \right) \quad (4.9)$$

で与えられる。

また電気伝導率は式 (1.44)

$$\Delta \sigma = -\frac{e^2}{\pi^3 \hbar} \left[ \frac{1}{l} - \left( 3\sqrt{\frac{1}{L_{SO}^2} + \frac{1}{4L_i^2}} - \sqrt{\frac{1}{4L_i^2}} \right) \right] \quad (4.10)$$

によって解析する。但し、 $L_i = \sqrt{D\tau_i}$ 、 $L_{SO} = \sqrt{D\tau_{SO}}$  である。

式 (4.7)、式 (4.10) について、一言付け加えておく。式 (4.7)、(4.10) の導出の際に  $1/\tau_e \gg 1/\tau_{SO}$  が仮定されている。このため、スピン・軌道散乱が強く、弾性散乱と同程度であるような状況では、式 (4.7)、(4.10) は成り立たなくなる。

##### 電子間相互作用

電子間相互作用と動的遮蔽があるときの磁気抵抗と伝導率の量子補正は式 (1.61)、(1.56) で与えられる。すなわち、磁気抵抗に対しては

$$\frac{\Delta \rho}{\rho^2} = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} F \sqrt{\frac{k_B T}{2\hbar D}} g_3 \left( \frac{g^* \mu_B B}{k_B T} \right) \quad (4.11)$$

であり、ここで  $g_3(x)$  は以下の式で与えられる。

$$g_3(x) = \int_0^{\infty} d\omega \left( \frac{\hbar^2}{d\omega^2} (-N(\omega)) \right) (\sqrt{\omega+x} + \sqrt{|\omega-x|} - 2\sqrt{\omega}) \quad (4.12)$$

で  $N(\omega) = 1/(e^{\omega} - 1)$  である。

電気伝導率に対しては

$$\Delta\sigma = \frac{0.9149e^2}{4\pi^2\hbar} \left( \frac{4}{3} - 2F \right) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} \quad (4.13)$$

であり、 $F$  は screening 定数と呼ばれるもので、

$$F = \frac{1}{y} \ln(1+y), \quad y = \left( \frac{2k_F}{\kappa_3} \right)^2, \quad \kappa_3^2 = \frac{2e^2 N(0)}{\epsilon_0} \quad (4.14)$$

で与えられる。 $F$  は Thomas-Fermi 近似などの近似の種類に関わらず、一般にフェルミ波数  $k_F$  に依存し、従ってキャリア数に依存する。キャリア数が多いときは  $F \approx 0$ 、キャリア数が少ないときは  $F \approx 1$  に漸近する。このことはキャリアの数によって有効電子間ポテンシャルの強さが変化することに対応している。

磁気抵抗と伝導率に対する電子間相互作用の効果の違いについて一言付け加えておく。磁気抵抗に大きな寄与を与えるのは、上下スピン間の相互作用であり、磁場によって生ずるスピン分裂  $g^* \mu_B H$  に起因している。この故に磁気抵抗には Fock 過程からの寄与はなく、Hartree 過程のうち異なるスピン間の相互作用からの寄与のみが効く。従って、長距離クーロンポテンシャルが伝導率には大きな寄与を与えるが、磁気抵抗には全く寄与を及ぼさないことが分かる。アモルファス金属におけるようにキャリア数が非常に多い時は、伝導率には電子間相互作用の効果である  $\sqrt{T}$  の温度依存性が見られるが、磁気抵抗には電子間相互作用の効果が見られないことがある。

#### 解析結果

以上の理論式による低温側の磁気抵抗と電気伝導率のフィッティング結果を図 4.5~4.7 に示す。またフィッティングパラメータを表 4.2 に示す。フィッティングはまず磁気抵抗について行い、次いで伝導率のフィッティングを行った。図から、パラメータの具体的な値の意味は別として、次のような一般的な傾向があることが分かる。

1. 低抵抗試料の磁気抵抗と伝導率の振舞いは電子波の干渉効果によって最も良く説明されること。
2. 高抵抗試料においては、伝導率の実測値と解析値が著しく異なる。

まず1番目の点に関して、通常のバンド伝導の枠組みでは磁気抵抗の大きさを全く説明することができないのに対し、電子波の干渉効果に基づく弱局在理論で、磁気抵抗の大きさは勿論のこと、その振舞いと伝導率の振舞いを基本的に良く記述することができることを強調しておく。またこれらの試料において、 $F$  はゼロであることから、磁気抵抗にはゼーマンエネルギーによる上下スピンの分裂に基づく電子間相互作用の寄与は全くないことが分かる。このことは低抵抗試料においてはキャリア数  $n$  が多いことに対応しているものと考えられる。2番目の点に関しては、高抵抗試料においては、スピン・軌道散乱を考慮に入れても、磁気抵抗と伝導率の振舞いを同一のパラメータでフィッティングすることができないことが分かる。パラメータをいろいろと変えて再度フィッティングを行った結果、上述の式では良くフィットすることができないことが分かった。Ahlgren らもこの点に言及している [80]。彼らは磁気抵抗のみをフィッティングしているが、抵抗率比 ( $RRR = \rho_{4.2K}/\rho_{295K}$ ) で  $RRR$  が 10 を超える高抵抗試料においては、弱局在理論と電子間相互作用理論では観測された磁気抵抗をフィッティングできないことを指摘している。 $Al_{70.04}Pd_{22.6}Re_{7.36}$  試料の  $RRR$  は 6.4 であり、抵抗率の低い方の  $Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$  試料の  $RRR$  は 14

表 4.2: 弱局在理論と電子間相互作用理論による解析によって得られたパラメータ値

	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	$1/\tau_{SO}(\text{ps}^{-1})$	$1/\tau_i(\text{s}^{-1})$	$F$	$\sigma_0$	$g^*$	fitting
$Al_{71}Pd_{19}Re_{10}$	0.70	3.0	$3.9 \times 10^{10} T^{1.10}$	0.00	200	2.5	O.K.
$Al_{71}Pd_{20}Re_9$	3.4	5.6	$6.5 \times 10^{11} T^{0.63}$	0.00	93	0.00	O.K.
$Al_{74}Pd_{20}Re_6$	1.2	5.4	$1.1 \times 10^{11} T^{0.89}$	0.00	59	0.70	O.K.
$Al_{72}Pd_{20}Re_8$	1.1	1.1	$2.5 \times 10^{11} T^{0.61}$	0.52	1.3	0.38	O.K.
$Al_{70.04}Pd_{22.6}Re_{7.36}$	0.23	0.22	$1.0 \times 10^{11} T^{1.19}$	-0.05	-19	1.1	NO
$Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$	0.00028	0.00015	$4.4 \times 10^8 T^{2.40}$	0.00	210	0.00	NO
$Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$	0.020	0.016	$4.4 \times 10^{10} T^{1.43}$	-0.01	-9.1	0.06	NO

である。本節の解析では  $RRR$  が 6.4 の  $Al_{70.04}Pd_{22.6}Re_{7.36}$  試料もフィットできなかったが、基本的に彼らの結果と一致している。さらに Ahlgren らは理論との不一致の原因を金属的な描像の破綻、すなわち強局在によるものであると議論している。高抵抗試料においては理論からは説明できない負の磁気抵抗も観測されていることなどからして、強局在の効果が示唆されるが、本節ではバンド的描像で高抵抗準結晶の電気物性がどこまで説明できるかに興味がある。パラメータを多少変えてフィッティングすることにより、不一致の原因の可能性としてスピン・軌道散乱の散乱確率の強さが挙げられることが分かった。スピン・軌道散乱確率の大きさについては、Guo ら [78] 及び Ahlgren ら [80] は、 $\tau_{SO}$  として、 $\sim 10^{-12} \text{sec}$  を得ているが、これは  $1/\tau_{SO}$  として  $\sim 1 \text{ps}^{-1}$  に相当し、低抵抗試料における本解析の結果と良い一致を示している。高抵抗試料に関しては、磁気抵抗と伝導率を別々に解析すれば、両者の解析から得られるスピン・軌道散乱の散乱確率  $1/\tau_{SO}$  が大きく異なる。上述したように、 $1/\tau_{SO} \ll 1/\tau_e$  の条件が満たされないと、干渉効果の式は使えなくなることから、このことはスピン・軌道散乱が強すぎる、あるいは非弾性散乱が弱すぎるために、理論式が破綻していることと示唆と考えられる。スピン・軌道散乱は以下で述べるように重い原子ほど強く、 $Re$  原子がこのスピン・軌道散乱に最も強く効いている。スピン・軌道散乱の強さは厳密には実際の原子軌道によるが、原子数の比で考えると、10 個に 1 個は  $Re$  原子であり AlPdRe 系でスピン・軌道散乱が強効していることが理解される。抵抗率が高い試料においてなぜスピン・軌道散乱が強くなる、もしくは非弾性散乱が弱くなるのかは明らかではないが、次節で述べるように結果的に弱局在効果の寄与は小さいことが分かる。

拡散係数  $D$  の大きさに関しては、それは確かに高抵抗アモルファス合金程度に小さいが、本系の異常に高い抵抗率に比して、さらに金属-絶縁体転移を起こす系にしてはそれ程小さくはないこと、また  $\sigma_0$  の異なる種々の試料において  $D$  があまり変化しないことを指摘しておく。このことは、 $D = v_F^2 \tau_e / 3$  であることから、フェルミ速度  $v_F$  があまり小さくないこと、またそれが試料間で有意な差がないことに対応する。さらに

$$\sigma_B = 2e^2 D N(0) \quad (4.15)$$

の式より、試料間の抵抗率の違いは、主としてフェルミ単位における状態密度の違いに対応し、高抵抗になるに従ってそれが非常に小さくなることに対応する。また高抵抗試料においてはフィッティングは出来ていないので、この議論をそのまま高抵抗試料に敷衍するには検討を要する。

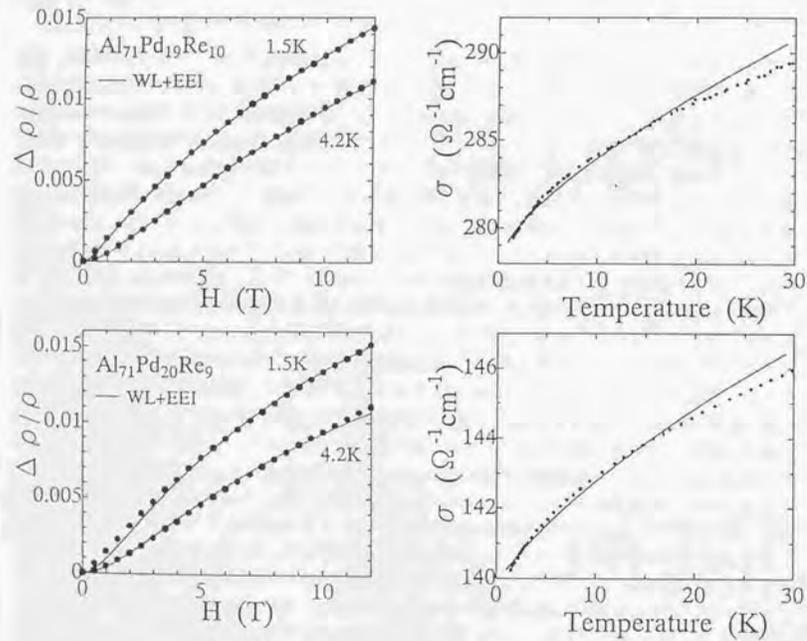


図 4.5: 干渉効果と電子間相互作用による磁気抵抗と電気伝導率の解析結果。黒丸が実測値、実線がフィッティングの結果を表す。図は抵抗率の低い試料の結果から抵抗率が高くなる順に並べてある。

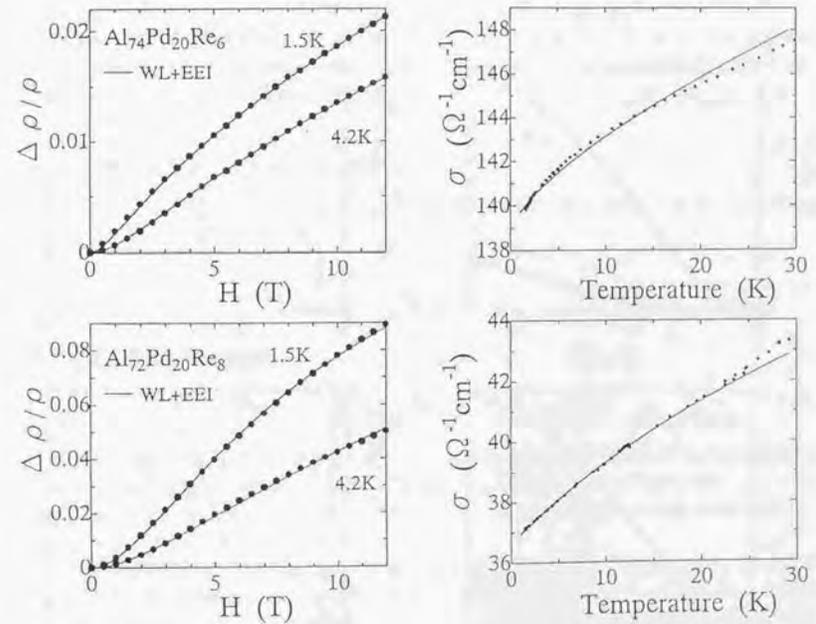


図 4.6: 干渉効果と電子間相互作用による磁気抵抗と電気伝導率の解析結果(続き)。黒丸が実測値、実線がフィッティングの結果を表す。図は抵抗率の低い試料の結果から抵抗率が高くなる順に並べてある。

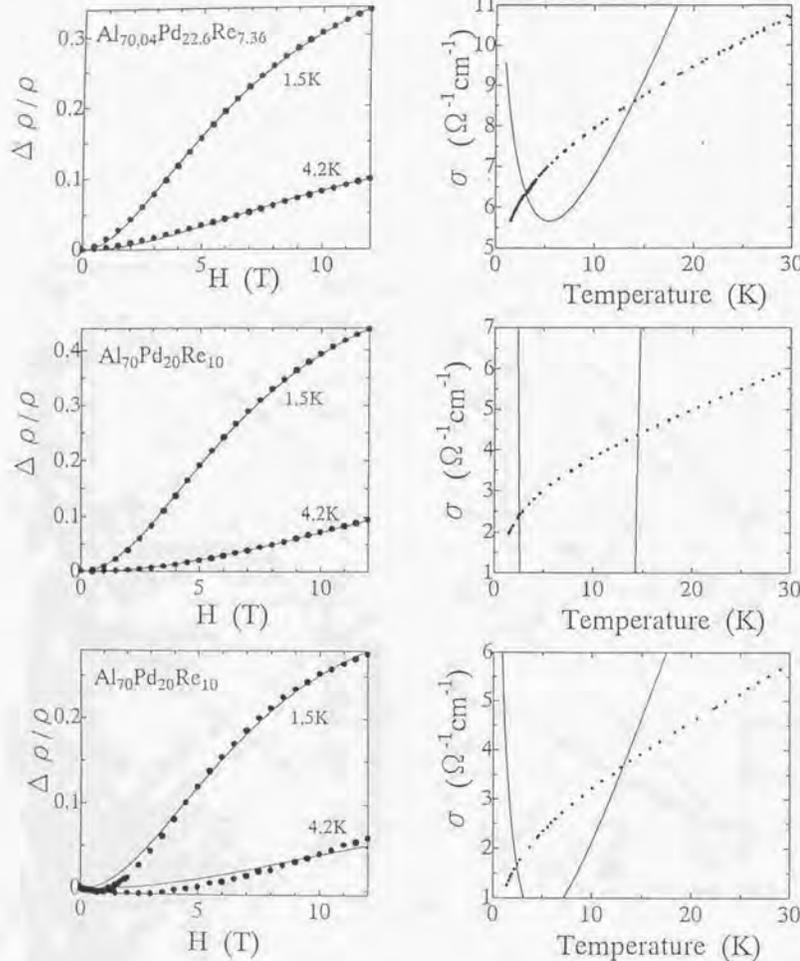


図 4.7: 干渉効果と電子間相互作用による磁気抵抗と電気伝導率の解析結果 (続き)。黒丸が実測値、実線がフィッティングの結果を表す。図は抵抗率の低い試料の結果から抵抗率が高くなる順に並べてある。

#### スピン・軌道散乱の強さを決める因子

ここでスピン・軌道散乱を決める因子について検討しておく。スピン・軌道散乱の散乱確率  $1/\tau_{SO}$  は Werthamer [81, 82] らによって計算されており、以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau_{SO}} = \frac{8\pi}{3\hbar} n_{SO} N(0) \langle M_{SO} \rangle^2 \quad (4.16)$$

ここで、 $n_{SO}$  はスピン・軌道散乱が働くポテンシャルの密度、 $\langle M_{SO} \rangle$  はスピン・軌道散乱の行列要素である。水素原子的な軌道であれば、 $\langle M_{SO} \rangle$  を評価することができ、その大きさは  $Z^4/n^3$  に比例する。従って散乱確率  $1/\tau_{SO}$  は  $Z^8/n^6$  に比例する。ここで、 $Z$  は原子番号、 $n$  は軌道の主量子数である。従って、重い原子ほどスピン・軌道散乱が強くなる事が分かる。実際、 $Mg$ 、 $Au$  のスピン・軌道散乱の散乱確率はそれぞれ、 $0.01\text{ps}^{-1}$ 、 $50\text{ps}^{-1}$  程度であり [83]、水素原子的な描像がスピン・軌道散乱の良い見取りを与える。

準結晶においても遷移金属として重い原子を含む、 $AlCuRu$  系、 $AlPdRe$  系はいずれも磁気抵抗は正であり、スピン・軌道散乱が強いことが分かる。ちなみに  $AlLiCu$  系準結晶は負の磁気抵抗効果を示し、スピン・軌道散乱は弱い [69]。

#### 4.2.3 電子間相互作用のみによる解析

前述した通り、弾性散乱に比べてスピン・軌道散乱が同程度に強くなると式 (4.7)、(4.10) が成り立たなくなる。実際  $l = L_{SO}$  のとき、式 (4.10)

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^3\hbar} \left[ \frac{1}{l} - \left( 3\sqrt{\frac{1}{L_{SO}^2} + \frac{1}{4L_l^2}} - \sqrt{\frac{1}{4L_l^2}} \right) \right] \quad (4.17)$$

において、温度を 0K とすると、

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^3\hbar} \left( \frac{1}{l} - \frac{3}{L_{SO}} \right) = \frac{2e^2}{\sqrt{3}\pi^3\hbar\sqrt{D}} \frac{1}{\sqrt{\tau_{SO}}} \quad (4.18)$$

となつて、拡散係数  $D$  が小さくなるにも関わらず  $\Delta\sigma$  は正に発散する傾向があることが分かる。このことは物理的に意味をなさない。スピン・軌道散乱が弾性散乱に比べて強い場合の正しい量子補正項は与えられていない。しかし後で見るように、高抵抗試料においては電子間相互作用による寄与の方が重要である。

ここでは電子間相互作用のみによって高抵抗試料の磁気抵抗と伝導率の解析を行う。電子間相互作用だけでその振舞いがどこまで説明し得るかに興味がある。式 (4.11)、(4.13) によって解析した結果を図 4.8 に示す。このときのフィッティングパラメータは、拡散係数  $D$ 、電子間の短距離の相互作用の強さを表す  $F$ 、 $\sigma_0$ 、及び有効 Bohr 磁子数  $g^*$  の 4 つである。表 4.3 には解析によって得られたパラメータの値を示す。電子間相互作用だけで、高抵抗試料の基本的な特徴が驚くほど良く再現されていることが分かる。フィッティングパラメータは全部で 4 つあるが、有効 Bohr 磁子数として金属の値  $g^* = 2$  を仮定して、フィットした結果を図 4.9 に示す。これを見ると電気伝導率の  $\sqrt{T}$  の温度依存性は勿論のこと、磁気抵抗に関してはその大きさを含めた振舞いが、基本的に 1 つのパラメータ  $F/\sqrt{D}$  (式 (4.11) 参照のこと) で良く再現されていることが分かる。このように、低抵抗試料と高抵抗試料に見られた磁気抵抗の磁場依存性の違いが、まさに弱局在と電子間相互作用のその違いに起因していることが分かった。図 4.10 からこのことは確認される。図 4.10 には弱局在と電子間相互作用からの磁気抵抗への量子補正を、それぞれ代表的な値を

表 4.3: 電子間相互作用理論のみによる解析によって得られたパラメータ値

	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	$F$	$\sigma_0(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$g^*$
$\text{Al}_{70.04}\text{Pd}_{22.6}\text{Re}_{7.36}$	0.51	0.46	4.3	1.7
$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$	1.5	0.39	0.90	1.5
$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$	3.3	0.23	0.085	1.7

表 4.4: 電子間相互作用理論のみによる解析によって得られたパラメータ値 ( $g^* = 2$  とした場合)

	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	$F$	$\sigma_0(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
$\text{Al}_{70.04}\text{Pd}_{22.6}\text{Re}_{7.36}$	0.94	0.52	4.3
$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$	2.8	0.39	0.90
$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$	4.3	0.21	0.078

入れて描かせたものである。これを見ると、AlPdRe系の低抵抗試料と高抵抗試料に見られた磁気抵抗の振舞いの基本的な相違が、弱局在効果と電子間相互作用効果の違いに基づいていることが理解できる。

実測された磁気抵抗にはスピンのゼーマン分裂に起因した電子間相互作用以外の寄与も見られる。当然スピン・軌道散乱の効果があることも十分考えられる。さらに最も抵抗率の高い試料では低磁場で磁気抵抗が一旦負に転ずるといった現象が見られている。この成分は非常に小さいが、この寄与は電子間相互作用やスピン・軌道散乱があるときの弱局在効果では説明できず、全く別の機構と考えられる。表 4.3, 4.4 のパラメータ値に関しては、抵抗の高い試料ほど拡散係数が大きくなり、また電子間ポテンシャルが小さくなるという矛盾した結果が得られた。この原因として2通り考えられる。1つはフィッティングが完全ではないために正確な値を与えないこと、もう1つは次節で述べるような強局在の効果である。金属-絶縁体転移点に差し掛かっていることを考えると強局在の効果と取る方が自然であるように思われる。いずれにしても、バンド伝導の枠組みで高抵抗準結晶の低温における磁気抵抗と伝導率を統一的に理解しようとするならば、電子間相互作用の効果として最も良く記述されることを述べておく。

#### 金属-絶縁体転移点近傍における伝導率

McMillan はスケーリング仮説を相互作用のある場合にも敷衍して、金属-絶縁体転移点近傍における伝導率の温度依存性が次の形で与えられることを予想している [84]。

$$\sigma(T) = \sigma(0) \left[ 1 + C \sqrt{\frac{T}{\Delta}} \right] \quad (4.19)$$

ここで  $\Delta$  はスケーリング自体では定めることができず、絶縁体転移点に近づくにつれ減少し、転移点で消失するようなある特徴的なエネルギーである。当然のことながら、 $\sigma(0)$  も転移点でゼロになる。この式は摂動計算によって得られた電子間相互作用の式 (1.56) を転移点まで自然に連結する。これより高抵抗試料において観測された  $\sqrt{T}$  を絶縁体転移点まで広げて解釈することが可

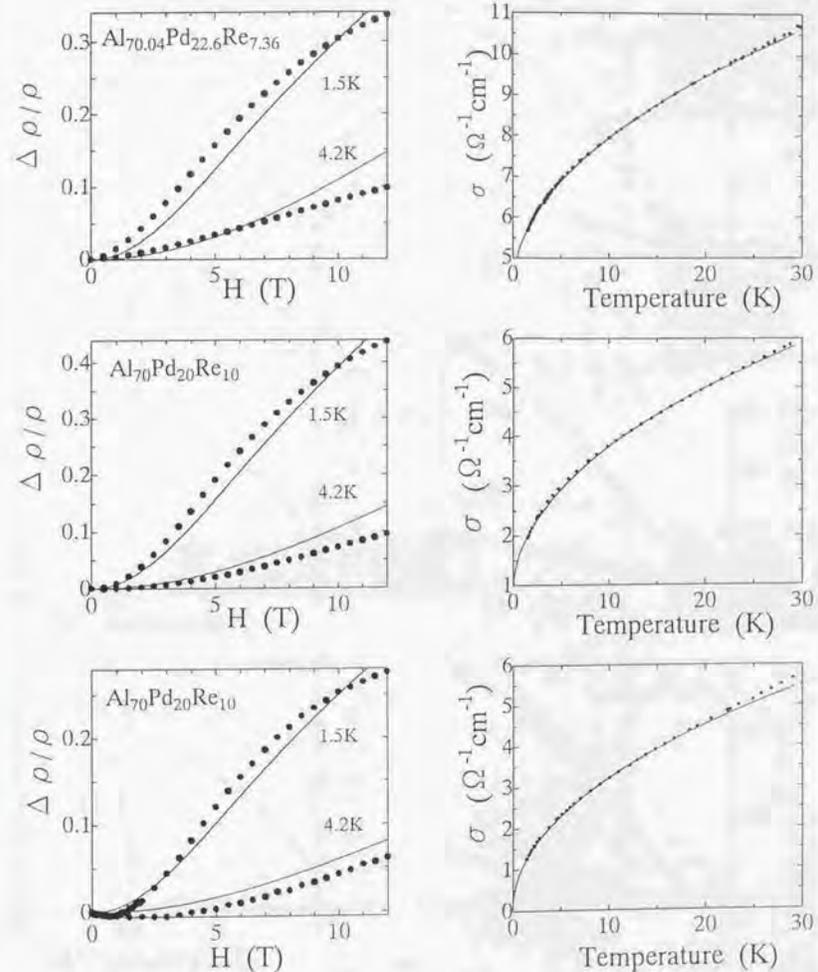


図 4.8: 電子間相互作用のみを考慮した解析の結果

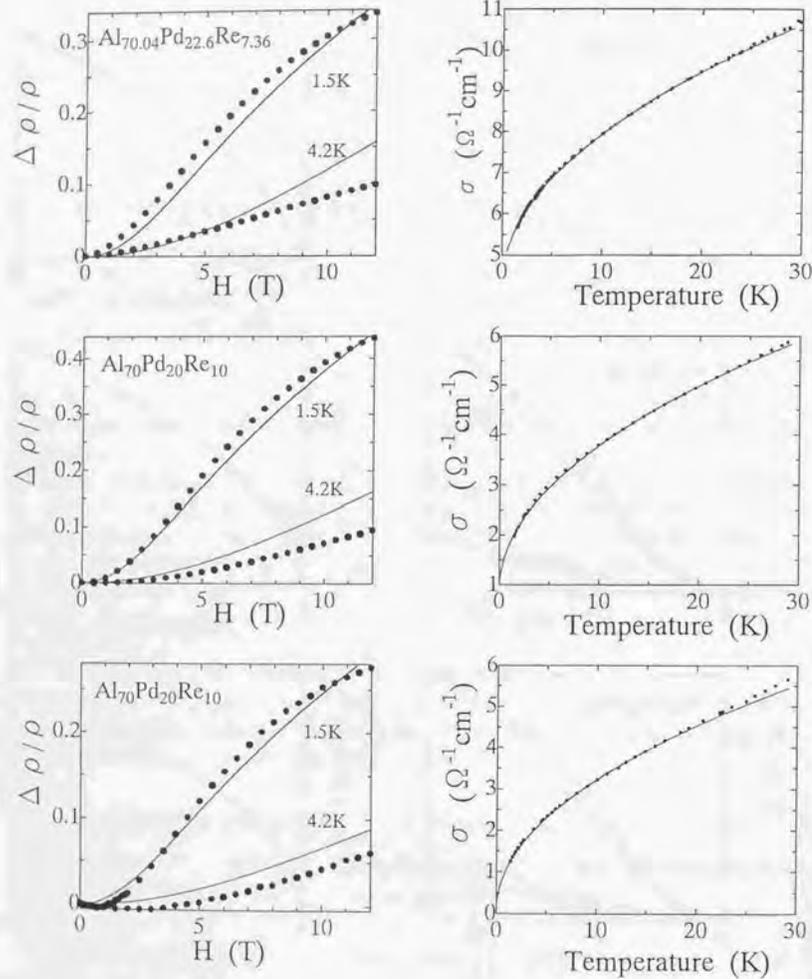


図 4.9: 電子間相互作用のみを考慮した解析の結果 ( $g^* = 2$ とした場合)

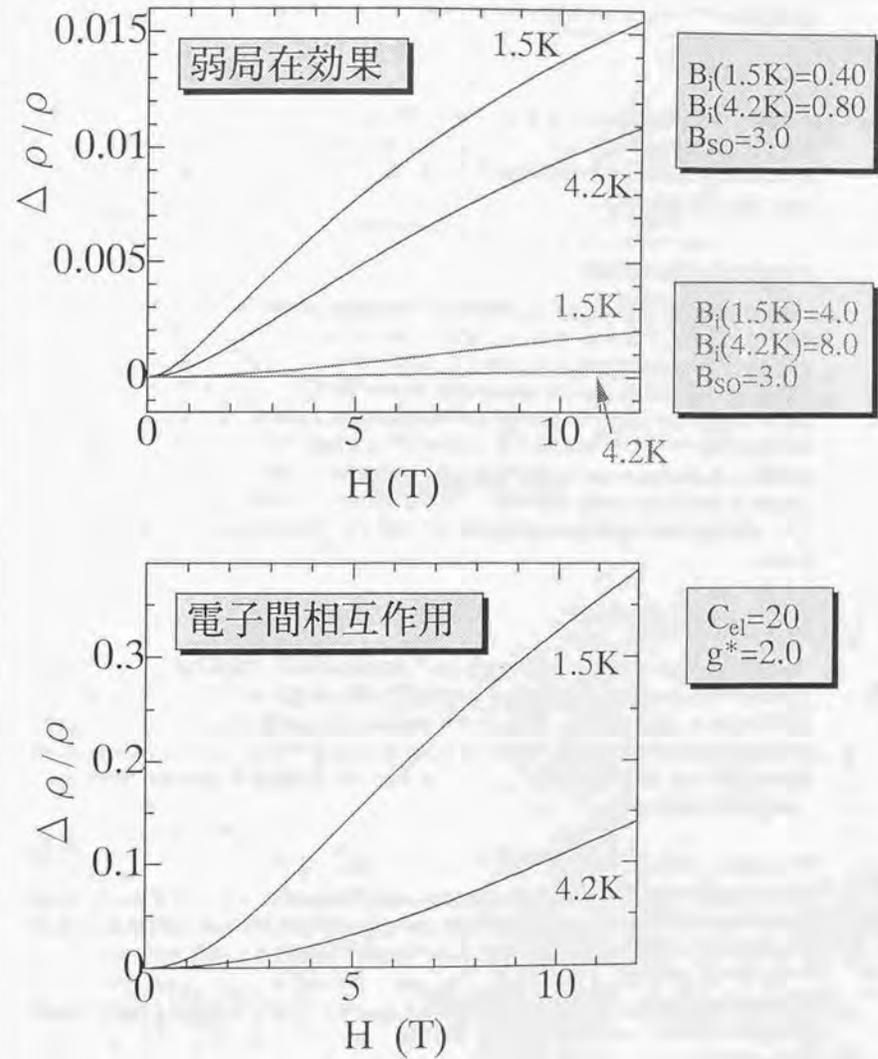


図 4.10: 弱局在効果と電子間相互作用からの磁気抵抗への量子補正。弱局在効果の方が磁場に対する磁気抵抗の立ち上がり大きいことが分かる。

能になるわけである。このとき転移点に近づくにつれ、数係数を除き

$$\frac{\frac{1}{3} - 2F}{\sqrt{D}} \rightarrow \frac{\sigma(0)}{\sqrt{\Delta}} \quad (4.20)$$

と伝導率の温度係数が変化し、式(1.56)における電子間ポテンシャル  $F$  や拡散係数  $D$  と伝導率の直接的な対応は失われることが分かる。このことより、表 4.3、4.4 で見られた抵抗率と拡散係数の大小関係の逆転は系が金属絶縁体転移点に差し掛かっていることによるものと解することが自然であるように思われる。

#### 高抵抗準結晶の電気伝導機構

以上の解析から、低温における高抵抗準結晶の支配的な因子は電子間相互作用であることが結論される。このことは基本的にはフェルミ準位に  $\sqrt{E}$  的な correlation gap が生ずることに対応し、その結果伝導率の温度依存性が  $\sqrt{T}$  となるという描像である。ここで言う correlation gap あるいは Coulomb gap は所謂、Mott-Hubbard 転移における Coulomb gap とは区別され、不規則性に由来した相関効果である。バンド伝導による高温側の解析から高抵抗の支配的要因として通常の単体金属に比べてキャリア数は3桁から4桁少ないことを指摘したが、低温ではさらに電子間相互作用による correlation gap の効果が重畳されて抵抗率が著しく増大すると言える。このように AlPdRe 系準結晶の以上に高い抵抗率は、1電子近似でのキャリア数が4桁近く少ないことに加えて、拡散係数  $D$  が小さいために多体効果により相関ギャップが生ずることによっていると考えられる。

#### 4.2.4 磁化率の解析

バンド間遷移によってキャリア数が増大することの起源の1つは、状態密度がスパイク状になっているという Fujiwara の近似結晶における計算結果に求められる。スパイク状のバンドとバンドの間隔は  $0.01 \sim 0.02 \text{ eV}$  であり、温度にすると  $100 \text{ K} \sim 200 \text{ K}$  に対応する。一方フェルミ準位における状態密度の落込みはスピン常磁性にも影響を及ぼすはずである。ここでは AlPdRe 系の磁化率の温度依存性(図 3.22)を解析し、フェルミ準位における状態密度の落込みを検討する。

一般に磁化率は式(3.12)

$$\chi = \chi_{CW}(T) + \chi_P(T) - \chi_L(T) - \chi_{core} \quad (4.21)$$

のような幾つかの項からなる。Landau の反磁性の温度変化は一般に小さいので無視して、Pauli のスピン常磁性で磁化率の温度依存性を解析する。フェルミ準位近傍における状態密度  $N(E)$  が与えられたとき、Pauli のスピン常磁性は  $T^2$  次までで次の式で評価することができる。

$$\chi_P(T) = 2\mu_B^2 N(E_F^0) - \frac{\pi^2}{3} \mu_B^2 \frac{1}{N(E_F^0)} \left( \frac{dN(E_F^0)}{dE} \right)^2 (k_B T)^2 + \frac{\pi^2}{3} \mu_B^2 \left( \frac{d^2 N(E_F^0)}{dE^2} \right) (k_B T)^2 \quad (4.22)$$

ここで  $E_F^0$  は、0Kにおけるフェルミエネルギーである。また式(4.22)で、第2項はフェルミ準位での状態密度の傾きに起因した負の寄与で、第3項がフェルミ準位近傍における状態密度の落込みに起因した正の寄与である。測定結果は、第2項の温度変化よりも第3項のそのが大きいのことを示しており、簡単のため、1次近似として第2項を無視して測定データの解析を行う。フェルミ準位が状態密度の極小点にあれば、第2項は完全にゼロとなる。

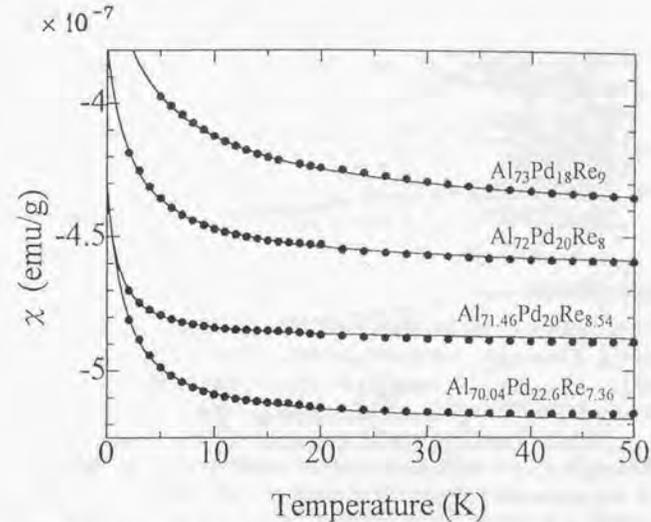


図 4.11: Curie-Weiss の式 ( $\chi_{CW}(T) = C/(T - \theta)$ ) による低温側のフィッティング

表 4.5: 図 4.11 から求めた Curie 定数  $C$  及び Weiss 温度  $\theta$  の値

	$C(\text{emu/g})$	$\theta(\text{K})$
$\text{Al}_{73}\text{Pd}_{18}\text{Re}_9$	$4.6 \times 10^{-7}$	-4.9
$\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Re}_8$	$1.9 \times 10^{-7}$	-2.3
$\text{Al}_{71.46}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.54}$	$0.57 \times 10^{-7}$	-1.0
$\text{Al}_{70.04}\text{Pd}_{22.6}\text{Re}_{7.36}$	$1.5 \times 10^{-7}$	-1.6

#### Curie-Weiss 成分の除去

低温においては Curie-Weiss 的な振舞い  $\chi_{CW}(T) = C/(T - \theta)$  が見られており、まずこの成分を差し引く。フィッティングの結果を図 4.11 に示す。求めた Curie 定数  $C$  および Weiss 温度  $\theta$  の値を表 4.5 に載せた。このような低温で反強磁性的な振舞いが見られる原因は明らかではないが、恐らく、原料に含まれる Fe など磁性元素の影響であると考えるのが自然であろう。例えば  $C$  の値として、 $\text{Al}_{70.04}\text{Pd}_{22.6}\text{Re}_{7.36}$  の試料の値  $C = 1.5 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$  をとると、有効 Bohr 磁子数  $p_{eff} = 2$  として、磁性不純物濃度としては  $N \sim 17 \text{ ppm}$  となる。原料の純度から、100ppm 程度の不純物が存在すると考えられる。従って低温における Curie-Weiss 的な振舞いは、この程度の微量の磁性不純物が原料中に含まれていると考えることによるものと考えられる。

表 4.6: 図 4.12 ( $\chi = A + BT^2$ ) の解析から求めた  $A$ 、 $B$  の値

	$A(\text{emu/g})$	$B(\text{emu/gK}^2)$	$\rho_{20\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$
$\text{Al}_{73}\text{Pd}_{18}\text{Re}_9$	$-4.44 \times 10^{-7}$	$1.37 \times 10^{-13}$	1.55
$\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Re}_8$	$-4.63 \times 10^{-7}$	$1.77 \times 10^{-13}$	2.37
$\text{Al}_{71.46}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{8.56}$	$-4.90 \times 10^{-7}$	$1.81 \times 10^{-13}$	2.72
$\text{Al}_{71.04}\text{Pd}_{22.6}\text{Re}_{7.36}$	$-5.20 \times 10^{-7}$	$3.55 \times 10^{-13}$	4.33

## 磁化率の温度依存性の解析

式(4.22)で第2項を落として磁化率を解析した結果が図4.12である。このときのパラメータは、 $\chi = A + BT^2$ で  $A$ 、 $B$  の2つあり、その値を表4.6に示す。 $A$  は0Kにおける各成分の和で与えられ  $A = 2\mu_B^2 N(E_F^0) - \chi_L - \chi_{\text{core}}$  であり、 $B$  は状態密度の落込みを反映する量で、 $B \propto d^2 N(E_F^0)/dE^2$  である。表には20Kと300Kにおける抵抗率の比  $\rho_{20\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$  も載せてある。抵抗率比が大きくなる(抵抗率が大きくなる)につれ、0Kにおける反磁性成分が大きくなっていく。このことは抵抗率比が高くなるにつれフェルミ準位における状態密度が減少するという描像で解釈される。反磁性成分の大きさは Landau の反磁性成分と閉殻の反磁性成分の和と考えられるが、閉殻による寄与はいずれの組成でもせいぜい  $\sim 2 \times 10^{-7} \text{emu/g}$  程度であるため、Landau の反磁性が大きく効いていると考えられるが、このような大きな軌道反磁性は自由電子的な描像からは説明できないことを指摘しておく。表で  $B$  の値を見ると分かるように、抵抗率比が大きくなるに従って  $B$  の値も大きく増加することが分かる。このことは抵抗率比が大きくなるにつれ、状態密度の落込みが大きくなり、また近傍におけるその立ち上がりが強くなるという描像で説明させる。このように磁化率の温度依存性を Pauli のスピン常磁性で解析することにより、高抵抗試料ほど、フェルミ準位における全状態密度が小さいこと、及びフェルミ準位における全状態密度の落込みが激しいことが強く示唆されたが、この状況を図示したのが図4.13である。参考までに幾つかの温度点におけるフェルミ分布関数の傾け  $-df(E)/dE$  を表示してある。この解析からはフェルミ準位における状態密度の大きさそのものは評価できないので、図では縦軸は状態密度の差  $N(E) - N(E_F^0)$  で表示してある。抵抗率が高い試料ほどフェルミ準位における状態密度の落込みが強くなっている。実際の室温までの磁化率の温度依存性に効くのは、大体フェルミ準位近傍  $\pm 0.05 \text{eV}$  以内のエネルギー領域であり、それ以外のエネルギー領域はこの図では意味をなさない。ただ図4.14に各エネルギーからのスピン常磁性の寄与を図示したが、室温付近まで磁化率が増加し続けるためには、少なくとも  $\pm 0.04 \text{eV}$  以上の擬ギャップを考慮するを得ない。この値は近似結晶における Fujiwara の計算結果から得られた  $0.01 \sim 0.02 \text{eV}$  間隔のスパイク状のギャップに比べて若干大きな値となっており、スパイク状のギャップから擬ギャップを見ていることによるものと考えられる。さらに定量的に議論するためには、電気物性で実際観測されている電子間相互作用による correlation gap の形成の効果も考慮に入れる必要があるが、スピン常磁性成分のみに限った本節の半定量的な議論には相応しくないと考える。

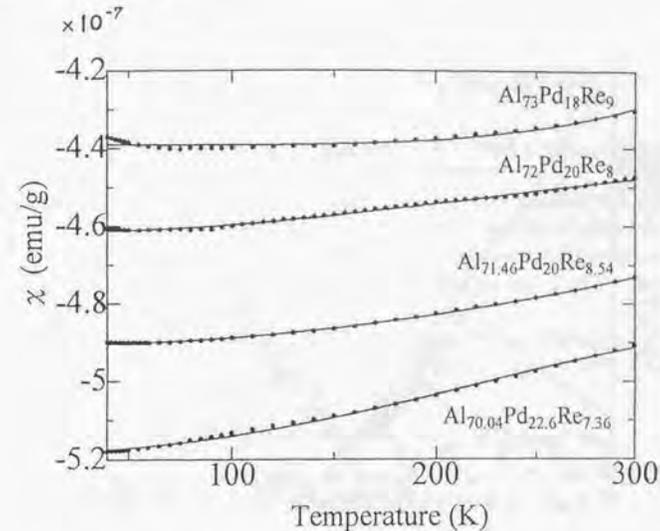
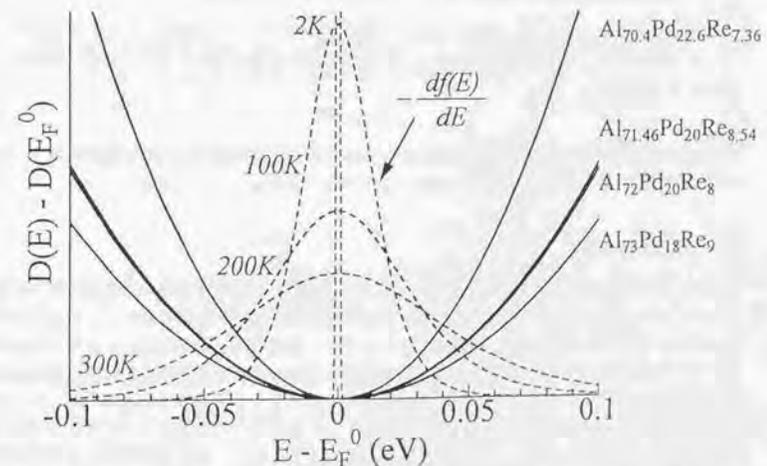


図 4.12: 式(4.22)による磁化率の高温側の温度依存性の解析結果

図 4.13: 解析によって見積もられたフェルミ準位ごく近傍の状態密度の立ち上がり。参考までに幾つかの温度におけるフェルミ分布関数の傾け  $-df(E)/dE$  も表示した。

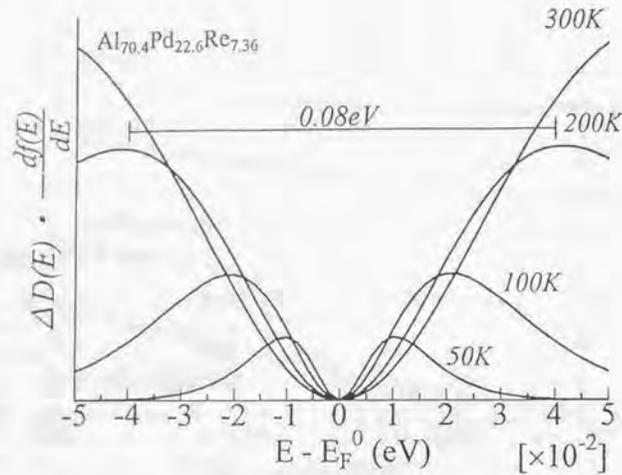


図 4.14: 各エネルギーの Pauli のスピン常磁性への寄与。磁化率が室温まで増加し続けるためには少なくとも  $\pm 0.04\text{eV}$  程度の擬ギャップを考えざるを得ないことが分かる。

#### 4.3 臨界状態におけるホッピング伝導による解析

序論で述べた通り、3次元準結晶における波動関数は広がっても局在してもいず臨界的であることが予想される。この臨界性を特徴づける簡単な波動関数の代表として、単純に距離のべきで減衰する波動関数

$$\psi \propto r^{-\nu} \quad (4.23)$$

が挙げられる。3次元準結晶の波動関数がこのようなべきで特徴づけられる臨界状態であるときの電気伝導を現象論的に考えてみる。

##### 0Kにおける電気伝導

0Kにおいては、波動関数の特異性が最も顕著に表れる。このときの電子の伝播は量子拡散のみであり、3次元準結晶では系の端から端まで量子拡散する確率が重要であり、この大きさが  $\sigma_0$  を決定する。現実には理想的な準結晶格子からのずれ、実際に原子があるために生ずる置換型の乱れなどの効果が加わり  $\sigma_0$  の解釈を難しくしている。このため現実の準結晶の特異な電気伝導を臨界状態の現われとして見るとき、 $\sigma_0 = 0$  とならない殆ど全ての現実の準結晶は、何らかの乱れがあるためによる、言わば準周期性の悪さに起因しているものと考えるか、それを構成する元素の種類に起因しているものいずれかであると考えざるを得ない。前者の考えは完全準結晶においては  $\sigma_0 = 0$  であること、及びアモルファス金属においては波動関数が局在し得ないことを前提としている [92, 53]。後者の考え、つまり特定元素間の強い結合の問題は第5章で議論する。ここで一言一言しておけば、結合が金属的から共有結合的になってくるとこのことは自明ではなくな

り、それは第5章の主題である。

##### 有限温度における電気伝導

有限温度のときは状況がかなり変わる。温度は主に2通りの働きをする。1つは非弾性散乱の効果であり、もう1つはフェルミ分布のぼけの効果である。

前者に関しては、アンダーソン局在の所で述べたように局在した波動関数であっても有限温度では電流を運ぶ。すなわち、非弾性散乱によって電子は局在した状態を跳び移りながら伝導するので、電子-電子散乱や電子-フォノン散乱などの個々の散乱過程も伝導率の温度依存性に効いてくると考えられる(抵抗率の負の温度係数)。また拡散過程である以上、低温においては電子間相互作用も重要になってくると考えられる。

後者に関してはアモルファス半導体やアモルファス金属の場合は通常無視されるが、準結晶においては、バンド計算において見られたスパイク状の状態密度の効果も当然考えられる。

##### コンダクタンスのサイズ依存性について

アンダーソン局在のスケール理論ではコンダクタンス  $g(L)$  のサイズ依存性が電気伝導率に対して本質的な役割を果たした。2次元弱局在領域ではコンダクタンス  $g(L)$  は

$$g(L) \sim \log L^{-b} \quad (4.24)$$

のように振る舞う。一方、2次元ペンローズ格子のコンダクタンスが Tsunetsugu らによって計算されており、幾つかのエネルギーでコンダクタンス  $g$  が次のようにべき的に振る舞うことが確認されている [31]。

$$g(L) \sim aL^{-b} \quad (4.25)$$

ここで  $b$  は平均して 0.03 程度であることが報告されている。3次元でも臨界状態を反映して上式のようにコンダクタンスがべきで表されるならば、電気伝導率は、

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{a}{L^c} \quad (4.26)$$

となることが予想される。但し  $c = b + 1$  において、また  $\sigma_0$  は  $L \rightarrow \infty$  のときの伝導率である。このときアンダーソン局在のときと同様に非弾性散乱の効果を取り入れると、

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{\Gamma}{D}\right)^{c/2} T^{c/2} \quad (4.27)$$

となり、伝導率の表式は弱局在領域における表式と非常に良く似た形となる。特に  $c \approx 1$  のときはアンダーソン局在のときの表式と区別が付かない。

##### 4.3.1 Mott の議論に基づいた局在臨界状態間のホッピング伝導

ここでは電子-フォノン非弾性散乱を考慮に入れて、局在の観点から、Mott の枠組み [50] で臨界状態における伝導を考えてみる。距離  $R$  だけ離れ、エネルギーが  $\Delta\varepsilon$  だけ違う2つの臨界状態の間を電子が飛び移る確率は波動関数が距離のべきで減衰することからべきで与えられるであろう。すなわち、ホッピングによる伝導率は

$$\sigma \propto R^{-2\alpha} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (4.28)$$

で与えられると考える。但しべきの指数を $\alpha$ とした。また  $\exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$  は $\Delta\varepsilon$ をもつフォノンの数を表す。 $R$ の広がりをもつ空間中には  $N(0)R^3$ 程度状態があるから、平均のエネルギー間隔は  $(N(0)R^3)^{-1}$ で評価できるであろう。式(4.28)の $\Delta\varepsilon$ としてこの値を入れると

$$\sigma \propto R^{-2\alpha} \exp\left(-\frac{1}{N(0)R^3 k_B T}\right) \quad (4.29)$$

となり、この $\sigma$ を最大にする  $R$ で代表させることにより、 $\sigma$ として以下の表式が得られる。

$$\sigma \propto \left(\frac{T}{T_0}\right)^{2\alpha/3} \quad (4.30)$$

但し、 $T_0 = (2\alpha N(0)k_B/3e)^{-1}$ である。0Kにおける量子拡散の寄与 $\sigma_0$ が小さければ、これに加えることができ、

$$\sigma = \sigma_0 + a \left(\frac{T}{T_0}\right)^{2\alpha/3} \quad (4.31)$$

となるであろう。ここで  $a$  は比例係数である。

#### 4.3.2 パーコレーションに基づく局在臨界状態間のホッピング伝導

ここでは臨界状態間のホッピング伝導をパーコレーションによって計算してみる。有限温度で系の端から端まで繋がったボンダの中で最も抵抗 (impedance:  $Z$ ) が高いボンダ (critical impedance:  $Z_C$ : 臨界抵抗) が重要であり、この抵抗で全抵抗を代表させると、電気伝導率は

$$\sigma \propto \frac{1}{Z_C} \quad (4.32)$$

で与えられる。

#### 平均ボンダ数の計算

電子が系の端から端まで跳び移れるかどうかの問題は、パーコレーションでは1サイト当りの平均ボンダ数  $n$  とパーコレーション数 (percolation number:  $\nu_C$ ) との大小関係で決まるものとす。すなわち

$$n = \nu_C \quad (4.33)$$

が満足されると、系の端から端まで電子は跳び移ることができる。平均ボンダ数は、 $Z_{ij} < Z_C$  を満足するボンダ  $ij$  の数として定義され、ここで  $Z_{ij}$  は以下の式で与えられる、サイト  $ij$  間のホッピング確率である。

$$Z_{ij}^{-1} \propto \beta r^{-2\alpha} \exp\left(-\frac{\beta}{2}(|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)\right) \quad (4.34)$$

但し  $\beta = 1/k_B T$  である。さて条件  $Z_{ij} < Z_C$  をもう少し見やすい形にしたい。そのようにするには式(4.34)に対応して、 $Z_C^{-1} \propto \beta \exp(-\beta\xi)$  とおけばよい。このとき  $Z_{ij} < Z_C$  の条件は以下のようになる。

$$r(E_i, E_j) < \exp\left[\frac{\beta}{2\alpha}\{\xi - (|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)\}\right] \quad (4.35)$$

$\xi$  が臨界抵抗  $Z_C$  を特徴づける量であることが分かる。また  $r(E_i, E_j)$  はボンダが繋がる最長の距離でサイト  $ij$  のエネルギーの間数である。従って、平均ボンダ数は、

$$n(E_i, \xi) = \int_{-\infty}^{\infty} dE_j N(E_j) r^3(E_i, E_j) \quad (4.36)$$

で評価され、 $E_i$  について平均をとると、簡単な計算の後に次の形になることが分かる。

$$n(\xi) = N(0) \left(\frac{4\alpha}{3\beta}\right) \exp\left(\frac{3\beta}{2\alpha}\xi\right) \quad (4.37)$$

#### 伝導率の表式

求めた  $n$  を式(4.33)に代入することにより、 $\xi$  が温度の関数として求まる。すなわち、

$$\xi = \frac{2\alpha}{3\beta} \log\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (4.38)$$

となる。ここで  $T_0 = (4\alpha N(0)k_B/3\nu_C)^{-1}$  である。従って電気伝導率は、 $Z_C^{-1} \propto \beta \exp(-\beta\xi)$  より、

$$\sigma \propto \frac{1}{k_B T} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{2\alpha/3} \quad (4.39)$$

となり、Mottの議論によって導いた式(4.30)と係数を除き基本的に一致している。いずれの場合にしても波動関数のべき的な局在に起因して、伝導率もべき的な弱い温度依存性となるところが重要である。

#### 4.3.3 実験との対応

図3.8に示した通り、AIPdRe系準結晶の高温側の伝導率の振舞いは温度  $T$  のべきで最も良く表すことができる。この伝導率に表れた特異な温度依存性を、バンド効果としてではなく、局在した臨界状態間のホッピングとして捉えることも可能である。ただこのような局在モデルだけでは、高温におけるHall係数の温度依存性が説明できないことを指摘しておく。なぜなら1.9.5(24ページ)で述べたように、アンダーソン局在の枠組みでは伝導率の温度依存性は移動度  $\mu$  の温度依存性から生じ、キャリア数  $n$  の温度依存性とは無関係であることが極めて一般的な見地から示されているからである。このような局在モデルの描像とバンド伝導に基づく描像は、伝導率の温度依存性がどちらもべきで一致していることが示唆しているように必ずしも矛盾するものではないことを指摘しておく。なぜなら双方とも、非弾性散乱による固有状態間の電子の遷移を問題としており、3次元不規則系の局在であれば、固有状態を特徴づける局在長 $\xi$ とシステムサイズ  $L$  の大小関係で、局在モデルが妥当か、バンドモデルが妥当かが分かれるのに対し、臨界状態においては通常の意味で局在長 $\xi$ が考えられず、だらだらと裾を引く固有状態であるために、明確に両者を区別することはできないからである。ただいずれの見方が適切かということは問題として残る。少なくとも今のところ、バンド的な見方で大方の特徴は説明できており、絶縁体転移点近傍の磁気抵抗に若干強い局在の兆候が見られることを指摘することと定める。

#### 4.4 まとめ

本章ではバンド伝導と局在伝導の2つの対極的な視点から準結晶の電気伝導機構の解析及び議論を行った。通常これら2つの電気伝導は局在長 $\xi$ とシステムサイズ  $L$  の兼ね合いで決まるのに

対し、準結晶においては局在長が定義できないために、両者の違いを明確に区別することは難しいと考えられる。

#### 4.4.1 バンド伝導からのアプローチ

Hall 係数の強い温度依存性や符号の反転、さらに抵抗率との相関はバンド効果により良く説明できることが明らかとなった。すなわち、2バンドモデルによる解析の結果、実効的な2種類のキャリアを考えることによって、Hall 係数の特異な温度依存性が再現された。解析によって得られたキャリア数は通常の単体金属に比べて3桁から4桁小さく、フェルミ準位における状態密度が小さいことが室温付近での高抵抗の支配的要因であることが分かった。

準結晶は負の温度係数をもつために、低温にすると金属結晶との抵抗率の差がさらに大きくなる。低温における量子干渉効果は、この抵抗率上昇は温度を下げると非弾性散乱が減少することによって局在効果が強まることに起因していることを示している。さらに高抵抗試料においては、多体効果が働き、相関ギャップが形成されることによりさらに抵抗率が上昇する。このような干渉効果や多体効果の強さを決める因子は拡散係数  $D$  ( $\equiv v_F^2 \tau / 3$ ) であり、準結晶ではキャリア数の減少や有効質量の増大によって  $D$  が減少することを通じて、このような量子効果が強く効いているものと考えられる。従って、低温における高抵抗率の起源は上述のフェルミ準位における状態密度  $N(0)$  が小さいことに重畳して、拡散係数  $D$  が小さいことによる量子干渉効果に起因している。高抵抗試料においては1電子的描像が破綻し、さらに多体効果が強く働く。AlPdRe 系準結晶における金属-絶縁体転移の起源は、0Kにおいてフェルミ準位に無限小の相関ギャップが開くことに直接的に起因していると考えられる。このギャップはMott-Hubbard型の相関ギャップとは異なり、格子の不規則性によって誘起された相関ギャップ (disorder-induced correlation gap) である。

低温における電子間相互作用における拡散係数と抵抗率の定量的な不一致に関して、スケーリングを基に導かれたMcMillanの式で議論を行った。特に金属-絶縁体転移点近傍にあることを考慮に入れると、伝導率が小さくなるにも関わらず拡散係数が大きくなるといった状況は、絶縁体転移点付近における強局在の効果として考えるのが自然であることを指摘した。

#### 4.4.2 局在伝導からのアプローチ

3次元準結晶においても波動関数が臨界状態であることを仮定して、Mottのホッピング伝導の枠組みで伝導機構を議論した。電子-フォノン散乱による準位間のホッピング伝導では、臨界状態のべき的な局在を反映して、伝導率の温度依存性もべきで増大することが分かり、高抵抗準結晶のべき的な温度依存性を説明することができることを示した。半古典的なパーコレーションの議論でも伝導率にこのようなべき的な温度依存性が生じ、係数を除いてMottによる導出を行った表式と一致することを確認した。しかしながら、伝導率のべき的な温度依存性とコンダクタンスのべき的なサイズ依存性には直接的な関係があることから、バンド伝導からのアプローチと局在伝導からのアプローチは本質的には同じものを別の観点から見ている可能性が高いと考えられ、このときに両者の差は表式におけるパラメータの違いとしてのみ表れることを指摘した。

## 第5章 構造と電子物性の関係

### 5.1 緒言

この章では準結晶の高抵抗率の起源を構造との関連から明らかにすることを目標としている。準結晶の状態密度における擬ギャップは、準結晶のもつ回転対称性の直接の反映であり、Hume-Rothery 則の成立は構造の安定性が電子系のエネルギーの利得によるものであることを強く示唆している。一方、準結晶及び近似結晶の抵抗率は構成元素の種類にも強く依存し、本研究で対象としたAlCuRu系やAlPdRe系のように、遷移金属を含んだ合金系において極めて高い抵抗率が得られている。準結晶の高抵抗率には遷移金属のd電子が関与しており、これらのd電子の共有結合性に付随して、遷移金属を含む準結晶に対してはある程度ボンド的描像も成り立つものと思われる。このような観点から立ち、フェルミ準位における非常に小さな状態密度の起源を構造との関連から明らかにすることを目標としている。

### 5.2 実験方法

作製した試料の組成はICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析により測定した。ICP発光分析は、王水に溶かした試料を5000~10000℃のアルゴンプラズマ内に導入することにより溶液をガス化し、このとき各イオンは励起されてそれぞれ独自の波長で発光するが、この発光スペクトルの強度を分光器で測定することにより試料中に含まれている成分元素を定量分析するものである。また構造の解析には、粉末X線回折法による精密測定を行った。試料はめのう乳鉢により粉砕し粉末状にして、標準試料である99.9% 300メッシュのSiを添加し良く混ぜ合わせた後、ガラス基板に両面テープで張り付け測定を行った。測定条件は、出力40kV、200mAで、D.S.-S.S.-R.S.を0.5 deg - 0.5 deg - 0.15 mm、走査速度0.1deg/minで行い、各ピークの積分強度、準格子定数を計算した。

### 5.3 電気抵抗率の組成依存性

図5.1にはAlPdRe系準結晶の抵抗率比 ( $r = \rho_{20K} / \rho_{300K}$ ) の組成依存性を示す。抵抗率比と抵抗率には良い相関があるが、抵抗率の値は試料の幾何学的形状に左右されるのに対し、抵抗率比の方は形状に依らず試料の固有の値であるからより測定精度が高い。また図中の矢印はICP組成と仕込み組成の一致を示しており、実際は矢印で示された方向と大きさに組成がシフトしていることを示している。AlPdRe系準結晶において抵抗率比は2つの方向で組成に依存する。1つは1原子当りの価電子数 ( $e/a$ ) が (分析組成で) 1.83付近に近づくほど抵抗率比は大きくなる。従って抵抗率も高くなる。もう1つはPdやReなどの遷移金属濃度に対する依存性で、遷移金属濃度が高くなると抵抗率比は大きくなる。但し、1相の単相領域の境界付近では、X線にかからない微量の第2相の影響により抵抗率比  $r$  が小さくなるという効果もある。前者のように平

均価電子数  $e/a$  で整理できることは、理論計算によって予測された状態密度のスパイク構造を考慮することによって、リジッドバンド的描像で説明することができる。AlPdRe 系準結晶において、例えば電子の有効質量を自由電子のその10倍程度であるとしたとき、 $e/a$  が0.1変化するとフェルミエネルギー  $E_F$  は30meV程度変化する。Fujiwara のバンド計算で言われているスパイク状のバンド間の幅は10~20meVであるから、このスパイク状のバンドを組成の変化によってフェルミ準位がシフトすることによって抵抗率が激しく変化すると考えられるわけである。抵抗率比の遷移金属濃度依存性はこのような単純な解釈を与えることはできない。次節以降ではこの点について議論する。

#### 5.4 規則化と電子物性の関係

現実の準結晶は準結晶格子に複数種の元素を配置して構成されており、緒言で述べた通り構成元素の種類によって抵抗率の値には大きな差が見られる。このことを端的に示しているのが図5.2である[85]。図を見ると分かるように、高抵抗率の準結晶が得られる AlCuFe 系や AlCuRu 系においては、近似結晶においても抵抗率は非常に高くなっている。特に AlCuFe 系の近似結晶の抵抗率は準結晶のそれと実質的に同じであり、数千  $\mu\Omega\text{cm}$  もの値を示す。またこの AlCuFe 系近似結晶においては抵抗率の温度係数も負であり、その温度依存性は準結晶と全く見分けがつかない[86]。従って準結晶の高抵抗率は構成元素の種類にも強く依存するということができる。このような構成元素による抵抗率の大きな違いは、フェイゾンなどのトポロジカルな構造の乱れよりはむしろケミカルな構造秩序あるいはd電子が関与した特定元素間の共有結合性によって理解するのが自然であると考えられる。さらに、同一の系においても遷移金属濃度や熱処理条件を変えることによって、このようなケミカルな規則性や結合性に変化をもたらすことができると期待される。従来の研究では、抵抗率に及ぼす準結晶の乱れとしては、専らフェイゾン歪みなどのトポロジカルな乱れの効果で議論されることが多かったが、実際にはこのような一般的な傾向に加えて、以下で述べるようにケミカルな効果として自然に解される現象も見られる。

図5.3には AlCuRu 系準結晶における、抵抗率と Hall 係数の熱処理温度依存性が示してある。図では750℃で熱処理した試料において700℃、800℃で熱処理した試料よりも抵抗率の大きさが飛躍的に上昇している。また温度依存性も顕著に強くなっている。一方、Hall 係数は他の熱処理条件に比べて符号が変化し、同様に強い温度依存性を示している。ここで抵抗率と Hall 係数の振舞いが連動して変化していることに注意されたい。抵抗率の温度変化が大きくなることに対応して Hall 係数の温度変化も共に大きくなっていることが見て取れる。このことは、抵抗率の顕著な温度変化はバンド間遷移によるキャリア数の温度変化によってもたらされるものであることを明瞭に示唆していると考えられ、前章までの議論を裏付けている。すなわち、750℃の熱処理試料においてはキャリア数が温度が上がるにつれ増加し、このため抵抗率が温度と共に急激に小さくなるという前章の描像に対応している。このように750℃熱処理の試料でのみフェルミ準位におけるスパイク効果効いており、残留抵抗も大きいことからフェルミ準位における状態密度も小さいと考えられる。図5.4にはこれらの試料の粉末X線回折パターンを示す。また表5.1には幾つかの回折強度の強いピークの半値幅を示した。測定精度は0.0060Å程度である。X線の半値幅は、予想される通り、熱処理温度が高くなるにつれ減少しており、800℃で熱処理した試料では装置の分解能以下になっている。しかしながらフェイゾン歪などの欠陥の量では、800℃と750℃熱処理試料における電気物性の違いは説明することはできない。一方、図5.4の粉末X線回折パターンで超格子ピーク(311111)の回折強度が750℃試料で顕著に強くなっていることに気付く。このことを数値的に確かめるため、超格子ピークの強度を(222200)ピークの強度で規格化

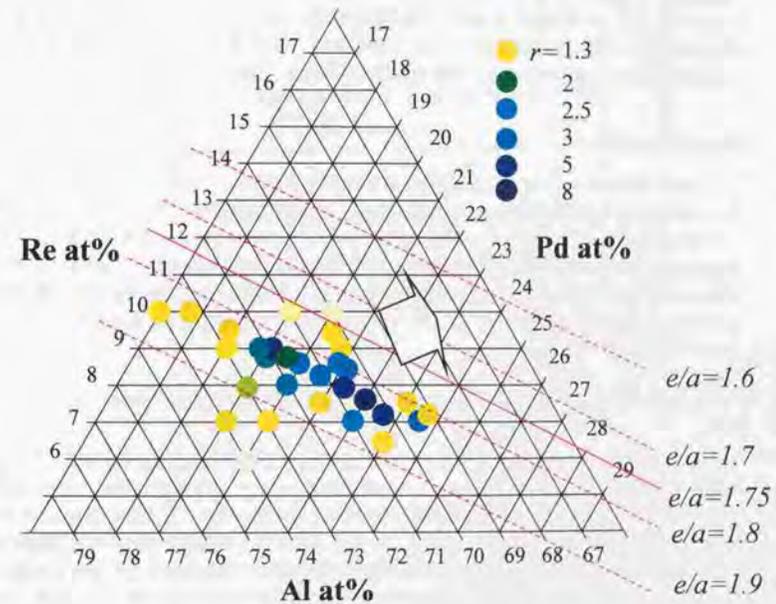


図 5.1: AlPdRe 系準結晶の抵抗率比  $r(\equiv \rho_{20K} / \rho_{300K})$  の組成依存性

表 5.1: 図 5.4 の X 線回折パターンの半値幅 ( $\text{\AA}^{-1}$ )

熱処理温度	700 °C	750 °C	800 °C
(222200)	0.0118	0.0077	0.0059
(442002)	0.0093	0.0077	0.0055
(664004)	0.0086	0.0081	0.0060

して表したのが、表 5.2 である。確かに 750 °C 試料では他の試料に比べて超格子ピークの強度が強くなっていることが分かる。つまり、750 °C 試料においてはケミカルな規則度が他の試料に比べて高くなっている。このケミカルな規則度の増加が抵抗率や Hall 係数の異常な変化と対応していると考えられるのである。ケミカルな規則性が向上したことに対応して、フェルミ準位付近の比較的スムーズであった状態密度がスパイク状になり、その結果フェルミ準位が深く狭いギャップの中に落ち込み、抵抗率及び Hall 係数の特異性を引き起こしている可能性があるわけである。

#### ギャップ形成機構

フェルミ準位がギャップに落ち込む機構としては主に 3 種類あり、1 つはフェルミ球とブリルアンゾーンの強い相互作用によるギャップ形成の効果、2 つめは準周期性によるスパイクネスの効果、3 つめは共有結合性によるギャップ形成の効果である。このうち 1 番目と 3 番目のギャップ形成機構の波数空間における関係について、1 つの興味深い提案が Haine らによってなされている [87]。彼らによると、半導体において、共有結合によって生じた結合軌道と反結合軌道の状態間のエネルギーギャップは、ポテンシャルについて 3 次の摂動までを考慮することにより与えられるというものである。すなわち、

$$V_{eff}(2k) = V(2k) + \sum_g \frac{\langle -k|V|k-g \rangle \langle k-g|V|k \rangle}{k^2 - (k-g)^2} + (\text{Higher Order Terms}) \quad (5.1)$$

で、このとき形成されるエネルギーギャップは  $\epsilon_k = 2V_{eff}$  である。但し、和を取るさいに、 $g = k$  は除外する。また簡単のため  $\hbar^2/2m = 1$  の単位系をとった。このうち第 1 項は、通常の意味で、フェルミ球とブリルアンゾーンの相互作用と言われている効果であり、この項には明らかに共有結合に特徴的な結合手の間の角を一定に保とうとする 3 原子以上が関与する相互作用の効果は取り入れられていない。これに対し、第 2 項には結合の指向性などの共有結合に特徴的な性質が取り込まれている。第 2 項の  $g'$  としては大きな寄与を与えるものだけを考えれば十分であり、そのような  $g'$  の組は非常に限られている。ダイヤモンド構造の Si の場合、 $V(111)$  が圧倒的に大きいから  $(k-g)$  として  $(0, 0, \pm 1)$  だけを取るだけでバンドギャップの実測値を再現することができる [87]。このような見方に立ったとき、ギャップの形成要因として 1 番目の効果は、基本的に (5.1) 式の第 1 項に基づき、3 番目の効果はその第 2 項に基づいており、バンドギャップはこれら 2 つの効果の和として与えられることが分かる。

図 5.5 には AlPdRe 系準結晶の超格子ピーク強度の組成依存性を示す。規則ピーク強度は遷移金属濃度が増えるに従い増加する傾向があることが分かる。 $e/a$  の役割はリジッドバンドの描像でフェルミ準位をシフトすることにあるのに対し、遷移金属濃度が増すことは、規則度を向上させることに対応し、あるいは、選択的に結合が形成されていることに対応していると考えられる。規

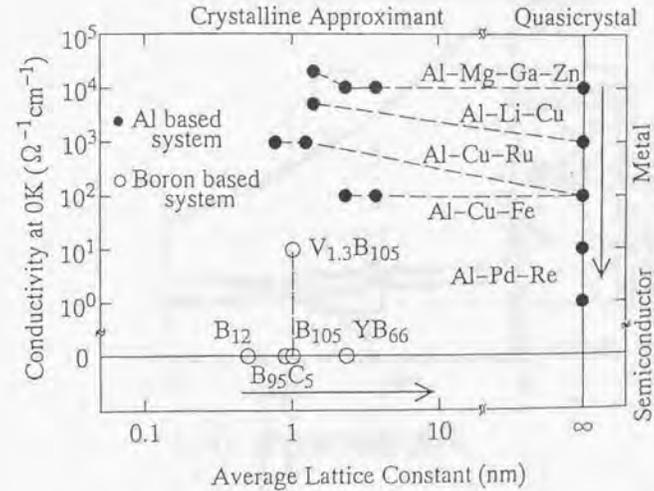


図 5.2: 様々な準結晶及び近似結晶の 0K における伝導率

表 5.2: 図 5.4 の X 線回折パターンの超格子ピークの強度。(222200) ピークの強度で規格化してある。

熱処理温度	700 °C	750 °C	800 °C
$I_{(311111)}/I_{(222200)}$	0.86	1.43	1.16

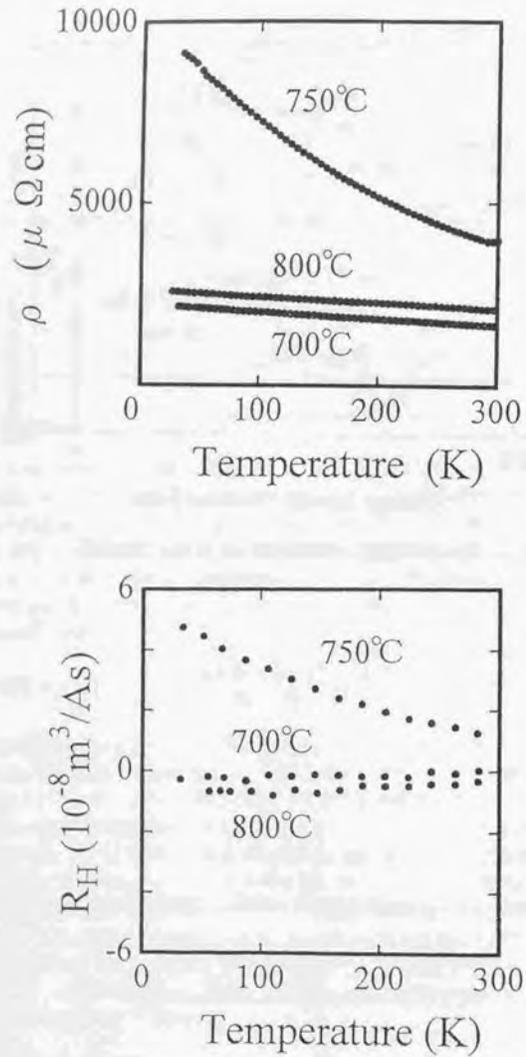


図 5.3: 熱処理温度による AlCuRu 系準結晶の電気抵抗率と Hall 係数の変化

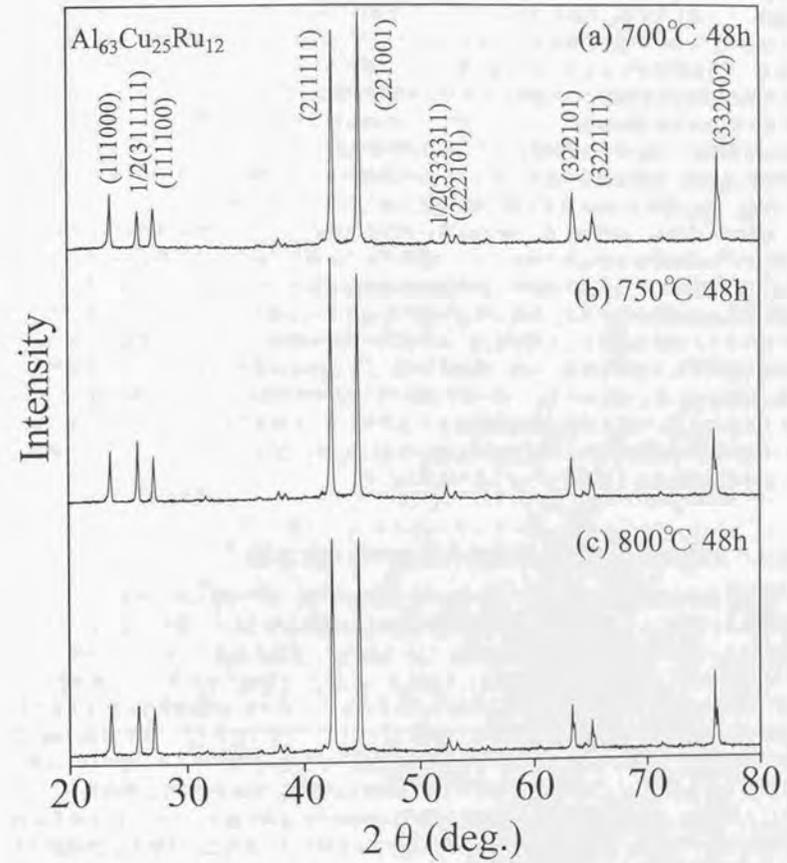


図 5.4: 図 5.3 に示した試料の粉末 X 線回折パターン

則度の増加と抵抗率比の増加は相関をもっており、高抵抗率は規則性の良い試料においてしか観測されない。このことは AlCuRu 系における結果とコンシステントである。

図 5.6 には AlPdRe 系準結晶の 5 回軸と 2 回軸のピーク強度の強度比の組成依存性を示す。遷移金属濃度が増加するにつれ 5 回軸ピークの相対的強度が大きくなっており、規則ピーク強度の振舞いと一致している。しかしながらこのことの物理的な意味は今のところあまり明確ではない。なぜなら、フェルミ波数に対応する ( $2k_F \sim K_p$  とする) のはむしろ 2 回軸の方であり、通常の意味で、ブリルアンゾーンとフェルミ球の強い相互作用には 2 回軸の方が強く効くと考えられるからである。従って 5 回軸ピーク強度の相対的強度の増加は、混成の効果と対応づけて考えるのが自然であるように思われる。このことに対して、Takeuchi らも AlPdRe 系において抵抗率の違いから 2 回軸ピークに対する 5 回軸ピークの相対的強度の違いが見られることを指摘している [90]。彼らによれば、X線光電子分光及び軟 X 線分光の測定から、5 回軸ピーク強度の大きい試料においては、Al3p 電子と Re5d 電子の間に強い結合が見られることを指摘している。

以上のことから、AlCuRu 系、AlPdRe 系いずれの場合においても、電気抵抗率には所謂、リジッドバンドにおけるフェルミ準位シフトの議論だけでは説明できない点が挙げられる。1 つは AlCuRu 系において見られた抵抗率の熱処理温度依存性であり、もう 1 つは AlPdRe 系における抵抗率比の組成依存性である。前者は元素配列の変化あるいは選択的な結合に伴う状態密度のスパイク効果の効果の助長として解釈され、元素配列の変化は超格子ピークの強度変化によって規則性の増大として確認された。一方、後者も同様にして遷移金属濃度の変化に伴う元素配列の変化に起因していると考えられる。このことも超格子ピークの強度変化によって同様に確認された。さらに後者においては 5 回軸の相対的強度も増加することが確認された。これらの結果はいずれも元素配列の規則化に伴う特定元素間の強い結合に基づいており、混成によってバンド効果がエンハンスされることを支持しているように思われる。

### 5.5 AlPdRe 系準結晶の準格子定数の組成依存性

一般に単純金属や貴金属、及びアモルファス金属においては、原子は最も密に詰まろうとし、充填率の良い構造をとる傾向にある。これは原子間の結合が金属結合であり、結合に方向性がないためである。現実の準結晶の充填率それ自体は分からないが、基本となるクラスターが充填率の 1 つの目安を与えると考えられる。表 5.3 には結晶から抜き出した各種クラスターの充填率を示す。表では正 20 面体クラスターをその中心に原子がある場合の 13 原子正 20 面体と中心に原子がない場合の 12 原子正 20 面体とに分けてある。1.6 節 (9 ページ) で述べたように、近似結晶における構造解析より、本研究で対象としている M1 型の準結晶では正 20 面体クラスターの中心には原子がないと考えられる。このためクラスターレベルで見れば非常に充填率の小さい構造をとっていることになる。一方、単純金属あるいは貴金属のみで構成される RT 型クラスターは 13 原子正 20 面体からなっており、充填率は高く最密充填に近いことが分かる。さらに、13 原子正 20 面体クラスターは金属結合によって安定に存在し得るが、12 原子正 20 面体は金属結合によっては安定に存在し得ないと考えられる。実際の固体を構成したときにこの大きな差がどのように表れるかが準結晶においては非常に重要となる。現実の準結晶における結合性の度合いは、Takeuchi らによって、光電子分光及び軟 X 線分光の実験から調べられており、準結晶のうちでも比較的に金属的な伝導を示す AlMgZn 系準結晶においては価電子帯に結合準位が見られず、自由電子近似が良く成立するのに対し [88]、一方特異的な伝導を示す M1 型の準結晶では Al と遷移金属の混成が起り結合準位が価電子帯に形成されることが報告されている [89, 90, 91]。特に AlPdRe 系においては、Al3p と Pd4d、Al3p と Re5d の混成が観測されており、高抵抗試料においては後者の混成が強く

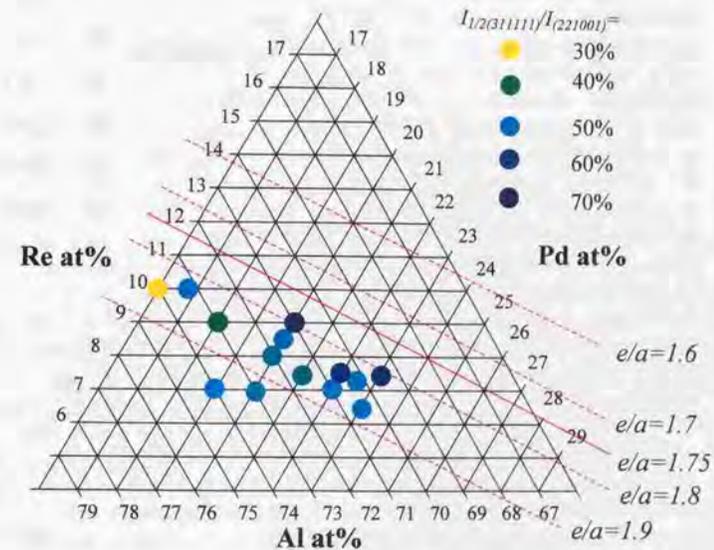


図 5.5: AlPdRe 系準結晶の超格子ピーク強度の組成依存性。超格子ピークは (221001) ピークの強度で規格化してある。

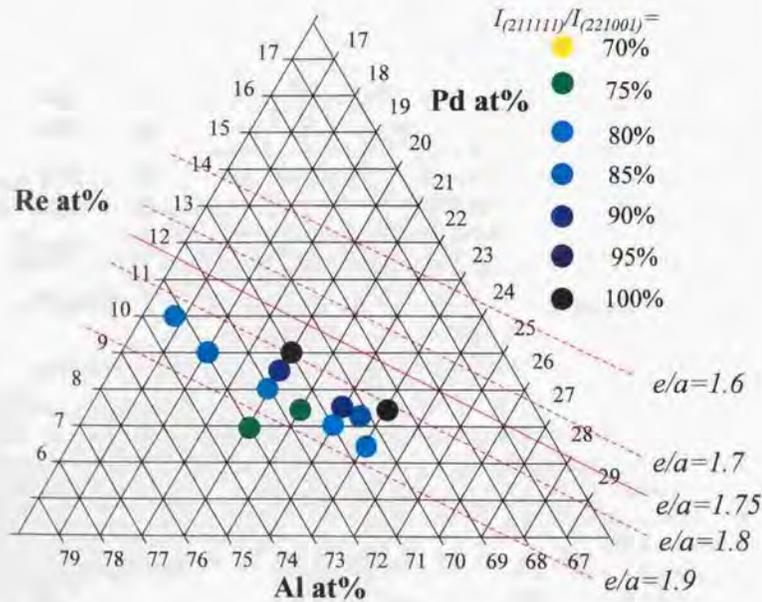


図 5.6: AlPdRe 系準結晶の 5 回軸と 2 回軸のピーク強度比の組成依存性

なっていることが指摘されている。従って MI 型の準結晶においては、Al と遷移金属の間の共有結合性がより強くなっている。前節までの議論で遷移金属濃度により結合の性質が変化することを指摘したのはこの理由からである。図 5.7 には AlPdRe 系準結晶の準格子定数  $a_0$  の組成依存性を示す。準格子定数は準結晶の骨格構造となっている 3 次元ペンドロゼ格子の 1 辺の長さに対応しており、通常の結晶の格子定数に相当するものである。結合が金属的で、従って結合に方向性が無いなら、剛体球モデルで良く記述され平均原子間距離  $\langle r \rangle$  が減少すると準格子定数もそれに応じて減少するはずである ( $a_0 \propto \langle r \rangle$ )。ここで Al, Pd, Re の原子半径 (Å) (Goldschmidt 半径) はそれぞれ、1.43, 1.37, 1.37 である。しかしながら結果はそのようにはなっておらず、Al を原子半径の小さな遷移金属で置換すると、逆に準格子定数が大きくなっており、剛体球からのずれは大きくなっていることが分かる。また図中には抵抗率比  $r (\equiv \rho_{20K} / \rho_{300K})$  の遷移金属濃度依存性も示してある。図で (a) は主に Pd 濃度依存性を、(b) は Re 濃度依存性を示している。いずれの場合も準格子定数の増加と抵抗率比 (抵抗率) の増加が良い対応を見せていることが分かる。遷移金属高濃度側で抵抗率比が落ち込んでいるのは、いずれも単相領域の端に位置しており、微量の第 2 相の影響によると思われる。抵抗率はこのように第 2 相に敏感であるが、準格子定数は鈍感であるため単相領域の端まで単調に増加し続ける。このことから、遷移金属濃度が増加するに従い Al と遷移金属間の混成が強くなり、結合に方向性、すなわち共有結合性を帯びてくることが示唆される。またそれに伴い抵抗率比も増大することが分かる。図 5.8 には、準格子定数  $a_0$  を平均原子間距離  $\langle r \rangle$  で除した  $a_0 / \langle r \rangle$  の組成依存性を示す。剛体球的な描像が成り立つならば、平均原子間距離  $\langle r \rangle$  の減少に伴って準格子定数  $a_0$  も減少するはずである ( $a_0 \propto \langle r \rangle$ ) から、 $a_0 / \langle r \rangle$  という量は剛体球充填からのずれを表す量である。これまで述べてきたように、遷移金属濃度が増すにつれ剛体球からのずれが大きくなる状況が確認される。以上のことから、遷移金属濃度を増加させると、Al との混成が強くなり始めるために、結合の指向性すなわち共有結合性が増大し、その効果が準格子定数の増加として現れるものと考えられる。またこのとき、伝導電子が混成を起こすことによりエネルギー的に安定化しギャップ形成機構が働くものと考えられる。

Fujimori は Al と B (ボロン) の 12 原子正 20 面体と 13 原子正 20 面体において、分子軌道法により付加原子の安定位置を計算している [92]。彼の計算結果によると、図 5.9 に示す 3 つの位置、vertex, edge center, face center のうちで、13 原子正 20 面体においては、face center が最安定で、従って原子は密に詰まるようとするのに対し、12 原子正 20 面体においては、付加元素の種類によって、vertex か edge center のいずれかが最安定で face center は最安定になり得ない。このことは 12 原子正 20 面体は半導体である B と同様に共有結合的なネットワークを作る傾向があることを示唆している。MI 型準結晶において 12 原子正 20 面体を構成しているのは主に Al であると考えられるから、クラスター描像で考えるとこの Al の 12 原子正 20 面体の共有結合の手を Pd や Re などの遷移金属が終端することにより強い共有結合性が生じているものと考えられる。特に Takeuchi らが報告しているように、Al と Re の結合が重要な役割を占めているものと考えられる。遷移金属濃度を増加させたときに見られた、X 線回折パターンの規則ピーク強度の増加は、このように Al と遷移金属間の結合が規則的になることによって長距離の秩序が出来てきたことによるものと考えられる。さらに熱処理温度による規則ピーク強度の変化もこのような選択的な結合を規則化として見ていることに対応するものと考えられる。伝導に寄与する Al の sp 電子が遷移金属と混成を起こし共有結合を作ることが電気物性に及ぼす影響は何であろうか。主に 2 つあると考えられる。1 つは全く通常の半導体とのアナロジーで、共有結合により構造が安定化されるならば、フェルミ準位にギャップが生じることが考えられる。2 つめとしては当然  $e-k$  分散がレバニラ的になり、有効質量の増加することが挙げられる。特に状態密度のスパイキネスの効果の観点からは 1 番目が重要である。従って、MI 型の準結晶が Al と遷移金属間の

表 5.3: 各種クラスターの充填率

面心立方	0.744
六方最密	0.744
13原子正20面体	0.726
体心立方	0.680
12原子正20面体	0.604
単純立方	0.524
ダイヤモンド	0.340

共有結合で構造が安定化されるならばフェルミ準位にギャップが生ずることが予想される。

## 5.6 構造と電気伝導の関係

### 2つのギャップ形成機構

以上の考察から現実の準結晶には2つのギャップ形成機構が重要であると考えられる。1つは、通常の擬ギャップ効果で、準結晶のブリルアンゾーンとフェルミ球との強い相互作用に由来し、これは自由電子的な描像である。もう1つのギャップ形成機構は、混成の割合が強くなり結合が共有結合に転換し安定化されることによって生じるギャップであり、所謂混成ギャップである。後者はバンド的な見方よりはむしろ、これまで述べてきたようなボンド的な見方でより良く理解されるものである。現実の結晶で状態密度にギャップが開く機構としては後者の方が一般的であり、ヒュームロザリー安定化機構だけで実際のギャップが開いているという確たる報告はない。これら2つのギャップ形成機構は、(5.1)式に示したように加法的に働くものと考えられる。一般に言われている擬ギャップ効果だけでは3桁から4桁少ないキャリア数を説明することができず、フェルミ準位近傍におけるさらに鋭いギャップを説明する必要がある。従ってこのようなフェルミ準位におけるスパイク効果の効果は、伝導電子が遷移金属と混成を起こすことによって結合に加わることによりエネルギー的に押し下げられ(結合エネルギーの利得)、さらに深いギャップが開くという効果が重畳したものと考えられる。またこのとき低温における電子局在効果はさらにエンハンスされることになる。

## 5.7 まとめ

近似結晶の示す高抵抗率は、準結晶構造であることが必ずしも高抵抗率の原因ではなく、むしろ抵抗率の大きさは構成元素の種類の方に強く依存していると思われる伏しがある。本章では抵抗率が遷移金属濃度や規則ピーク強度と相関をもっていることに着目し、準結晶における異常な高抵抗率を構造との関連から議論した。以下に、構造と電子物性の関係について本章をまとめる。

1. AIPdRe系の抵抗率比の組成依存性から、抵抗率比は $e/a$ (1原子あたりの価電子数)に強く依存すること、またこの効果はリジッドバンドにおいてフェルミ準位がシフトする描像と対応が付くことが分かった。
2. 電気抵抗率の熱処理温度依存性や組成依存性は、リジッドバンドにおけるフェルミ準位のシ

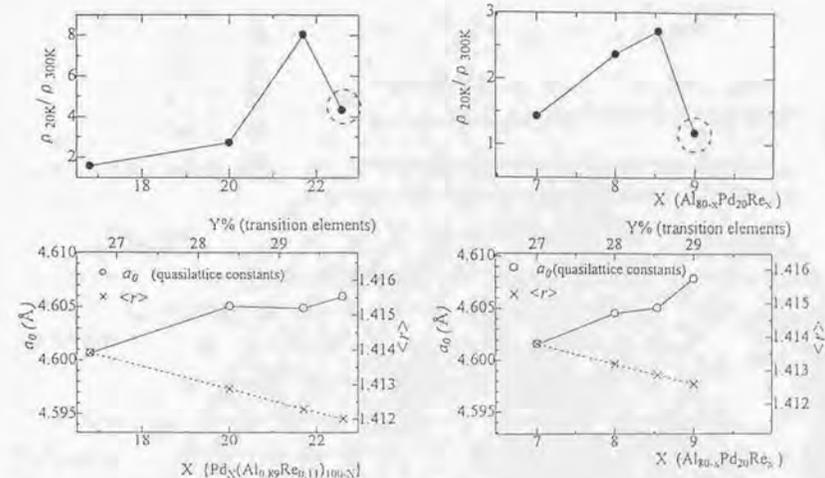


図 5.7: 単格子定数と抵抗率比 $\rho_{20K}/\rho_{300K}$ の関係。(a),(b)いずれの場合においても抵抗率比が遷移金属高濃度側で落ち込んでいるが、これは単相領域境界の組成であり第2相の影響によるものと考えられる。

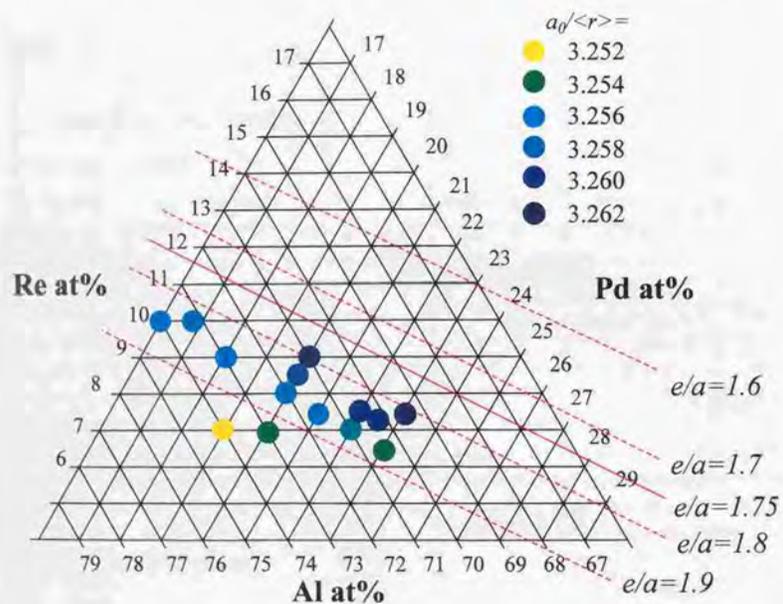


図 5.8: AlPdRe 系準結晶の準格子定数の組成依存性。準格子定数は平均原子間距離で規格化してある。

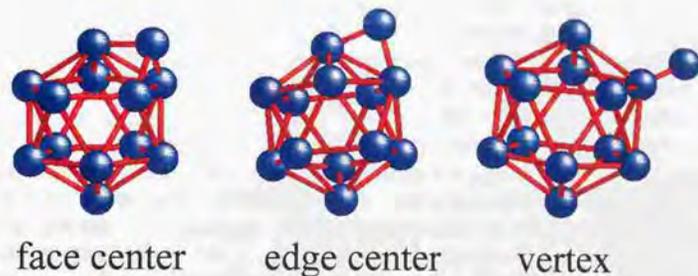


図 5.9: Al または B の正 20 面体クラスターに付加原子が付くときの位置

フトだけでは説明できず、元素配列の規則化が強く効いているという示唆を得た。このことは  $e/a$  を固定して遷移金属濃度だけを変えることにより抵抗率が変化することによって確認された。

3. 遷移金属濃度を増大させると平均原子間距離が小さくなるにも関わらず、準格子定数が逆に大きくなる。このことは Al と遷移金属との間に混成が生じ結合に指向性あるいは共有結合性が生じることによって、剛体球からのずれが大きくなることとして理解された。
4. Al と遷移金属間の共有結合がフェルミ準位においてギャップ形成機構として働き、状態密度におけるスパイクネスの効果を助長して低温における異常な高抵抗率と強い局在効果を生じさせているものと考えられる。

## 第6章 総括

本研究においては、並進対称性をもたないが並進秩序を有する新しい固相である準結晶の物理的性質を実験的に調べた。物理的性質を考える上での3次元準結晶の重要な特徴は、自己相似性と正20面体対称性である。さらに現実の準結晶は単純金属、遷移金属にわたり複数種の元素で構成されており、構成元素によって非常に異なった様相を示す。このような構造上の特徴が準結晶の物理的性質、特に電気的性質にどのように反映されるかを実験的に調べるのが、本論文の目的である。

本研究で得られた結論を以下順に述べていく。

### 6.1 高抵抗準結晶の電気物性の特徴

これまでに見聞されている準結晶のうちで最も高い抵抗率と構造の規則性の優れた  $\text{AlCuRu}$  系と  $\text{AlPdRe}$  系において電気物性を測定し、以下に述べるような結果が得られた。

1.  $\text{AlPdRe}$  系において、1.5K 以上から 0K に外挿した電気伝導率がほぼゼロになるという意味において、金属-絶縁体転移が観測された。準結晶の金属-絶縁体転移は組成の変化によって引き起こされる。
2. 高抵抗準結晶の電気伝導率の温度依存性は、基本的に構造不規則系の理論で良く記述できる。すなわち、準結晶の電気伝導は高抵抗アモルファス合金や金属領域のアモルファス半導体の電気物性に良く類似している。
3. 準結晶で見られた Hall 係数の顕著な温度依存性は、不規則系の理論からは説明できない。従って Hall 係数の特異な振舞いは、構造の不規則性に由来するものではなく、バンド効果に起因している。
4. 準結晶の磁気抵抗効果は、伝導電子のサイクロトロン運動に起因した Boltzmann の現象論では全く説明できない位大きい。準結晶の磁気抵抗効果は、Boltzmann 方程式では全く無視されている。量子波の干渉効果に由来している。
5.  $\text{AlPdRe}$  系準結晶の磁化率は、大きな反磁性を示す。すなわち反磁性成分は閉殻の反磁性から予想されるものよりはるかに大きい。またこのような反磁性は Pauli の常磁性が強く効く金属にしては異常であり、フェルミ準位における状態密度が小さいことと符号する。また温度依存性も非常に顕著であり、フェルミ準位において状態密度が落込んでいることと符号する。

### 6.2 高抵抗準結晶の電気伝導機構と高抵抗率の原因

バンド伝導による準結晶の電気物性の解析から以下のことが結論される。

1. 多数の電子とホールを1種類の電子とホールに繰り込んだ2バンドモデルによる解析より以下のことが分かった。準結晶の高抵抗率の要因の1つは自由に動けるキャリアの数が通常の金

属に比べて3桁から4桁小さいことによる。一方移動度は室温付近で比較すると約1桁から2桁小さい。このことは電子比熱係数から求めたフェルミ準位における状態密度の落込みが自由電子近似値と比べて高々1桁しか違わないこと、従って従来の解釈では、数桁にわたって高い準結晶の高抵抗率の残りの要因を電子の局在効果に押し込めてきたことと対照的である。

2. Hall 係数に温度依存性が見られない準結晶試料は、バンド的な描像と矛盾せず、キャリア間の補償を考慮することによって説明される。むしろ、極めて等方的な正20面体対称性に起因して、無数の電子・ホールポケットが存在すると考えられる準結晶においてはこのことは理解しやすい。
3. 電子波の干渉効果と電子間相互作用に基づく、低温における磁気抵抗と電気伝導率の解析により以下のことが明らかとなった。移動度の小さい系にしては異常に大きな磁気抵抗効果は、低抵抗試料においてはスピン・軌道散乱が強いときの電子波の干渉効果によって良く説明され、高抵抗試料においては電子間相互作用によって良く説明されることが明らかになった。特に、低抵抗試料と高抵抗試料において見られた磁気抵抗の温度依存性と磁場依存性の明らか違いがこの2つの効果の違いとして生じていることが分かった。高抵抗試料において弱局在効果の寄与が相対的に減少することの原因として、キャリア数が非常に少ないことによる短距離の電子間相互作用のエンハンスメント、及びスピン・軌道散乱が強いために理論式の妥当性に問題があることを指摘した。
4. 電気伝導率において見られた  $\sqrt{T}$  の温度依存性は、係数の違いを除き金属-絶縁体転移点まで続くことがスケールリングによって示されている。従って高抵抗準結晶における理論との定量的な不一致はこのような高次の局在の効果が効いているためと見なす方が自然であることを指摘した。
5. 高抵抗試料においてフェルミ準位における状態密度の落込みが強くなっているという描像で磁化率の振舞いが良く記述できることを示した。
6. 準結晶の電気伝導を、べき的に局在した臨界状態間のホッピングとして捉え、Mott による議論及びパーコレーションの枠組みを用いて、電気伝導率の温度依存性を計算した。伝導率は波動関数の緩やかな減衰を反映して、いずれの場合においてもべき的な温度依存性をもつことが示された。従ってこのような局在モデルでも準結晶のべき的な温度依存性に説明を与えることができる。しかしながら一方で、このことはいずれのアプローチをとっても電気伝導には明確な違いが生じず、本質的に同じものを見ている可能性があることを指摘した。すなわち、バンド伝導とホッピング伝導のいずれの場合においても、高抵抗準結晶の固有状態は通常の意味で広がっていないこと、及び有限温度では非弾性散乱による状態間の跳び移りが伝導を引き起こしているという描像に対応することである。

### 6.3 準結晶の高抵抗率の起源

近似結晶における異常な高抵抗率は、準結晶構造自体が必ずしも高抵抗率の原因ではなく、むしろ構成元素の種類に強く依存することを示唆するものである。現実の準結晶の高抵抗率の起源を元素配列及び元素間の結合の効果という観点から調べ、以下の知見が得られた。

1. 0K における準結晶の抵抗率は熱処理条件、組成に強く依存する。前者は端的に、現実の準結晶において元素の配列の効果が高抵抗率の大きな要因であることを意味している。一方後者については、抵抗率は2通りの仕方でも組成に依存し、1つは1原子あたりの価電子数 ( $n/a$ ) であり、もう1つは遷移金属濃度である。1番目の点はリジッドバンドの描像でフェルミ準

位がスパイク状の状態密度をシフトすることに対応づけられ、2番目の点は、元素配列の効果や元素間の結合の効果と直接的に関わっているものと考えられる。

2. 現実の準結晶における元素配列の規則化は、超格子ピーク強度の変化として直接的に観測された。また超格子ピーク強度は熱処理条件、遷移金属濃度と明らかな相関があり、低温で熱処理すること、または遷移金属濃度を増加することで規則性が向上することが確認された。
3. 遷移金属濃度を増大させると平均原子間距離が小さくなるにも関わらず、準格子定数が逆に大きくなる。このことはAlと遷移金属との間に混成が生じ結合に指向性あるいは共有結合性が生じることによって、剛体球からのずれが大きくなることとして理解された。このことと超格子ピーク強度との関係においては、Alと遷移金属間の選択的な結合のために元素配列が規則化することで、超格子ピーク強度が増加するものと理解される。
4. 準結晶の高抵抗率の起源には、複数種ある構成元素の配列の効果が、特にAlと遷移金属との選択的な結合の効果が、重要な要因であることが分かった。Alと遷移金属間の共有結合の結果、フェルミ準位に混成ギャップが形成され、状態密度におけるスパイクネスの効果を助長して低温における異常な高抵抗率と強い局在効果を生じさせているものと考えられる。

## 参考文献

- [1] D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias and J.W.Cahn : Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984)
- [2] D.Levine and P.J.Steinhardt : Phys. Rev. Lett. **84**, 2477 (1984)
- [3] P.J.Steinhardt and S.Ostlund; *The Physics of Quasicrystals*, edited by P.J.Steinhardt and S.Ostlund (World Scientific, Singapore, 1987)
- [4] N.Wang, H.Chen and K.H.Kuo : Phys. Rev. Lett. **59**, 1010 (1987)
- [5] L.Bendersky : Phys. Rev. Lett. **55**, 1461 (1987)
- [6] T.Ishimasa, H.U.Nissen and Y.Fukano : Phys. Rev. Lett. **55**, 511 (1985)
- [7] K.Kimura, H.Yamane, T.Hashimoto and S.Takeuchi : Mater. Sci. Eng. **99**, 435 (1988)
- [8] K.Kimura, H.Yamane, T.Hashimoto and S.Takeuchi : Mater. Sci. Forum **22-24**, 471 (1987)
- [9] P.Sainfort and B.Dubost : J. Phys. (France) **47**, C3-321 (1986)
- [10] A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1505 (1987)
- [11] A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1587 (1988)
- [12] A.P.Tsai, A.Inoue, Y.Yokokawa and T.Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1161 (1990)
- [13] K.Kimura, H.Iwahashi, T.Hashimoto, S.Takeuchi, U.Mizutani, S.Ohashi and G.Itoh : J. Phys. Soc. Jpn. **58** 2472 (1989)
- [14] T.Klein, C.Berger, D.Mayou and F. Cyrot-Lackmann : Phys. Rev. Lett. **66**, 2907 (1991)
- [15] S.J.Poon : Advance in Physics **41**, 303 (1992)
- [16] V.Elser : Phys. Rev. B **32**, 4892 (1985)
- [17] 早稲田篤 : 東京大学 学位論文 (1994)
- [18] V.Elser : Acta Cryst. **A42**, 36 (1986)
- [19] V.Elser and C.L.Henry : Phys. Rev. Lett. **55** 2883 (1985)
- [20] F.C.Frank and J.Kasper : Acta Crystallogr. **11**, 184 (1958)
- [21] U.Mizutani, Y.Sakabe, T.Shibuya, K.Kishi, K.Kimura and S.Takenchi : J. Phys. Condens Matter **2** 6169 (1990)

- [22] A.Inoue, A.P.Tsai and T.Masamoto : *Quasicrystals* (Springer Ser. Solid State Sci. 93) edited by T.Fujiwara and T.Ogawa, (Springer-Verlag, Heidelberg,1990) p.80
- [23] W.Hume-Rothery : *J. Inst. Metals* 35 295 (1926)
- [24] H.Jones : *Proc. Phys. Soc. London* 49 250 (1937)
- [25] P.W.Anderson : *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958)
- [26] M.Gardner : *Sci. Am.* 236, 110 (1977)
- [27] S.Ostlund, R.Pandit, D.Rand, H.J.Schellnhuber and E.D.Siggia : *Phys. Rev. Lett.* 50, 1873 (1983)
- [28] M.Koumoto, L.P.Kadanoff and C.Tang : *Phys. Rev. Lett.* 50, 1870 (1983)
- [29] M.Koumoto and J.R.Banavar : *Phys. Rev. B* 34, 563 (1986)
- [30] H.Tsunetsugu, T.Fujiwara, K.Ueda and T.Tokihiro : *J. Phys. Soc. Jpn.* 55 1420 (1986)  
;H.Tsunetsugu, T.Fujiwara, K.Ueda and T.Tokihiro : *Phys. Rev. B* 43 8879 (1991)
- [31] H.Tsunetsugu : *J. Non-Cryst. Solids* 117/118 781 (1990);H.Tsunetsugu and K.Ueda : *Phys. Rev. B* 43 8892 (1991)
- [32] T.Fujiwara : *Phys. Rev. B* 40 942 (1989)
- [33] T.Fujiwara and T.Yokokawa : *Phys. Rev. Lett.* 66 333 (1991);T.Fujiwara, S.Yamamoto and G.Trambly de Laissardiere : *Phys. Rev. Lett.* 71, 4166 (1993)
- [34] G.Trambly de Laissardiere and T.Fujiwara : *Phys. Rev. B* 50 5999 (1994)
- [35] A.A.Abriksov, L.P.Gorkov and I.E.Dzialoshinsky : *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Pergamon, New York, 1965)
- [36] J.S.Langer and T.Neal : *Phys. Rev. Lett.* 16, 984 (1966)
- [37] E.Abrahams and T.V.Ramakrishnan : *J. Non-Cryst. Solids* 35, 15 (1980)
- [38] L.P.Gorkov, A.I.Larkin and D.E.Khmelnitzkii : *JETP Lett.* 30, 248 (1979)
- [39] P.W.Anderson, E.Abrahams and T.V.Ramakrishnan : *Phys. Rev. Lett.* 43, 718 (1979)
- [40] H.Fukuyama and K.Hoshino : *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 2131 (1981)
- [41] B.L.Altshuler, A.G.Aronov, and P.A.Lee : *Phys. Rev. Lett.* 44 1288 (1980)
- [42] P.A.Lee and T.V.Ramakrishnan : *Rev. Mod. Phys.* 57, 287 (1985)
- [43] H.Fukuyama : *J. Phys. Soc. Jpn.* 48, 2169 (1980);H.Fukuyama : *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 3407 (1981)
- [44] Y.Isawa, K.Hoshino, and H.Fukuyama : *J. Phys. Soc. Jpn.* 51, 3262 (1982)

- [45] A.Kawabata : *Solid State Commun.* 34, 431 (1980)
- [46] P.A.Lee and T.V.Ramakrishnan : *Phys. Rev. B* 26, 4009 (1982)
- [47] H.Fukuyama : *J. Phys. Soc. Jpn.* 49, 649 (1980)
- [48] B.Shapiro and E.Abrahams : *Phys. Rev. B* 24, 4025 (1981)
- [49] H.Fukuyama : *J. Phys. Soc. Jpn.* 52, 18 (1983)
- [50] N.F.Mott ; *J. Non-Cryst. Solids* 1,1 (1968)
- [51] 新木 清 : 東京大学 卒業論文 (1992)
- [52] Y.Honda, K.Edagawa, A.Yoshioka, T.Hashimoto and S.Takeuchi : *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4929 (1994)
- [53] Y.Akahama, Y.Mori, M.Kobayashi, H.Kawamura, K.Kimura and S.Takeuchi : *J. Phys. Soc. Jpn.* 58 2231 (1989)
- [54] A.Sahnoone, J.O.Strom-Olsen, and A.Zaluska : *Phys. Rev. B* 46, 10629 (1992)
- [55] F.S.Pierce, P.A.Bancel, B.D.Biggs, Q.Guo, and S.J.Poon : *Phys. Rev. B* 47, 5670 (1993)
- [56] P.Lanco, T.Klein, C.Berger, F.Cyrot-Lackmann, G.Fourcaudot, and A.Sulpice : *Europhys. Lett.* 18, 227 (1992)
- [57] M.A.Chernikov, A.Bernasconi, C.Beeli, A.Schilling, and H.R.Ott : *Phys. Rev. B* 48, 3058 (1993)
- [58] S.Matsuo, H.Nakano, I.Ishimasa, and Y.Fukano : *J. Phys. Condens. Matter* 1, 6893 (1989)
- [59] B.D.Biggs, S.J.Poon and N.R.Munirathnam : *Phys. Rev. Lett.* 65 2700 (1990)
- [60] R.Tamura, A.Waseda, K.Kimura, and H.Ino : *Mater. Sci. Eng.* A181/A182, 794 (1994)
- [61] R.Haberker, G.Fritsch, and M.Harting : *Appl. Phys. A* 57, 431 (1993)
- [62] P.Lindqvist, C.Berger, T.Klein, P.Lanco, F.Cyrot-Lackmann : *Phys. Rev. B* 48, 630 (1993)
- [63] R.Tamura, A.Waseda, K.Kimura, and H.Ino : *Proc. Aperiodic '94*, 212 (1994)
- [64] R.Haberker, P.Lindqvist, and G.Fritsch : *J. Non-Cryst. Solids* 153-154, 303 (1993)
- [65] F.S.Pierce, S.J.Poon, Q.Guo : *Science* 261 737 (1993)
- [66] L.J.van der Pauw : *Phyllips Res. Repts.* 13, 4 (1958)
- [67] L.J.van der Pauw : *Phyllips Res. Repts.* 16, 187 (1961)
- [68] K.Kimura, K.Kishi, T.Shibuya, T.Hashimoto and S.Takeuchi : *Mater. Sci. Eng.* A133 94 (1991)

- [69] K.Kimura and S.Takeuchi : *Quasicrystals : State of the Art, Directions in Condensed Matter Physics, Vol.11*, edited by D.P.Divinco and P.J.Steinhardt, (World Scientific, Singapore, 1991) p.313
- [70] K.Araiki, A.Waseda, K.Kimura and H.Ino; *Philos. Mag. Lett.* **67**, 351 (1993)
- [71] J.E.Shield, C.Hoppe, R.W.McCallum, A.I.Goldman, K.F.Kelton and P.C.Gibbons : *Phys. Rev. B* **45** 2063 (1992)
- [72] K.Edagawa, N.Naito and S.Takeuchi : *Philos. Mag.* **65**, 1011 (1993)
- [73] B.D.Biggs, F.S.Pierce and S.J.Poon : *Europhys. Lett.* **19** 415 (1992)
- [74] F.S.Pierce, Q.Guo, and S.J.Poon : *Phys. Rev. Lett.* **73** 2220 (1994)
- [75] A.D.Bianchi, F.Bommeli, M.A.Chernikov, U.Gubler, L.Degiorgi, and H.R.Ott : *Phys. Rev. B* **55**, 5730 (1997)
- [76] M.Ahlgren, C.Gignoux, M.Rodmar, C.Berger, and O.Rapp : *Phys. Rev. B* **55**, 11915 (1997)
- [77] C.Gignoux, C.Berger, G.Fourcaudot, J.C.Grieco, and F.Cyrot-Lackmann : *Proceedings of 5th International Conference on Quasicrystals*, edited by C.Janot and R.Mousseri, (World Scientific, Singapore, 1995) p.452
- [78] Q.Guo and S.J.Poon : *Phys. Rev. B* **54**, 12793 (1996)
- [79] T.Fujiwara and H.Tsunetsugu : *Quasicrystals : State of the Art, Directions in Condensed Matter Physics, Vol.11*, edited by D.P.Divinco and P.J.Steinhardt, (World Scientific, Singapore, 1991) p.343
- [80] M.Ahlgren, M.Rodmar, C.Gignoux, C.Berger, and O.Rapp : *Mater. Sci. Eng. A* in press
- [81] N.R.Werthamer, E.Helfand and P.C.Hohenberg : *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966)
- [82] K.M.Wong, E.J.Cotts and S.J.Poon : *Phys. Rev. B* **30**, 1253 (1984)
- [83] G.Bergmann : *Phys. Rev. B* **28**, 515 (1983)
- [84] W.L.McMillan : *Phys. Rev. B* **24** 2739 (1981)
- [85] K.Kimura, H.Matsuda, R.Tamura, M.Fujimori, R.Schmechel, and H.Werfeit : *Proc. of ICQ5, Avignon, France.* (1995) p.730
- [86] C.Berger, D.Mayou, and F.Cyrot-Lackmann : *Proc. of ICQ5, Avignon, France.* (1995) p.423
- [87] V.Haine and D.Weaire : *Solid State Physics, Vol.24*, edited by H.Ehrenreich, F.Seitz, and D.Turnbull, (Academic Press, New York, 1970) p.354
- [88] T.Takeuchi and U.Mizutani : *Phys. Rev. B* **52** 295 (1991)

- [89] U.Mizutani, Y.Yamada, T.Takeuchi, K.Hashimoto, E.Belin, A.Sadoc, T.Yamauchi and T.Matsuda : *J. Phys. Condensed Matter*, **6** 7335 (1994)
- [90] T.Takeuchi, Y.Yamada, U.Mizutani, Y.Honda, K.Edagawa and S.Takeuchi : *Proc. of ICQ5, Avignon, France.* (1995) p.534
- [91] S.Yamaguchi, T.Takeuchi, Y.Yamada, U.Mizutani, T.Nakashima and T.Matsuda : *Proc. of ICQ5, Avignon, France.* (1995) p.548
- [92] M.Fujimori and K.Kimura : *J. Solid State Chem.* **133**, 310 (1997)
- [93] B.D.Biggs, Y.Li and S.J.Poon : *Phys. Rev. B* **43** 8747 (1991)
- [94] U.Mizutani : *Mater. Sci. Eng.* **99**, 165 (1988)
- [95] U.Mizutani, A.Kamiya, T.Matsuda and S.Takeuchi : *Mater. Sci. Eng. A* **133**, 111 (1990)
- [96] J.L.Wagner, K.M.Wong and S.J.Poon : *Phys. Rev. B* **39**, 8091 (1989)

## 謝辞

本論文は以下の方々との共同作業であり、この場をかりて深く感謝いたします。

東京大学大学院工学系研究科 木村薫助教授には、学部4年から博士課程3年までの6年間、本研究を進めるにあたって、終始良き御指導を頂き、研究の方針、本論文の作成に関し非常に有益な助言を下さり深く感謝致します。特に、数式に溺れるのではなく、常に物理の本質を見ようとする先生の姿には多くの学ぶところがありました。また日常的な中で、新しい概念を先取りしようとなさる先生の姿にも大変感銘を受けました。準結晶、固体物理学全般にわたって、お忙しい中にも日夜活潑な議論をさせて頂き、感謝しております。また本論文にも細かい点まで目を通していただき有り難うございました。

元東京大学大学院工学系研究科 井野博満教授（現・法政大学工学部教授）には、準結晶という大変魅力あるテーマを与えて頂き、また学部4年から博士課程2年までの5年間、直接の指導教官として御指導下さりましたことを心から感謝いたします。先生からの端的で鋭い指摘は、いつも大変考えさせられるものであり、度々自分の考えの不備を直させていただきました。また実験の着眼点など先生から多く教わりました。国際学会や国内学会の際には、色々と面倒を見てくださり楽しい大学院生活を送らせていただきましたことをこの場を借りてお礼申し上げます。研究者としての倫理、姿勢に関して先生から学ぶことも多くあり、今後の研究生生活の中で昇華させていきたいと思っております。

本研究をすすめるにあたり、準結晶の作製は早稲田篤氏（現・計量研究所）に直接指導を受けました。早稲田氏には試料の作製法のみならず、準結晶の基本的な概念、研究の進め方など多岐にわたって教わりました。またいつでも快く議論に応じて下さり、心から感謝申し上げます。また早稲田氏には、研究のみならず、研究室内においてもいつも気を配って頂きました。

博士1年の桐原和大君、竹広克君（現・通産省）、沢田英敬君（現・修士1年）には直接実際を手伝って頂きました。三方の協力がなければこのように論文をまとめることができなかったことを思い、感謝致します。特に桐原君には近似結晶の作製で、沢田君にはAlPdRe系準結晶の作製を手伝って頂きました。また竹広君には、論文として形こそ残らなかったものの色々手伝って頂きました。この場を借りて感謝致します。

松田弘文氏（現・東京大学工学部助手）には、実験で大変お世話になりました。特に電気物性の測定において、貴重な時間を割いて色々面倒を見てくださり、感謝致します。松田氏の実験に対する姿勢と博識には驚くことが多々ありました。

武田雅敏氏（現・長岡技術科学大学助手）には、実験の様々な場面で大変御世話になりました。また研究生生活においても常に相談相手になって下さり感謝しております。特に実験に対する姿勢で学ぶ所が多くありました。

博士2年の中山高博君には、いつも細かい所に気を配っていただき感謝しております。最後の1年間同室で楽しい研究生生活を送ることができたのも中山君のお陰です。また、パソコンやリストについて細かい所を大変分かり易く教えていただき、また本論文をまとめる際には色々図面を準備していただき感謝しております。私生活においても大変御世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

博士2年の藤森正成君には、実験や計算、パソコン等で色々教えていただきました。また、忙しいにも関わらず、いつも終電間際まで、電子論に関し、物理全般に関し活潑な議論を戦わせていただき、この場を借りてお礼申し上げます。藤森君の向学心にはいつも驚き、また私自身励まされてきました。

修士2年の川島君、坂入さん、田口君には研究室の行事等で色々御世話になりました。特に坂入さんには、予備審査の準備や本論文の作製を手伝っていただき大変感謝しております。その他研究室の皆さんのお陰で、良い雰囲気のもと、楽しく、有意義な研究生活を送ることができました。この場を借りてお礼申し上げます。

最後になりますが、博士課程を終えるまでの長い間、厳しい中から経済的に、精神的に支えてくれた、父 隆文、母 時子に心よりお礼申し上げます。

また妻 野乃には、長い間、夜遅い研究生活を陰で支えてくれたことを感謝します。

1998年2月

田村 隆治

