

続・準結晶

— 長周期構造をもつ結晶とどう違うか —

空間格子の概念が確立したのは150年も前のことです。結晶は粒子の周期配列によるという考えが A. Bravais によって提出され (1848年) 14種の空間格子が採用されて以来、結晶性固体はずっとその“周期性”という概念の中で研究されてきました。1984年に液体から急冷した Al-Mn 合金の中に5回対称をもつ“準結晶”が発見されてからも、それは急冷によってしか作成できない不安定なもの、アモルファスに近いもの、ほんの小さな領域でしか実現できないごく特殊な状態と考えられてきました。しかし、熱力学的に安定な相として存在する合金が次々と見いだされ、単結晶に対応する単“準結晶”の大きな試料が作成されるようになって、今や準結晶は新しい物質群として認知されるようになってきました。われわれも、その熱力学的な側面を調べる研究をスタートさせ、その一部を紹介しました (阪大化学熱学レポート, No. 15, 16 (1994))。固体物理の代表的な教科書「キッテルの固体物理入門」でも第7版 (1995年) から準結晶を取り上げています。

準結晶では、いくら大きな領域を切り取ってきても厳密な周期性が見当たらないのに対して、“近似結晶”は、同じ化学組成をもちながら巨大な格子定数をもつ結晶として表すことができます。X線や中性子の回折パターンをとってみると、両者とも多数のブラッグピークが観測されますが、準結晶の方がピークの数 (とくに低角側で) 非常に多く、しかも一般にピークは結晶よりも鋭いことが分かっています。実は、厳密に同じ組成で準結晶とその近似結晶が得られるのは今のところ数が限られていて (準結晶が最安定相なら近似結晶は安定でなく、純粋なものが得にくい)、ふつうはごく近い組成のものを“関連結晶”として準結晶の比較相手としています。さて、われわれの興味は、周期性をもたない準結晶と巨大な格子定数をもつ結晶とで熱力学的な性質にどう違いが現れるかにあります。

前回は Al-Cu-Ru 合金について、電子比熱係数と格子振動に注目して結果を紹介しました。ここでは、Al-Pd-Re と Al-Pd-Mn の結果を加え、純 Al (FCC) との比較も交えながら紹介したいと思います。

まず、極低温での熱容量測定から求めた電子比熱係数 (γ) です。Fig. 1 には、前回と同様のプロットで結果を示しています。Al-Pd-Mn 合金には磁性による寄与が出現するため、電子比熱係数を正確に求め

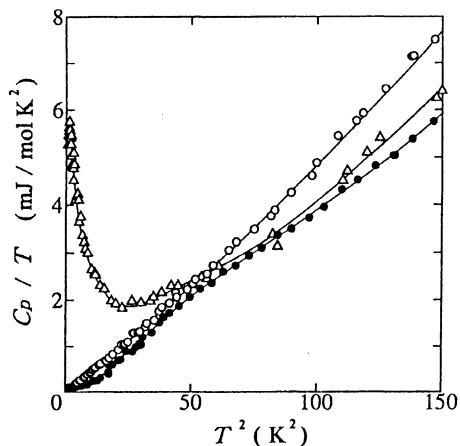


Fig. 1 Low-temperature heat capacities plotted in the form of C_p/T against T^2 for the perfect quasicrystals of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ (●), $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ (○) and $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ (△). The former two showed a very small value (or essentially zero) of the electronic heat capacity, whereas the latter showed some magnetic contribution.

ることはできませんでした。このプロットから同時に得られる絶対零度におけるデバイ温度や、低温熱容量の T の5乗項の係数とともに結果を Table 1 にまとめておきます。共通して言えるのは、準結晶に特有の欠陥であるフェイゾンを導入したものや結晶よりも、完全準結晶では γ が極端に小さい (絶縁体に近い) ことです。このように、電子の状態密度にはっきりとした違いが現れます。

もう一つ関心があるのは、準結晶の格子振動に関わる状態密度です。これも前回示したのと同じプロットをしました (Fig. 2)。基本的な考え方は、各温度で測定された熱容量を見かけのデバイ温度に変換し、熱容量の温度変化ではなく、デバイ温度の温度変化として表すというものです。そうすることによってデバイモデルからのズレを見やすくしようというわけです (デバイモデルではデバイ温度は一定値)。このとき、さまざまな組成のものを共通に扱えるように、温度無限大におけるデバイ温度でそれぞれを規格化しておきます。物理的にもこのプロットは振動数分布を反映したものになっています。結果を Table 2 にまとめました。通常の結晶では FCC の Al で見ら

Table 1 The parameters obtained from a least-squares fit of the low-temperature heat capacity data.

Sample	γ	θ_0	δ	T range
	$\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	K	$\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-6}$	
Al-Cu-Ru (perfect)	0.05	496	—	1-4 K
Al-Cu-Ru (phason)	0.75	426	8.7×10^{-5}	4-15 K
Al-Cu-Ru (crystal)	0.81	486	4.6×10^{-5}	4-15 K
Al-Pd-Re (perfect)	-0.02	348	1.9×10^{-5}	2-10 K

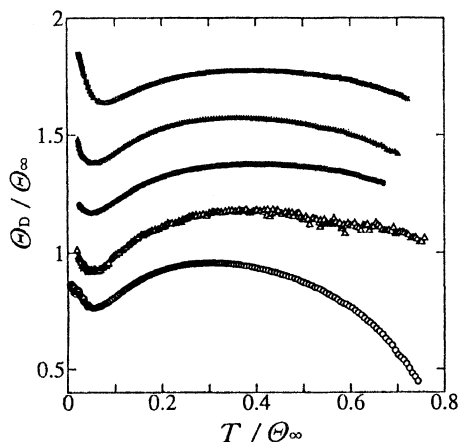


Fig. 2 A reduced plot of the apparent Debye temperatures against temperature derived from the vibrational heat capacities: (○), quasicrystal(QC)-perfect of Al-Pd-Re; (△), QC-perfect of Al-Pd-Mn; (●), QC-perfect of Al-Cu-Ru; (▲), QC-phason of Al-Cu-Ru; (■), crystal of Al-Cu-Ru. The scales indicated are only for QC-perfect of Al-Pd-Re. Each plot is shifted vertically by 0.2 for clarity.

れるように、 $(T/\theta_\infty) = 0.1$ 程度の温度で (θ_D/θ_∞) に浅い極小が現れます。これに対して、準結晶では深い極小が低温側に共通して見られることが分かります。長周期構造をもつ関連結晶では、純 Al ほどではありませんが、比較的浅い極小が比較的高温側で観測されるのが特徴的です。このように振動の状態密度にも明らかな違いがあることが分かります。現在のところ、準結晶の状態密度は類似のクラスターについて計算するか、もしくは長周期構造をもつ結晶について計算してその結果を準結晶のものとしているに過ぎず、実験によって得られたこのような微妙ではあるが明確な違いを再現できるまでには至っていません。

準結晶の研究は、まだまだ試料の質が問われる段

Table 2 The parameters obtained from analysis of the high-temperature heat capacity data.

Sample	θ_∞ K	T/θ_∞ for	
		the mini- mum θ_D/θ_∞	minimum θ_D/θ_∞
Al-Cu-Ru (perfect)	462	0.050	0.768
Al-Cu-Ru (phason)	442	0.052	0.778
Al-Cu-Ru (crystal)	428	0.080	0.838
Al-Pd-Re (perfect)	414	0.055	0.763
Al-Pd-Mn (perfect)	461	0.052	0.717
FCC Al	392	0.13	0.985

階で、だからこそ良質の試料について正確なデータを集積するという地道な作業がしばらくは続きそうです。しかしながら、準結晶は本質的に秩序系なのだろうか、熱力学第3法則は結晶性のバルク固体について述べているが、準結晶には残余エントロピーは無いのだろうか、といった基本的な問題はまだまだ残されています。

(稲葉 章)

参考文献

- A. Inaba, S. Ishida, T. Matsuo, A-P. Tsai and K. Shibata, *Phil. Mag. Lett.* **74**, 381 (1996).
- A. Inaba, A-P. Tsai and K. Shibata, Proceedings of 6-th International Conference on Quasicrystals (Yamada Conference XLVII) Tokyo (印刷中) .