

2 次元準結晶の異方性

準結晶の熱力学的性質については、これまでも本レポート (Nos. 15, 18, 20) で紹介してきました。結晶では受入れられない5回対称や10回対称を備えた、この新物質群が1984年に認知されて以来、構造研究を中心に準結晶の研究は大きな進展を見せてきました。しかし、その熱力学的性質はあまり注目されないまま現在に至っている気がします。そんな中で、これまでに行った熱容量測定によってわれわれは、1) 金属合金でありながら極低温での電子熱容量寄与が極めて小さい (實際上ゼロという報告もある)、2) 結晶と比較したとき低エネルギー領域に余分の振動状態密度が見られる、という特徴を種々の準結晶に見出してきました。

これまで調べてきた準結晶は、実は3次元準結晶というべきもので、いずれも準結晶周期が3次元的に張り巡らされた“icosahedral phase”でした。具体的には、Al-Cu-Ru や Al-Pd-Re, Al-Pd-Mn, Zn-Mg-Y 系の合金です。ところで最近、ある1方向だけは結晶周期をもち、これに垂直な面内では準周期構造をもつという2次元準結晶が注目されています。Al-Co-Ni や Al-Cu-Co, Al-Ni-Fe 系の合金に見られます。今回は Al-Co-Ni を取り上げ、その熱力学的性質に見られる異方性を調べてみました。なお、比較のために3次元準結晶として Al-Pd-Re を調べました。試料はいずれも“単”準結晶から切り出したもので、熱容量測定の他に熱膨張率と圧縮率を測定しました。

熱容量測定の結果を Fig. 1 に、線膨張率の温度変化を Fig. 2 に示してあります。ここで、等方的な3次元準結晶の線膨張率は破線で示しています。これと比較して、2次元準結晶の膨張率の結果を吟味してみましょう。結晶軸方向の線膨張率 (実線) は、準結晶面内の線膨張率 (点線) より常に大きいですが、300 K で比較する限り10 % 程度の違いしかありません。しかし、この違いを比で表せば極低温で大きな異方性があることに気づくでしょう。また、2次元準結晶の体積平均した線膨張率 (結晶軸方向

に重み1、準結晶方向に重み2をかけた平均値) を計算してみると (図には示していない)、3次元準結晶との相対的な関係が、熱容量での関係と非常によく似ていることに気づきます。このような熱容量と熱膨張の相似関係は、よく見

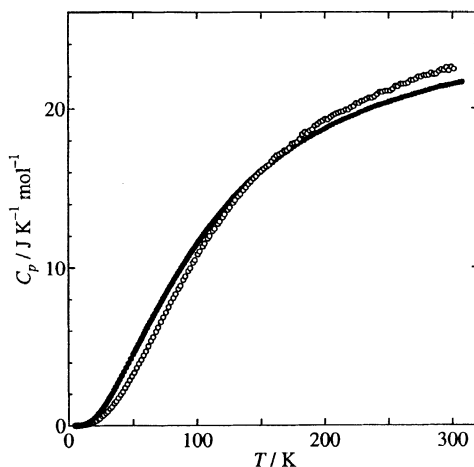


Fig. 1. Molar heat capacities obtained for the decagonal Al-Co-Ni (○) and icosahedral Al-Pd-Re (●) quasicrystals.

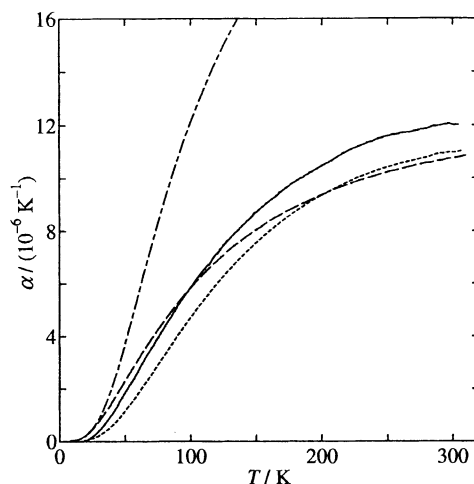


Fig. 2. Linear thermal expansivities obtained for the decagonal Al-Co-Ni quasicrystal, along the c-axis (solid line) and in the *ab* plane (dotted line). Those obtained for the icosahedral Al-Pd-Re quasicrystal (dashed line) are also plotted as well as the ones for pure aluminum (dot-dashed line).

られる挙動です。さらに、Fig. 2 に示した純アルミニウムの線膨張率（一点鎖線）は、全温度域で絶対値が大きく、30–150 K という広い温度域にわたって、2次元準結晶の結晶軸方向の値のちょうど2倍になっていることが分かります。2倍に特に意味はありませんが、温度依存性が結晶的であることを強く示しています。

Fig. 3 は、以上の実験結果からグリュナイゼン係数を各温度で算出したものです。それには圧縮率とモル体積のデータが必要ですが、いずれも劇的な温度変化はしない量なので、300 K でのみ測定しました。また、グリュナイゼン係数 (γ) は本来、バルク (3次元) で定義されている量ですが、ここでは異方性を反映させるために、ある軸方向の線膨張係数 (α) と等温圧縮率 (κ) を用いて、 $\gamma = (\alpha V_m) / (\kappa C_V)$ としました。ここで、 V_m はモル体積、 C_V は定容熱容量です。3次元準結晶 (実線) のグリュナイゼン係数には温度変化がなく、ほぼ $\gamma = 1.6$ であることが分かります。これに対して2次元準結晶の体積平均値 (破線) は、低温でゼロに向かう挙動が見られます。 $\gamma = 0$ とは熱膨張のない固体を意味しており、全く非調和性のない調和振動として格子振動が表される場合です。その原因が専ら準結晶面内 (●) にあり、結晶軸方向 (○) は最低温度域を除いて、ふつうの固体で見られる振る舞いをしています。しかし、一方で3次元準結晶は全くふつうの挙動を見せています。2次元準結晶では電気抵抗に異方性 (約1桁の違い) が報告されているものの、ダイナミクスにはほとんど

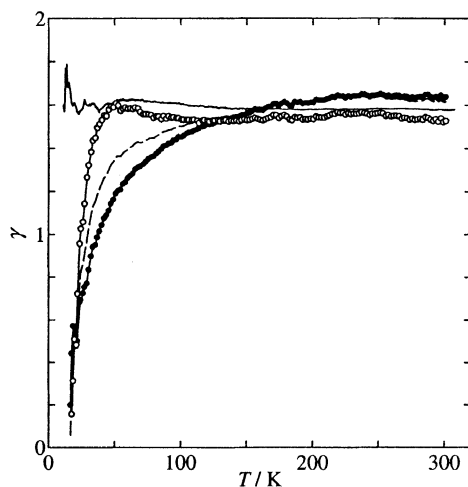


Fig. 3. Grüneisen parameters obtained for the decagonal Al-Co-Ni (dashed line) and icosahedral Al-Pd-Re (solid line) quasicrystals. Anisotropic Grüneisen parameters are also plotted for the decagonal quasicrystal; along the c-axis (○) and in the *ab* plane (●).

異方性がないとされています。まだまだ研究の余地がありそうです。

本研究は、つくばの物質・材料研究機構およびドイツのカルスルー研究所との共同研究として行われたものです。

(稲葉 章)

発表

A. Inaba, R. Lortz, C. Meingast, J.Q. Guo and A. P. Tsai, *J. Alloys and Compounds* (印刷中).

Anisotropic Nature of a Decagonal Al-Co-Ni Quasicrystal

Heat capacities and thermal expansion coefficients for a decagonal Al-Co-Ni single-grain quasicrystal were determined in the temperature range 5–300 K. The linear thermal expansion coefficient obtained at 300 K parallel to the ten-fold axis is approximately 10 % larger than that perpendicular to the axis. This anisotropy becomes more prominent at low temperatures, resulting in quite anisotropic Grüneisen parameters. The measurements were also made for comparison for an icosahedral (isotropic) Al-Pd-Re single-grain quasicrystal.

(by A. Inaba)