

氏名・(本籍)	こし や しょう ご 越 谷 翔 悟
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第 2 6 7 6 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	電子線分光法を用いた準結晶状態の特異な電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 須 藤 彰 三 教授 蔡 安 邦 (多元物質科学研究所) 教授 齋 藤 理一郎 教授 寺 内 正 己 准教授 津 田 健 治

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 実験
- 第 3 章 Al-Si-Mn 化合物 (準結晶相・アモルファス相・結晶相)
- 第 4 章 関連した Al 基金属間化合物
- 第 5 章 Zn-Mg-Zr 化合物 (準結晶相・近似結晶相)
- 第 6 章 ケミカルシフトと価電子量の評価
- 第 7 章 結論

## 論 文 内 容 要 旨

1984年に Shechtman らによって準結晶の発見[1]が報告されて以来, 多くの金属間化合物において準結晶相が見つかっている. 複雑な構造を有する準結晶状態の安定化機構については多くの議論が行われており, 現在では, フェルミ準位近傍に状態密度の落ち込み (擬ギャップ) が存在することにより電子系のエネルギーが低下し, 構造が安定化しているという考え方が一般的であるが, その全てが明らかとはなっていない. Al 基準結晶とその関連物質である近似結晶の高分解能 EELS (Electron energy-loss spectroscopy) 電子顕微鏡を用いた実験によって, 準結晶相から得た Al-L 殻励起スペクトルに, 擬ギャップ構造だけでなくケミカルシフトと呼ばれる内殻準位の束縛エネルギー変化が観測されることが報告されている[2]. 準結晶で観測されたシフトは, Al 原子サイトの価電子量の減少を示している. また近年, Al-Re-Si 近似結晶に対する MEM/Rietveld 解析から, 構造が準結晶に近くなると原子間の結合が共有結合的となることが報告された[3]. これは準結晶の EELS 測定で観測されたケミカルシフトの結果と符合すると考えられる. しかし, これまでの報告では準結晶相を含む Al 基化合物の Al についてのみ詳細に調べられており, Al

以外の構成元素や Al 基以外の準結晶化合物の報告は行われていない。

そこで本研究では、準結晶の電子状態の特徴を明らかにすることを目的とし、電子線分光法 (EELS, SXES (Soft-X-ray emission spectroscopy)) を用いて、同一の組成近傍で秩序状態が異なる Al-Si-Mn 化合物、準結晶と関連した Al 基化合物結晶、ならびに Al 基以外の準結晶として Zn-Mg-Zr 化合物について価電子量変化に敏感であるケミカルシフトの測定を行った。また、準結晶相で観測したケミカルシフトの原因と考えられる価電子量の変化の評価を行った。

### 1. Al-Si-Mn 化合物 (準結晶相・アモルファス相・結晶相)

$\text{Al}_{53}\text{Si}_{27}\text{Mn}_{20}$  は、急冷状態のアモルファス相 (Am) から、その後の熱処理により準結晶 (QC)、結晶 (Cryst) と秩序状態が変化する[4]。Am, QC, Cryst から得た Al-K $\alpha$  発光スペクトルにおいて、QC のスペクトルのピーク位置が単結晶 Al より 4 eV 高エネルギー側にシフト (ケミカルシフト) して観測された。一方、Am と Cryst では測定精度の範囲内でピークシフトは観測されなかった。Al-L 殻励起スペクトル、Si-K $\alpha$  発光スペクトルにおいても、準結晶相でのみ価電子量減少を示唆するケミカルシフトを観測した。また、準結晶相で観測されたシフト量は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  に匹敵することが明らかになった。一方、Mn-L 発光スペクトルでは秩序状態の違いでシフトは観測されなかった。以上の結果は、準結晶相においては、Al, Si 原子サイトの価電子量が酸化物に匹敵するほど減少していることを示している。また、Mn 原子サイトの価電子量に変化がみられず、価電子量が増加する元素が存在しないことから、Al, Si サイトで減少した電荷は原子間に分布していることを示している。このような準結晶を含み秩序状態が異なる Al 基化合物の全構成元素のケミカルシフトの測定を成功させたのは、本研究が初めてである[5, 6]。

### 2. 関連した Al 基金属間化合物

準結晶以外の Al 基金属間化合物におけるシフトの有無とその大きさを明らかにするため、Al-Re-Si 近似結晶および Al 基遷移金属化合物の電子線分光測定を行った。その結果、一部の Al 基金属間化合物においてもケミカルシフトが観測されたが、そのシフト量は Al 基準結晶の半分程度と小さく、準結晶の電子状態の特異性を裏付ける結果であった。また Al-Re-Si 近似結晶では、局所構造が準結晶により近い結晶におけるケミカルシフト量がより大きいことが明らかとなった。報告されている MEM/Rietveld 解析の結果と合わせて考察すると、準結晶状態での共有結合性の存在を強く示唆すると考えられる。

### 3. Zn-Mg-Zr 化合物 (準結晶相・近似結晶相)

これまでに報告が行われていない Al 基以外の準結晶におけるケミカルシフトの有無を明らかにするため、Zn-Mg-Zr 化合物の P 型準結晶 (P-QC)、F 型準結晶 (F-QC) と 1/1 近似結晶 (1/1-AP) [7] について電子線分光法による測定を行った。P-QC, F-QC と 1/1-AP および単結晶 Zn, ZnO から得た Zn-L $\alpha$  発光スペクトルにおいて、P-QC, F-QC のピーク位置は、単結晶 Zn と比較して高エネルギー側に約 2 eV シフトしており、ZnO とほぼ同じエネルギーであった。このシフト量は Zn 原子サイトにおいて価電子量の減少が酸化物に匹敵することを示している。また 1/1-AP のピーク位置は、測定精度の範囲内でシフトを示さなかった。Zr-L $\alpha$  発光スペクトルも準結晶相のみ酸化物と同程度のケミカルシフトを観測し、また、Zn-M 殻励起スペクトル、Mg-L 殻励起スペクトルにおいても準結晶相でのみケミカルシフトが観測された。この結果は、Al 基だけでなく Zn 基準結晶においても酸化物と同程度のケミカルシフトが特徴的に存在することを示している。したがって、ケミカルシフトの存在が準結晶状態に一般的な性質であることを示唆する結果であるといえる。また、Al 基以外の準結晶化合物の測定は本研究が初めてである。

#### 4. ケミカルシフトと価電子量の評価

準結晶では通常の結晶のように単位胞を規定することができないため、通常の電子状態計算を適用できない。そこで、本研究により明らかとなった、準結晶状態での Zn のシフト量が ZnO のシフト量に匹敵するという実験事実をもとに、Zn および ZnO のバンド計算と Bader 解析による Zn サイトの価電子量の差の評価を行った。その結果、Zn-Mg-Zr 化合物準結晶相 (P-QC, F-QC) の Zn 原子サイトあたり 1 個程度の価電子量の減少が生じていると評価した。

#### 本研究のまとめ

本研究では、準結晶状態の全構成元素のケミカルシフトについて良質な微少領域からの測定に初めて成功し、各元素の電荷が減少していること、また原子サイトでの価電子の減少量は各金属元素の酸化物に匹敵するほど大きいことを実験的に明らかにした。この結果から、準結晶状態において全ての原子サイトから価電子量が減少すると同時に、減少した価電子は原子間に分布していると推測される。このように、本研究の結果から『自由電子金属状態に比べ準結晶状態においてはより価数の大きな金属イオンコアが価電子を共有することで安定化している』と考えられる。Al 基近似結晶の研究[3]で共有結合性が報告されていることを考え合わせると、準結晶において原子間に分布した電子が共有結合性に寄与し、等方的な金属結合と異方的な共有結合が共存した非常に特異な結合状態である可能性が明らかとなった。

#### 参考文献

- [1] D. Shechtman, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) p.1951.
- [2] M. Terauchi, *et al.*, Phil. Mag. **87** (2007) p.2947.
- [3] K. Kirihara, *et al.*, Phys. Rev. **B68** (2003) p.014205.
- [4] A.P. Tsai, *et al.*, Phys. Rev. **B49** (1994) p.3569.
- [5] S. Koshiya, *et al.*, Phil. Mag. **91** (2011) p.2309.
- [6] S. Koshiya, *et al.*, Microsc. Microanal. **17** (Suppl.2) (2011) p.1184.
- [7] S. Ohhashi, *et al.*, Acta Mater. **57** (2009) p.4727.

## 論文審査の結果の要旨

準結晶は金属ではあるが電気伝導性や展性においては金属的ではなく、通常の結晶には存在しない5回や10回の回転対称性と長距離秩序が共存した物質である。この準結晶の電子構造は、原子構造が決まらないために、理論的に計算できず、結晶で近似的に議論されてきた。一方、通常あるいは放射光X線光電子分光による準結晶の電子構造研究は、試料全体の平均情報として調べられてきたため、試料に第2相や乱れによる影響を排除できず、混沌としたまま本日に至っている。本研究は、電子顕微鏡法に基礎をおいた二つの分光手法（電子エネルギー損失分光法：EELS、軟X線発光分光法：SXES）を用い、良質な準結晶領域から分光データを得ることにより、準結晶状態に普遍的と思われる電子状態の特徴を明らかにしたものである。

ほぼ組成が同じAl基のアモルファス、結晶、準結晶から全構成元素に関してEELSおよびSXES測定を行い、準結晶でのみ内殻電子準位のエネルギー変化（ケミカルシフト）が生じていることを初めて実験的に明らかにした。この事実は、準結晶において構成元素の価電子量が減少していることを示すと同時に、価電子量が増加する原子がないという特殊性を明確に示した。準結晶に密接に関連した構造を持つ近似結晶の研究においては、報告されているMEM/Rietveld解析の結果と合わせて考察すると、準結晶で構成元素サイトから減少した価電子が原子間に分布して共有結合性を生じさせる可能性がありうることを示した。さらに、対象とする物質を非Al基であるZn-Mg-Zr系の準結晶とその近似結晶に広げて研究をすることで、“準結晶状態では構成元素の価電子量が減少しており、その減少量は各構成金属元素の酸化物に匹敵するほど大きい”という事実が、準結晶状態に普遍的と思われることを明らかにした。さらには、実験事実に基づいた計算により価電子量変化を評価し、1電子/原子程度であると見積もった。

これらの研究は、いまだ完全に解明されていない準結晶の電子構造解明に向けての指針を明示するとともに、顕微鏡法に基礎をおいた局所分光法を駆使することで、大きな単結晶が得られない物質の電子状態研究が可能であることを示したものである。このことは、本人が自立して研究活動を行うのに必要な高度な研究能力と学識を有することを示している。したがって、越谷翔悟提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。