

強い共有結合を作るボロン(ホウ素)を多く含む準結晶の発見

準結晶は、固体物質の構造において今から二十数年前に登場した新しい概念であり、結晶およびアモルファスと並び立つものである。5 回対称、10 回対称などの、幾何学的な制約により周期性と共存できない回転対称性と、準周期 (高次元における周期構造の物理空間への投影)の並進秩序を持つ。これまで多くの合金系で準結晶が見つかるが、ほとんどは、金属元素を主体とした金属間化合物であり、非金属元素を多く含むものとしては Ta-Te 正 12 角形準結晶が知られるのみである。近年ポリマーやポーラスな酸化物など、メゾスコピックなスケールでの準結晶的構造の発見が相次いでいるが、原子スケールの従来の準結晶とは物理的な意味合いは異なると思われる。ボロン(ホウ素)は周期性と共存できない正 20 面体や正 5 角形クラスターを形成しやすい性質を持つため、ボロン系の準結晶の存在が予想され長年探索が行われてきたが、これまで準結晶発見の報告は無かった。

東京大学、東北大学、JAXA の研究者からなるグループは、ボロンを約 4 割含む B-Ti-Ru 合金を液体急冷することにより 10 回対称的な電子回折図形を示す物質を発見した。透過型電子顕微鏡を用いた原子レベルの観察の結果、欠陥を多く含むものの正 10 角形準結晶として解釈できる構造であることが分かった。強い共有結合を作る軽元素の非金属元素を多く含む初めての準結晶であり、この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2010 年 7 月号に掲載された。

本研究以前に第一原理計算によって、B-Mg-Ru 合金系で安定もしくは準安定な準結晶が存在することが予測されていた。ホウ化物多元系合金は高融点などのため試料合成が困難であったが、本研究ではアーク溶解法と Cu 単ロール液体急冷を組み合わせることで B-Ti-Ru 合金の液体急冷に成功した。図 1 に示した電子回折図形は 10 回対称的な回折点の配列であり、また、準結晶に特有の黄金比 $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ の自己相似性を示している。図 2 は HAADF-STEM (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) による像であり、原子の種類と位置を直接観察することができる。一見無秩序な構造は、図 2(b)中で *H, B, S* で示された基本タイル構造を隙間や重複なく敷き詰めたものである。これは 5 次元周期構造を傾き τ を用いて物理空間に投影して得られる準周期構造(理想的な *HBS* タイリング準結晶)に、タイルの入れ替わりによる欠陥を多数導入したものとして理解でき、全体として 10 回回転対称性を有している (タイルの各辺が、正 10 角形の辺のどれかと一致)。

準結晶は非周期の規則構造であるため、周期構造を前提とする従来の結晶物質とも、長距離の秩序が存在しないアモルファスとも異なる新奇な物性が期待される。実際、これまでの準結晶は金属元素のみからなるにもかかわらず、欠陥の少ない完全な準結晶ほど脆く、電気や熱が伝わりにくいなどの特異な物性を持つ。電子構造の点では、フェルミ面近傍で擬ギャップと呼ばれる状態密度の落ち込みが現れる。こうした特異な物性と、特殊な構造との関係はいまだ十分理解されていない。ボロンは強い共有結合を作る元素であり、従来の金属結合を主とした準結晶と異なるため、どのような物性を持つかが注目される。一つの可能性は、アルミ系準結晶が共有結合の存在のために比較的高い熱電変換性能を示すことから、さらに高い性能を持つ材料を開発できる可能性がある。本研究の成果は、準結晶が非金属系を含めて様々な物質系で存在することを予感させるものとして注目される。今後、応用につながるような準結晶の

新しい物性の発見が期待される。

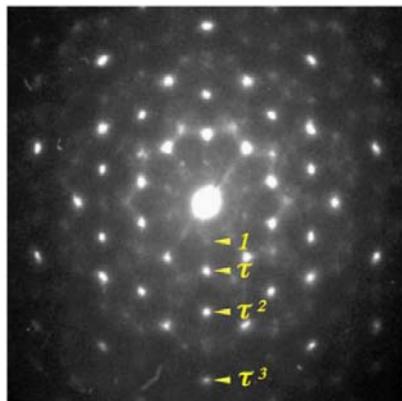


図 1. B-Ti-Ru 急冷合金の電子回折図形。中心から主な回折スポットまでの距離は黄金比 $\tau=(1+\sqrt{5})/2$ を用いたスケールで表わされる。

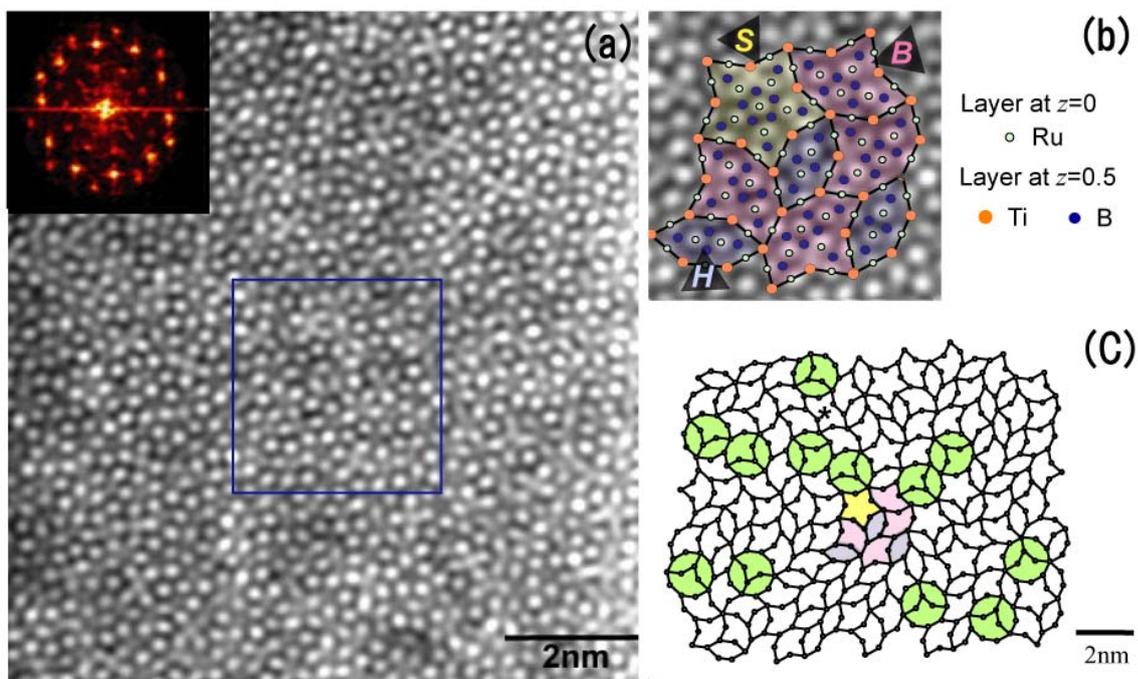


図 2(a). B-Ti-Ru 急冷合金の HAADF-STEM 像。左上はフーリエ変換パターン。(b). (a)の四角形で示した部分を拡大し、原子構造、タイリングを重ねたもの。(c).より広い範囲のタイリング構造。

論文掲載誌 J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) No.7, p. 073601

電子版 <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/79/073601> (7月12日公開済)

<情報提供：宮崎 吉宣（東京大学）、木村 薫（東京大学）>