

# 審査の結果の要旨

氏名 宮崎 吉宣

従来の準結晶は金属元素を主成分とする金属間化合物がほとんどであり、非金属元素を多量に含む準結晶が生成した場合、その物性がどのようなものになるか注目される。ボロンは準結晶と同様のクラスター構造を作りやすい性質を持つことから、ボロン系準結晶が長年期待されていたが、これまでに見つかっていなかった。本論文では、**BMgRu**系の2つの合金 $\alpha$ 相( $B_5Mg_2Ru_5$ )および $\beta$ 相( $B_{11}Mg_5Ru_{13}$ )が正10角形準結晶の近似結晶として解釈できる、との理論家による指摘に基づいて **B(Mg, Ti)Ru**系を中心に物質探索を行い、その結果、構造完全性の低い準安定相ではあるが、準結晶の作製に成功している。併せて多種類の一連の近似結晶を得ており、電子顕微鏡とX線回折による構造解析を行っている。構造の得られた近似結晶について、基礎的な物性に関する知見を得るために第一原理計算により電子状態密度を求め、輸送物性の測定を行っており、擬ギャップ的な状態密度から構造安定化機構および輸送物性の説明を試みている。本論文は以下に示すように全6章から構成されている。

第1章は、序論であり、背景となる従来の研究について概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。まず、正10角形準結晶・近似結晶の結晶構造について高次元結晶学の立場から、また、準結晶一般の電子構造と安定化機構および物性について概説している。そのうえでボロン系準結晶が期待される背景と **B(Ti, Mg)Ru**系を研究対象として選択した経緯について述べている。本研究は、上記の系において、準結晶や新しい近似結晶を探索すること、その構造を明らかにすること、その電子状態や基礎的な物性の評価を行い従来の準結晶との比較を行うこと、を目的としている。

第2章は、非平衡プロセスである液体急冷による試料作製について、またその結果発見された **BTiRu**正10角形準結晶の構造的特徴を述べている。液体急冷法を採用した理由は、これまでの多くの系において準結晶が準安定相としてより多く生成するためである。発見された相は、電子顕微鏡学的解析の結果、*Hexagon*、*Boat* および *Star* の3種類の基本タイルを非周期的に敷き詰めた構造であり、全体として10回対称性を持ち、それが回折パターンに反映されている。投影法によって得られる理想的な準周期構造の一つである *HBS*型正10角形準結晶に、非常に多数の欠陥(タイルの並び方の欠陥であり、タイルに歪みは生じていない)を導入した構造として理解できる。

第3章では、安定相の探索とその構造解析を行っている。**BMgRu**系ではMo管を用いた封入法により、従来よりも高い、1400°Cでの熱処理を行うことで、従来の2種類に加え新たに6種類の近似結晶を得ている。**BTiRu**系ではSPS(Spark Plasma Sintering)により3種類の近似結晶の単相試料が得られ、第2章で得られた準結晶が準安定相であることが

示唆されている。リートベルト解析によって構造精密化を行い、*Hexagon* および *Boat* の周期配列で記述できることが示されている。組成分析の結果と合わせて、一部の Ti サイトが Ru との混合サイトであることが示されている。

第 4 章は、近似結晶について第一原理計算によって状態密度を求め、計算を行った  $\alpha, \beta, \zeta$  すべてで、フェルミエネルギー付近に擬ギャップ的な落ち込みが存在することを明らかにしている。また、 $\alpha$  相の平均価電子数 ( $e/a$ ) の値 (0.67) から、自由電子モデルを仮定したフェルミ波数  $k_F$  が、回折図形において擬 10 回対称性を反映する強い反射である 310 および 230 のつくるブリルアンゾーンに一致する。第 3 章の結果から Ti と Ru の部分置換による価電子濃度調整が可能であるということと合わせて、ボロン系準結晶・近似結晶について、フェルミエネルギーが擬ギャップ中にあるような特定の電子濃度で構造安定化する Hume-Rothery 機構が成立していることが示唆されている。

第 5 章は、BTiRu 近似結晶について輸送物性の評価結果を示している。抵抗率は通常の金属間化合物と比較して高く、温度依存性は金属的ではあるがかなり小さい。本物質は大きな異方性が予想される物質であるが、測定された試料は多結晶体であるため、非金属性を有する擬準周期面内の物性と金属的な周期軸方向の物性が相殺している可能性がある。比較的生成組成の広い  $\alpha$ -BTiRu に関して、Seebeck 係数および電気伝導率は組成 ( $e/a$ ) に対して強い依存性を示した。この振る舞いについて、電子の状態密度の擬ギャップの右側斜面をフェルミエネルギーがシフトしているものとして定性的な説明を得ている。

第 6 章は総括である。

なお、本論文第 2 章は、岡田純平、阿部英司、横山嘉彦、木村薫との、第 3 章は、岡田純平、阿部英司、木村薫との、第 4、5 章は木村薫との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

本論文は、従来の準結晶と全く異なる合金系で、特に強い共有結合を作る非金属軽元素であるボロンを半分近く含む B(Ti,Mg)Ru 系において、準結晶および多様な一連の近似結晶を発見した。それらの構造を解析し、タイリングモデルを示した。第一原理計算と輸送物性測定によって、ボロン系準結晶・近似結晶においても従来の準結晶同様に、擬ギャップ的な電子状態密度が安定化機構および物性を特徴づけていることを示した。以上のようにボロン系準結晶の可能性を示し、その研究の端緒となるべき知見を得た点で、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士(科学)の学位を授与できると認める。