

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04659

研究課題名(和文) 含希土類正20面体準結晶と関連複雑合金の構造解明

研究課題名(英文) Structure analysis of icosahedral quasicrystals containing rare-earth elements and related complex metallic alloys

研究代表者

高倉 洋礼 (Takakura, Hiroyuki)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30284483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：構造未知な正20面体準結晶の高次元結晶構造解析と、対応する構造複雑合金結晶(近似結晶)の結晶構造解析により、準結晶の原子的構造に関する知見を得るために、実験的・理論的研究を実施した。特に、最近発見され物性が注目を集めている、希土類元素を構成元素として含む、Tsai型クラスターで特徴づけられる正20面体準結晶の構造解明を目指し、R-Cd (R=Gd, Dy, Tm)正20面体準結晶, Yb-Cd-Mg正20面体準結晶, Sc-Zn正20面体準結晶の原子的構造の詳細を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project, experimental and theoretical investigations have been conducted focusing on icosahedral quasicrystals containing rare-earth elements, in order to gain structural knowledge about unsolved Tsai-type icosahedral quasicrystals. Several icosahedral quasicrystal structures, which include R-Cd(R=Gd, Dy, Tm), Yb-Cd-Mg, and Sc-Zn icosahedral quasicrystals, have been determined by means of single-crystal X-ray diffraction. In addition, it has been revealed that a substantial amount of diffuse scattering with anisotropic distribution, located around the strong Bragg peaks, observed in Sc-Zn icosahedral quasicrystals can be fully interpreted as resulting from phason fluctuations associated with the chemical disorder of Sc sites form an absolute measurement of diffuse X-ray scattering.

研究分野：非周期結晶構造解析

キーワード：準結晶 非周期結晶構造解析 正20面体準結晶 Tsai型クラスター フェイゾン 結晶評価 結晶工学

1. 研究開始当初の背景

- (1) 現在工学的に応用されている物質・材料のほとんどは周期結晶である。非周期結晶を特徴づける非周期長距離秩序は1984年の準結晶の発見以前には、結晶に摂動が加わって引き起こされる特殊な事例と考えられていたが、現在では高压化での単一元素、鉱物、酸化物、高温超電導体、誘電体、電荷密度波、磁性体、金属間化合物、ソフトマターなどの多様でスケールの異なる系に見いだされ、従来の周期結晶には見られない新たな長距離秩序として注目されている。非周期結晶の物性を理解するための理論モデルは、構造が周期をもたないため、ブロッホの定理を基礎におくことが出来ない。特に、基本となる結晶周期が全くない正20面体準結晶は、どのように長距離秩序が伝播し構造が形成するのか、の安定化の起源、電子構造が原子構造の安定化に果たす役割、エネルギーとエントロピーによる安定化のバランス、非周期長距離秩序は基底状態でありうるのか等の基本的な問題が未解決なままである。
- (2) 物質のナノ領域に踏み込んで今までにない新しい物性を開拓することや相互作用のコントロールにより物性の制御を実現することが現在の物質・材料科学において重要な課題となっている。非周期長距離秩序をもつ準結晶は、従来の物質系では得られない金属結合-共有結合の結合転換や量子閉じ込めによる新奇な物性の発現が理論的には予想されている。しかし、複雑構造のため、応用以前に構造の理解が難しく、コントロールされた物性の制御は現在に至っても実現していない。最近では、Au-Al-Yb系正20面体準結晶において量子臨界現象が発見され(K. Deguchi, et. al., Nature Materials, 11 (2012) 1013.)、周期結晶の重い電子系での量子臨界現象との共通点が注目を集めている。また、希土類元素を構成元素に含む新たな2元素だけからなるR-Cd正20面体準結晶(R=Gd-Tm, Y)(A. I. Goldman, et. al., Nature Materials, 12 (2013) 714.)が発見された。
- (3) 準結晶の原子的構造の決定は、準結晶発見当初からの重要な課題の一つである。準結晶の構造解析は、高次元結晶構造解析の手法を用いる必要がある。フランス、スイス、スペイン、ドイツおよび日本の研究グループによって解析への努力が精力的になされてきており、研究代表者は高次元結晶構造解析の手法を、実空間位相回復法をもとに独自に発展させ、放射光X線回折実験により2007年に世界で初めて2元素からなるYb-Cd正20面体

準結晶の完全な構造解析の結果(高倉ら、Nature Materials 6 (2007) 58.)を報告した。しかし、いまだ原子的構造の詳細が明らかになっていない数多くの準結晶や近似結晶が存在しているのが現状である。

2. 研究の目的

- (1) 本研究は、希土類を構成元素に含む正20面体準結晶と、その関連複雑構造合金結晶(近似結晶)の構造解析を行い、非周期長距離秩序形成のメカニズムと安定性の起源について、構造的側面の知見を得ること、物性理解のための構造情報を提供することを目的とする。準結晶の構造解析例の蓄積により、将来的な非周期結晶工学による物性制御のための基礎を与えることが目標である。とくに、最近発見された、R-Cd正20面体準結晶(R=Gd-Tm, Y)の構造解析を行い、2000年に発見され、準結晶研究のプレイクスルーを導いたYb-Cd正20面体準結晶との構造の相違点を明らかにすることに重点を置いた。

3. 研究の方法

- (1) 希土類元素を構成元素に含む正20面体準結晶とその関連複雑構造合金結晶(近似結晶)の構造解析を進めるために、以下の3点に重点をおいて研究を推進した。
- (ア) 構造秩序の高い純良単準結晶試料と準結晶の近似結晶の育成・評価
  - (イ) 実験室X線を用いた準結晶試料の構造評価と放射光X線回折実験およびデータ解析
  - (ウ) クラスタモデル構築による高次元結晶構造解析と高次元MEM解析の連携による電子密度解析

4. 研究成果

- (1) 正20面体準結晶の高次元結晶構造モデルの基礎となる、正20面体クラスタの12配位パッキング配列を作り出す占有領域(occupation domain, or atomic surfaceと呼ばれる)をもとに、正20面体クラスタの18種類ある局所環境に対応したそれぞれの占有領域を特定し、その3次元立体形状を初めて明らかにした。この結果は、クラスタの12配位パッキング配列に基づく正20面体準結晶の構造モデルをTsai型クラスタ以外のBergman型およびMackay型クラスタへ適用するときの基礎になるもので、重要な結果である。

- (2) Yb-Cd-Mg 正 20 面体準結晶の詳細な原子の構造を放射光 X 線回折実験により初めて明らかにした。Yb-Cd-Mg 正 20 面体準結晶は Yb-Cd 正 20 面体準結晶の Cd 元素を Mg 元素で置き換えて得られる 3 元素かなる正 20 面体準結晶であり、Mg 元素による置換が最大 60% までに及ぶことが知られている。しかし、Mg 原子が単純にランダムに Cd 原子を置き換えていくのではないことは、Mg 置換による格子定数の変化が非線形であることから示唆されていたが、詳細が不明であった。5 種類の Mg 置換量の異なる Yb-Cd-Mg 正 20 面体準結晶試料の系統的な高次元結晶構造解析と Yb<sub>13.3</sub>Cd<sub>70.3</sub>Mg<sub>16.51/1</sub> 近似結晶の結晶構造解析から、Mg 置換における優先原子サイト存在を明らかにした。これらの結果は、3 元素からなる正 20 面体準結晶の構造解析の成功例としても重要な結果である。また、Mg 置換により、F 型の短距離秩序が発達することを X 線散漫散乱の観察から見出した。
- (3) R-Cd (R=Gd, Dy, Tm) 正 20 面体準結晶の詳細な原子の構造を放射光 X 線回折実験により初めて明らかにした。R-Cd 正 20 面体準結晶は 2013 年に Goldman らのグループにより発見された数少ない 2 元素だけからなる正 20 面体準結晶のひとつであり、同じく 2 元素だけからなる Yb-Cd 正 20 面体準結晶と基本的に同型構造と考えられたが、前者の希土類元素は局在磁気モーメントを持つものに対して、後者の Yb は 2 価で磁気モーメントをもたない。また、組成における希土類元素の割合が前者は後者に比べて少ないという特徴をもつ。R-Cd (R=Gd, Dy, Tm) 正 20 面体準結晶の高次元結晶構造解析の結果、Yb-Cd 正 20 面体準結晶の Yb が作る正 20 面体が R-Cd (R=Gd, Dy, Tm) 正 20 面体準結晶では部分的に Cd 元素で置き換わっていることが構造精密化の結果明らかとなった。
- (4) Sc-Zn 正 20 面体準結晶の詳細な高次元結晶構造解析を、放射光 X 線回折データを用いて行い、Yb-Cd 正 20 面体準結晶とほぼ同型構造であることを初めて明らかにした。また、X 線散漫散乱の絶対強度測定から、ブラッグ反射近傍に観測される異方的な分布をもつ散漫散乱は、準結晶特有のフェイゾン揺らぎで説明できることを示した。Sc-Zn 正 20 面体準結晶は基本的に Sc が Yb に、そして Zn が Cd に対応した Yb-Cd 正 20 面体準結晶と同型構造であるが、前者の組成比は ScZn<sub>7.33</sub> であり後者は YbCd<sub>5.7</sub> というように Sc の量が少ない。これは原子半径の大きい Sc 原子のサイトに部分的に Zn 原子が置

換するケミカルディスオーダーのためであることを、構造精密化の結果として明らかにした。このケミカルディスオーダーは同準結晶の構造を局所的に大きく歪ませること、そして、それがこの準結晶で観測される散漫散乱の主たる原因であることを示し、今まで微視的機構が未解明であったフェイゾン揺らぎと原子的構造の乱れの関係を指摘した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

- Hiroyuki Takakura, Radoslaw Strzalka, "Cluster environments in a twelve-fold packing model of icosahedral quasicrystals", Journal of Physics: Conference Series, 809 (2017) 012002-1-4. 査読有り doi:10.1088/1742-6596/809/1/012002.
- Tsunetomo Yamada, Hiroyuki Takakura, Marc de Boissieu, An Pang Tsai, "Atomic structures of ternary Yb-Cd-Mg icosahedral quasicrystals and a 1/1 approximant", Acta Crystallographica Section B, 73 (2017) 1125-1141. 査読有り doi:10.1107/S2052520617013270.
- Tsunetomo Yamada, Hiroyuki Takakura, T. Kong, P. Das, W. T. Jayasekara, A. Kreyssig, G. Beutier, P. C. Canfield, M. de Boissieu, A. I. Goldman, "Atomic structure of the i-R-Cd quasicrystals and consequences for magnetism", Physical Review B, 94 (2016) 060103-1-5. 査読有り doi:10.1103/PhysRevB.94.060103.
- Tsunetomo Yamada, Hiroyuki Takakura, Holger Euchner, Cesar Pay Gomez, Alexei Bosak, Pierre Fertey, Marc de Boissieu, "Atomic structure and phason modes of the Sc-Zn icosahedral quasicrystal", IUCrJ, 3 (2016) 1-12. 査読有り doi:10.1107/S2052252516007041

[学会発表](計 23 件)

- 高倉洋礼、「準結晶の高次元構造」、日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年
- 豊永詞、高倉洋礼、「セルフフラックス法による Al-Cu-Ru 正 20 面体準結晶の育成条件の検討」、第 22 回準結晶研究会、2018 年
- 高倉洋礼、「Zn-Sc 正 20 面体準結晶の X 線多重回折」、第 22 回準結晶研究会、2018

年  
高倉洋礼、京嶋亮介、「P型 Zn-Mg-Hf 正 20 面体準結晶の原子的構造」、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年  
Hiroyuki Takakura、Ryosuke Kyojima、「Identification of the atomic cluster of p-type Zn-Mg-Hf icosahedral quasicrystal」、24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography、2017 年  
Hiroyuki Takakura、Ryosuke Kyojima、「Structure of p-type Zn-Mg-Hf icosahedral quasicrystal」、Aperiodic CSES 国際会議 (招待講演)、2017 年  
菊池恵太、高倉洋礼、「Al-Ni-Rh 正 10 角形準結晶の 5 次元構造解析」、第 21 回準結晶研究会、2017 年  
金子佳広、高倉洋礼、「P型 Zn-Mg-Tm 正 20 面体準結晶の構造精密化」、第 21 回準結晶研究会、2017 年  
高倉洋礼、京嶋亮介、「P型 Zn-Mg-Hf 正 20 面体準結晶のクラスタータイプについて」、第 21 回準結晶研究会、2017 年  
山田庸公、高倉洋礼、蔡安邦、「Cd-Mg-Yb 正二十面体準結晶の原子的構造」、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年  
高倉洋礼、伊藤一馬、京嶋亮介、「Zn-Mg-TM (TM=Zr, Hf) 正 20 面体準結晶におけるリニアフェイゾン歪」、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年  
京嶋亮介、高倉洋礼、「P型 Zn-Mg-Hf 正 20 面体準結晶の単結晶育成」、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年  
D. Liu、T. Yamada、M. Mihalkovic、H. Takakura、M. de Boissieu、「Diffuse scattering, phason fluctuations and atomic scale simulation in the Zn-Sc icosahedral quasicrystal」、13<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals、2016 年  
Ireneusz Buganski、Radoslaw Strzalka、Hiroyuki Takakura、Janusz Wolny、「The statistical description of the Cd-Yb icosahedral quasicrystal with the application of the novel concept of the phason disorder correction」、13<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals、2016 年  
Tsunetomo Yamada、Hiroyuki Takakura、An Pang Tsai、「Atomic structure of ternary Yb-Cd-Mg icosahedral quasicrystals」、13<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals、2016 年  
Hiroyuki Takakura、Radoslaw Strzalka、「Cluster environments in a twelve-fold packing model of icosahedral quasicrystals」、13<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals、2016 年  
高倉洋礼、「Tsai 型正 20 面体準結晶の局

所クラスター環境 II」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年

Hiroyuki Takakura、「Atomic structures of rare-earth containing icosahedral quasicrystals」、Toyota RIKEN International Workshop 2015(国際会議) (招待講演)、2015 年

Tsunetomo Yamada、Hiroyuki Takakura、Tai Kong、Paul Canfield、Alan I Goldman、Guillaume Beutier、Marc de Boissieu、「Atomic structure of R-Cd (R=Gd, Dy, and Tm) icosahedral quasicrystals」、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年  
Tatsuki Uchino、Hiroyuki Takakura、「Structure of the orthorhombic e16 phase in the Al-Pd-Ru system」、Aperiodic2015 (国際会議) 2015 年

21 Tsunetomo Yamada、Hiroyuki Takakura、Marc de Boissieu、An Pang Tsai、「Atomic structure and diffuse scattering of ternary Yb-Cd-Mg icosahedral quasicrystal」、Aperiodic2015 (国際会議) 2015 年

22 Hiroyuki Takakura、Ryota Mizuno、「Multiple diffraction in an icosahedral Al-Cu-Ru quasicrystal: X-ray experiment and simulation」、Aperiodic2015 (国際会議) 2015 年

23 Hiroyuki Takakura、「Structure models of icosahedral quasicrystals」、Aperiodic2015 (国際会議) (招待講演) 2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高倉 洋礼 (TAKAKURA HIROYUKI)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：30284483

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )