

平成 30 年 6 月 2 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06426

研究課題名(和文) 12角形原子コラムを含む配位多面体構造および近似結晶構造の特徴

研究課題名(英文) Crystallographic relation between coordination-polyhedron structures involving dodecagonal atomic columns and approximant-phase structures related to the dodecagonal quasicrystal

研究代表者

小山 泰正 (Koyama, Yasumasa)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20150295

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)：12角形準結晶の原子配列中には、12角形原子コラムや12角形構造ユニットの存在を見取ることができる。本研究課題では、これら構造単位を結晶構造に含む、Mn-Si-V合金での近似結晶Hと相、および金属間化合物相を取り上げて、(H)構造変化の結晶学的特徴および相とH相の結晶学的相関について、主に透過型電子顕微鏡を用いて、その詳細を明らかにした。その結果、Hおよび相の結晶構造中には12角形原子コラムおよび12角形構造ユニットを構造単位とする階層性が存在すること、これら近似結晶での階層性は12角形準結晶が示す自己相似性に直接関係することが示された。

研究成果の概要(英文)：Dodecagonal atomic columns and dodecagonal structural units have been so far proposed to be involved in an atomic arrangement of the dodecagonal quasicrystal. The purpose of our study thus focuses on the crystallographic relation between the dodecagonal quasicrystal and the intermetallic-compound H, , and phases in the Mn-Si-V alloy system. Remark that the H and phases can be identified as approximant phases for the dodecagonal quasicrystal. Concretely, we have investigated the crystallographic features of the (H) structural change and the crystallographic relation between the and H phases mainly by transmission electron microscopy. As a result, it was found that the crystal structures of the H and phases involved structural hierarchies, which were characterized by dodecagonal structural units as well as dodecagonal atomic columns. It was also proposed that the structural hierarchies should be directly associated with self-similarity in the dodecagonal quasicrystal.

研究分野：固体物理

キーワード：準結晶 12角形準結晶 近似結晶 12角形原子コラム 配位多面体構造 結晶構造の階層性 透過型電子顕微鏡 Mn-Si-V合金

1. 研究開始当初の背景

(1) 合金における準結晶の原子配列は、自己相似性を有する準周期格子点に位置する原子コラムや巨大原子クラスターによって特徴付けられる。注目すべき点は、これら原子コラムおよび巨大原子クラスターが、3d 遷移金属を含む金属間化合物相に存在する複雑な結晶構造、すなわち、配位多面体構造においても見出されることである。配位多面体構造に関しては、我々の従来研究において、結晶構造の階層性、すなわち、異なるスケールにおける異なる構造単位の存在が見出されており、実際、例えば 12 配位多面体および 12 配位多面体が連なった 10 角形原子コラムがそれぞれ異なる階層での構造単位として同定されている。以上のことは準結晶の原子配列が有する自己相似性と、配位多面体構造が有する結晶構造の階層性が、密接に関係する可能性を示唆している。

(2) 合金における準結晶の中で、12 角形準結晶は、12 回対称性と 1 方向に沿った結晶周期により特徴付けられる。熱力学的に安定な試料を得ることが困難なために、その特徴は準結晶の中でも特に十分に理解されていないものの、12 角形準結晶の原子配列には、14 配位多面体から成る 12 角形原子コラム、および 12 角形原子コラムの集合として特徴付けられる 12 角形構造ユニットが存在することが指摘されており、12 角形準結晶の基本構造単位として見做せる可能性が示唆される。

2. 研究の目的

本研究課題では、準結晶の統一的な理解を最終目的として、特に 12 角形準結晶の原子配列の特徴について、合金に見られる配位多面体構造での結晶構造の階層性を通して理解することを目的とした。ただし熱力学的に安定な 12 角形準結晶を得ることは困難なため、本研究課題では 12 角形準結晶自体ではなく、12 角形準結晶と共通して 12 角形原子コラムおよび 12 角形構造ユニットをその結晶構造に含む、Mn-Si-V 合金系における近似結晶 H および H 相、さらに関連する金属間化合物相として、12 角形原子コラムを含む相を取り上げた。そして、12 角形原子コラムおよび 12 角形構造ユニットをそれぞれ異なる階層での構造単位と仮定し、これら構造単位の形成や再配列という観点から、主に 2 つの検討課題、すなわち、Mn-Si-V 合金系における (1) H 相および (H) 構造変化の特徴、ならびに (2) および H 相の間の結晶学的相関について、主に透過型電子顕微鏡を用いて調べた。

3. 研究の方法

上述の検討課題を遂行するために具体的に採った方法は以下に述べる通りである。まず、合金試料作製のため、純度 99.9% の粒状金属 Mn、Si、および V を所定の量秤量し、高

周波溶解により合金塊を作製した。次に、得られた合金塊を、石英管との反応を防止するため Mo シートで梱包した後、石英管中に真空封入し、溶体化処理および熱処理を行った。合金試料の仕込み組成、および実際に行った溶体化および熱処理の内容に関しては、具体的な検討課題に応じて異なるため、以下の研究成果の欄で述べる。得られた合金試料の評価としては、粉末 X 線回折曲線の測定、および必要に応じて ICP 発光分光分析装置を用いた組成分析を行った。そして、目的とした状態が確認された試料について、その結晶学的特徴の詳細を、透過型電子顕微鏡を用いて、電子回折図形、対応する明・暗視野像、および高分解能像を撮影することにより調べた。電子顕微鏡観察用の試料は、Ar イオンミリングにより作製した薄片である。

4. 研究成果

(1) Mn-Si-V 合金系における H 相および (H) 構造変化の特徴

本検討課題では、12 角形原子コラムおよび 12 角形ユニットを含み、12 角形準結晶の近似結晶と見做される H 相を対象に、H 相の結晶学的特徴、および (H) 構造変化の特徴について、主に透過型電子顕微鏡を用いて調べた。ここで、従来報告されている平衡状態図に基づいて決定された合金試料の仕込み組成は、Mn-20at.%Si-10at.%V および Mn-17at.%Si-9at.%V である。

(a) Mn-20at.%Si-10at.%V 合金試料

Mn-20at.%Si-10at.%V 試料は、主に近似結晶 H 相の結晶学的特徴を調べるために使用された。実際、この組成の合金試料から得られた粉末 X 線回折曲線から、合金試料が、主に $P6/mmm$ 対称性を有する H 構造領域から成ることが確認された。透過型電子顕微鏡による観察においても試料が主に H 構造領域から成る

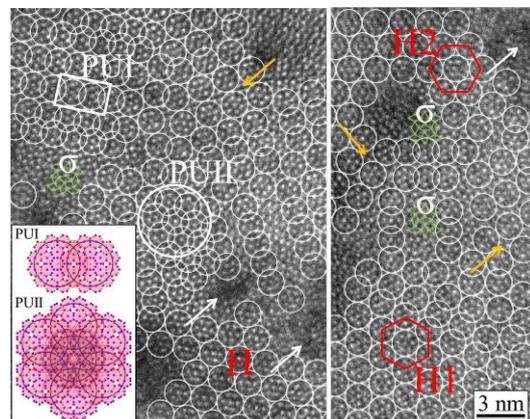


図 1 構造欠陥を含む H 構造領域から得られた高分解能像。電子線の入射方向は $[0001]_H$ であり、12 角形原子コラムのコラム軸に平行な方向である。また、像中の 1 つの輝点は 1 つの 12 角形原子コラムに対応しており、1 つの白丸は 1 つの 12 角形構造ユニットに対応している。

ことが確認されたが、特徴的な点として、構造欠陥を基本的に含まずに一様なコントラストを示す領域と、多数の構造欠陥を含む領域が見つかった。そこで、これら領域の詳細を調べるため、高分解能像を撮影したところ、H構造が12角形構造ユニットの規則正しい配列により特徴付けられることが確認された。他、典型的な構造欠陥として、互いに侵入する形で配列した12角形構造ユニットや、12角形構造ユニットの正方晶配列が見つかった(図1)。ここで興味深い点の1つは、これらの構造欠陥が、原子というよりも12角形構造ユニットの配列の違いにより特徴付けられることである。

(b) Mn-17at.%Si-9at.%V 合金試料

Mn-17at.%Si-9at.%V 試料は、() H構造変化の特徴を調べるために使用された。高周波溶解により得られた合金塊を、まず、準安定 単相状態を得るため、溶体化処理として1273 Kで24時間保持した後、() H

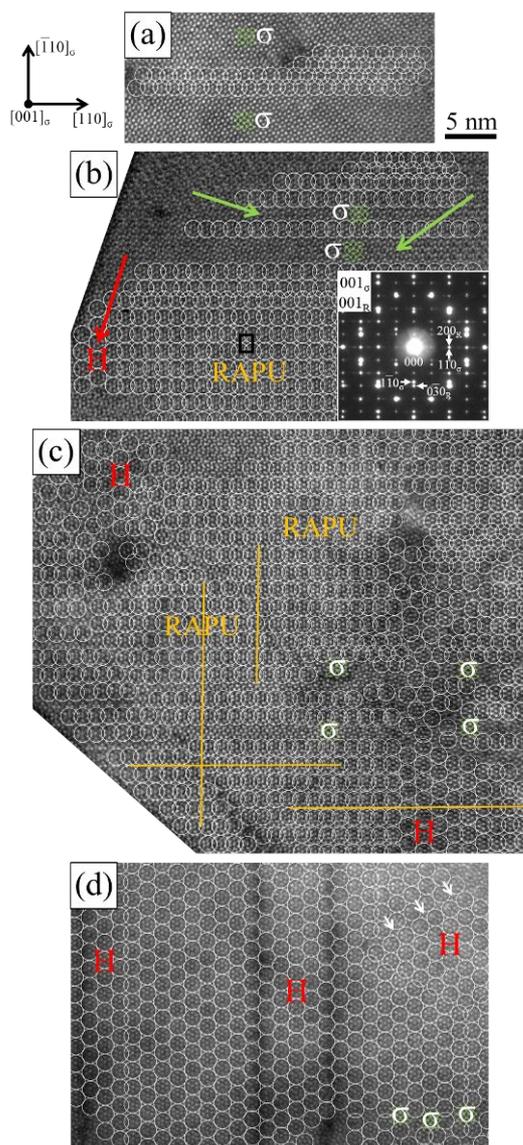


図2 Mn-17at.%Si-9at.%V組成の(a-c)8時間および(d)100時間熱処理した試料から得られた高分解能像

を進行させるための熱処理として、1073 Kで8~100時間保持した。結果として、実際、粉末X線回折曲線から、溶体化試料が主に反応の始状態としての構造領域から成ること、100時間焼鈍した熱処理試料が主に反応の終状態としてのH構造領域から成ること、そして、8時間焼鈍した熱処理試料が() H反応の途中の段階にあることが確認された。

() H反応の特徴について詳細に調べるため、透過型電子顕微鏡を用いてそれぞれの合金試料を観察した。図2(a-c)に8時間熱処理試料から得られた高分解能像、および(d)には100時間熱処理試料から得られた高分解能像を示す。(a)、(b)、(c)、および(d)の順番でH構造領域の体積が大きくなっていくことが気付かれるが、本研究では、これらが直接() H構造変化の進行を反映していると仮定して解析を進めた。結果として、() H構造変化は、12角形構造ユニットが互いに侵入する形で長方形配列した準安定領域が母相中に出現し、H構造領域がこの準安定領域に接する形で核生成して成長することにより進行することが分かった。重要な点は、この準安定状態もまた12角形原子コラムおよび12角形構造ユニットの配列により理解されること、また、12角形構造ユニットの出現は、この準安定状態の出現に伴うことである。

(2) Mn-Si-V合金系における およびH相の結晶学的相関

本検討課題で作製したMn-Si-V合金試料の組成は(15-20)at.%Si-(0-5)at.%Vである。高周波溶解により得られた合金塊に対して行った溶体化および熱処理の条件は、それぞれ1273 Kで24時間保持および1073 Kで100時間保持である。粉末X線回折曲線の測定により、17at.%Si-3at.%V合金試料において(+ H)共存状態が確認されたため、主にこの組成の試料の結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡を用いて調べた。

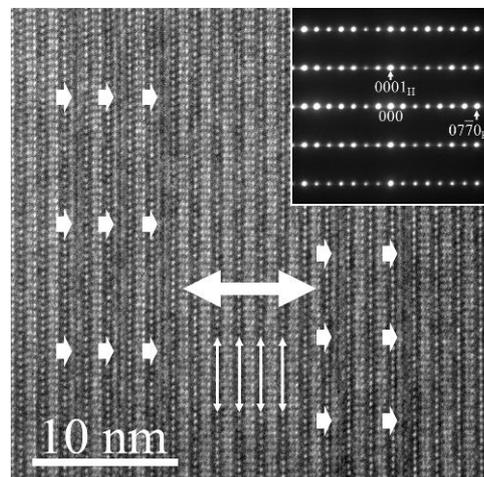


図3 (+ H)共存試料のH構造領域から得られた高分解能像および対応する電子回折図形

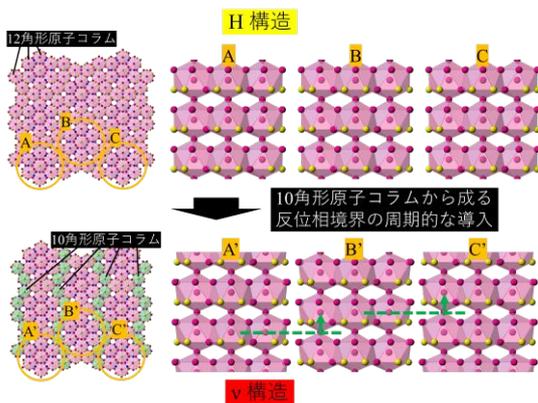


図4 Hおよび V構造の模式図

17at.%Si-3at.%V 合金試料の透過型電子顕微鏡の結果、まず、(+ H)共存領域から、およびH構造の間の結晶方位関係「N(001) // N(0001)_H, N(010) // N(0110)_H」が決定された。この方位関係において、特に両構造における12角形原子コラムのコラム軸が互いに平行に存在することが注意される。さらに、およびH構造領域は、明視野像中に線状のコントラストとして現れる、多数の構造欠陥を含むことが分かった。興味深い点は、これら線状のコントラストがおよびH構造における12角形原子コラムのコラム軸に平行なことである。そこで、これらの特徴の詳細を調べるため、高分解能像を撮影した。

図3に、撮影した高分解能像の一例として、H構造領域から得られた高分解能像を、対応する電子回折図形と共に示す。電子線の入射方向はN(2110)方向であり、12角形原子コラムのコラム軸に垂直な方向である。像中の細い両矢印の方向は12角形原子コラムのコラム軸に平行であり、またその位置は12角形構造ユニットの中心位置に対応している。注目すべき点は、太い両矢印で示されたようなH構造領域の左右に、矢印で示された、線状の暗いコントラストを示す反位相境界が存在することである。原子位置の検討により、これら反位相境界は、その境界上で、14配位多面体から成る12角形原子コラムから、12配位多面体から成る10角形原子コラムへの変換を伴うことが理解された。特筆すべき点はこの変換により局所的な原子配列が構造と同型になることである。以上の結果に基づき、構造は、10角形原子コラムから成る反位相境界がH構造に対して周期的に導入された変調構造として見做されることが結論された(図4)。

(3) 平面波モデルを用いたH相および12角形準結晶における原子配列の検討

上述の2つの検討課題に加え、本研究では、近年我々が10角形準結晶に対して用いたものと類似のモデルを用いて、近似結晶H相の原子配列を再現し、さらに12角形準結晶における原子配列について検討した。

本研究で使用したモデルの特徴は、逆空間

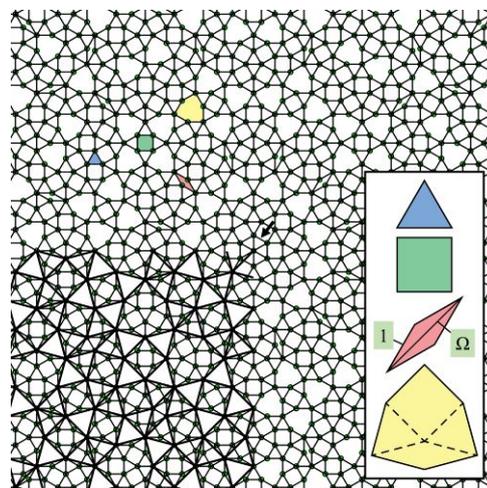


図5 計算により得られた12角形準結晶の準周期格子

における対称性を考慮し、12個の平面波を単に重ねることで原子位置を予言できるという点である。本研究では、まず、H構造に対して、モデルの妥当性を検討し、実際、2種類のパラメータを適切に設定することでH構造の原子位置を再現できることが明らかになった。ここで特に注意される点は、使用した12個の波数ベクトルを結んで形成される多角形が、正12角形ではなく、6回対称性を有するようにならずに歪んでいる点であり、この点が近似結晶H相の擬12回対称性と直接対応することである。そこで、本研究では、さらに、H構造の場合と同じパラメータの値を用いて、波数ベクトルを結んでできる形を正12角形にすることにより、12角形準結晶の原子配列を提案した。

得られた12角形準結晶の原子配列について、その特徴を理解するため、準周期格子を抽出した(図5)。図に示されているように、この準周期格子に対応するタイリングは正三角形、正方形、菱形、および歪んだ六角形から構成されている。歪んだ六角形に関しては、挿入図にあるように、2つの正三角形、1つの正方形、および1つの菱形の集合と見做せるため、結局、図中のタイリングは基本的に正三角形、正方形、および菱形により構成される。ここで、H構造に対応するタイリングは正三角形および正方形のみで構成されるため、新たな菱形の存在が12角形準結晶を特徴付けている。興味深い点として、この菱形の辺と対角線の長さの比は無理数 $\phi = 2\cos 15^\circ = (\sqrt{3}+1)/2 \approx 1.932$ であり、10角形準結晶での黄金比 ϕ に対応するような値であることが予想される。実際、図5の準周期格子を ϕ 倍し、 15° 回転して得られるパターン(図左下の太線)の頂点は、元の準周期格子の頂点に重なる。このことは12角形準結晶の自己相似性が ϕ によって特徴付けられる可能性を示唆している。

(4) まとめ

以上要約すると、本研究課題では、12角形

準結晶の原子配列に含まれる、14 配位多面体が 1 次元的に連なった 12 角形原子コラム、および 12 角形原子コラムの集合として特徴付けられる 12 角形構造ユニットをそれぞれ異なる階層における構造単位と仮定し、これら構造単位の形成や再配列という観点から、Mn-Si-V 合金系に存在する近似結晶 H および相、そして相を取り上げ、H 相および (H) 構造変化の特徴、ならびに H および相の結晶学的相関について、主に透過型電子顕微鏡を用いて検討した。結果として、例えば、(H) 構造変化において、12 角形構造ユニットが互いに侵入する形で長方形配列した準安定領域の出現が重要な役割を果たしていること、また、H および H 相の結晶学的相関に関して、H 構造に対する、12 角形原子コラムから 10 角形原子コラムへの変換を伴う反位相境界の周期的な導入により特徴付けられることが明らかになった。さらに、逆空間での視点からの検討により、H 構造の原子配列を再現する単純な平面波モデルを用いて、12 回対称性および無理数 $\tau = 2\cos 15^\circ = (3+1)/2 \approx 1.932$ によって特徴付けられる自己相似性を持った準周期格子が得られることが示され、同時に 12 角形準結晶の原子配列が提案された。以上の結果は、近似結晶 H 相および H 相の結晶構造が、実際、12 角形原子コラムや 12 角形構造ユニットをそれぞれ構造単位とするような異なる階層を有すること、また、この階層性と 12 角形準結晶の原子配列が有する自己相似性に関して、逆空間での単純な対応が存在することを意味している。

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 19 件)

K. Nakayama, T. Komatsuzaki, Y. Koyama, Crystallographic features of the approximant H (Mn_7Si_2V) phase in the Mn-Si-V alloy system, *Philos. Mag.*, in press. (査読有)
DOI:10.1080/14786435.2018.1459058

K. Nakayama, D. Kurihara, Y. Koyama, Crystallographic Relationship between the ($Mn_{82}Si_{18}$) and H (Mn_7Si_2V) Phases in the Mn-Si-V Alloy System, *Mater. Trans.*, in press. (査読有)
DOI:10.2320/matertrans.MD201712

K. Nakayama, M. Nakagawa, Y. Koyama, Possible nucleus of the Bergman cluster in the Zn-Mg-Y alloy system, *Philos. Mag.* 98 (2018) 219-236. (査読有)
DOI:10.1080/14786435.2017.1400703

K. Nakayama, H. Tsuruta, Y. Koyama,

Formation of giant atomic clusters in the γ -Samson (γ - Al_3Mg_2) phase of the Al-Mg alloy system, *Acta Mater.* 128 (2017) 249-257. (査読有)
DOI:10.1016/j.actamat.2017.02.019

K. Nakayama, A. Mizutani, Y. Koyama, Crystallographic Features and State Stability of the Decagonal Quasicrystal in the Al-Co-Cu Alloy System, *J. Phys. Soc. Japan.* 85 (2016) 114602(1)-114602(9). (査読有)
DOI:10.7566/JPSJ.85.114602

他 14 件

[学会発表](計 45 件)

K. Nakayama, D. Kurihara, Y. Koyama, Crystallographic Relation between the γ and H Phases in the Mn-Si-V Alloy System, 2016 MRS Fall Meeting, Hynes (Boston), 2016.11.29.

中川雅也, 仲山啓, 小山泰正, Zn-Mg-Y 合金における H 構造と三次元準結晶との結晶学的相関, 日本金属学会 2016 年秋季(第 159 回), 大阪大学豊中キャンパス, 2016.9.21.

K. Nakayama, T. Komatsuzaki, Y. Koyama, Crystallographic features of the approximant H phase in the Mn-Si-V alloy system, THERMEC '2016, Messe Gratz (Gratz), 2016.6.1.

小松崎巧, 仲山啓, 井上靖秀, 小山泰正, Mn-Si-V 合金における近似結晶 H 相の結晶構造と構造欠陥の特徴, 日本金属学会 2015 年秋季(第 157 回)講演大会, 九州大学伊都キャンパス, 2015.9.16.

他 4 1 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 泰正 (KOYAMA, Yasumasa)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 20150295

(2) 研究分担者

仲山 啓 (NAKAYAMA, Kei)
早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号: 30732193

(3) 研究協力者

井上 靖秀 (INOUE, Yasuhide)
早稲田大学・各務記念材料技術研究所・招聘研究員