

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560003

研究課題名（和文） 非周期長距離秩序構造における原子結合性

研究課題名（英文） Atomic bonding nature in aperiodic long-range ordered structures

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

研究成果の概要（和文）：複雑構造を持つ準結晶およびその近似結晶の非周期結晶工学の基礎を与えるために、幾つかの系において単結晶の育成と結晶構造解析を試みた。その結果、1.6 nm 周期をもつ Al-Ni-Ru 正 10 角形準結晶と近似結晶の数 mm 大の単結晶を、フラックス法を用いて育成することに初めて成功した。また、Al-Cr-Cu 系では 1.2 nm 周期の正 10 角形準結晶の 3/2-2/1 高次近似結晶の単結晶を育成することに初めて成功した。高融点元素を含む Al 系準結晶では、フラックス法による比較的低温での単結晶育成が可能である。

研究成果の概要（英文）：To give the basis of the aperiodic-crystal engineering, for quasicrystals and related approximant crystals, single crystal growths and crystal structure analyses have been attempted in several alloy systems. Single crystals, with a typical size of several millimeters of a decagonal phase with 1.6 nm periodicity and approximant crystals in the Al-Ni-Ru system were grown successfully by the flux method. Single crystals of a higher-order, 3/2-2/1, approximant to a decagonal phase with 1.2 nm periodicity have also been grown successfully. The flux method makes possible to grow single crystals of Al-based quasicrystals, which contain high-melting-point metal as constituent elements, at relatively low-temperatures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：結晶工学、解析・評価、結晶成長、金属物性

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在の物質基礎科学においては、物質のナノ領域に踏み込んで今までに無い新しい物性を開拓すること、相互作用のコントロールによる物性の制御が重要な課題である。一方、おもに工学的に応用されている物質・材料は周期結晶である。非周期結晶を特徴付け

る非周期長距離秩序は 1984 年の準結晶発見以前には、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。しかし、現在では、高圧化での単一元素結晶、鉱物、酸化物、高温超伝導体、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種多様な系に見出され、従来の結晶とは異

なる新たな長距離秩序として注目されている。それらの物理的性質を理解するための理論モデルは、非周期構造のため、結晶におけるブロッホの定理を基礎におくことができない。特に基本となる結晶周期がまったくない準結晶は、どのように非周期長距離秩序が伝播し形成するのか、非周期秩序の安定化の起源、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絶対零度での基底状態か等の基本的で未解決な問題が多数存在する。

(2) 準結晶は構造のチューニングにより、従来の物質系では得られない相互作用や量子閉じ込めによる新しい物性を発現する可能性をもつ物質群であることは、近似結晶において指摘された（金属結合と共有結合の結合転換, K. Kirihara et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3468）。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。

(3) 準結晶の原子構造の決定は通常の構造解析手法ではなく、高次元結晶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構造解析手法を、実空間位相回復法をもとに独自に発展させ、放射光を用いた X 線回折実験により 2007 年に世界ではじめて完全な 2 元素からなる正二十面体準結晶の構造解析の結果を報告した（高倉ら, Nature material 6 (2007) 58-63.）。この結果にもとづき、3 元素からなる同型の正二十面体準結晶の動的構造解析がはじめて可能になった（M. de Boissieu et al., Nature material 6 (2007) 977-984）。しかし、いまだ構造の詳細が原子レベルで解明されていない数多くの準結晶や近似結晶が存在する。

2. 研究の目的

現在では、多くの準結晶や近似結晶がいろいろな合金系において形成することは知られるが、単結晶試料が得られていない、もしくは、試料の結晶性がよくないために、原子レベルで構造の詳細が解明されていないものが大多数である。本研究では、通常の結晶とは異なった非周期長距離秩序構造を持つ準結晶およびその近似結晶の、将来的な非周期結晶工学の基礎を与えることを目標に、純良な単結晶試料の育成の検討とそれによってえられた結晶の同定、構造解析を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) いままで報告されてきた準結晶や近似結晶の多くは、複数の元素を所定の組成となるように秤量し、溶融合金化、そして引き続いた熱処理というプロセスを経て得られた凝固固体中に見出されたものである。条件によっては、単相試料が得られる場合があるが、多くの場合は多相である。また、単相試料であっても、単結晶粒のサイズが小さいために、電子顕微鏡による解析・評価に留まっていた場合が多い。X線による構造解析・評価を可能とする単結晶育成のために、本研究では、フラックス（溶液成長）法を用いる。

(2) フラックス法においては、物質の融点に比べてはるかに低い温度において結晶を成長させることができる一方で、初期組成や冷却速度が目的結晶の成長に大きく依存する。初期組成と冷却速度および取り出し温度について詳細に検討する。

(3) 育成された結晶同定、結晶性評価および結晶構造解析を通常の結晶構造解析または、高次元結晶構造解析の手法を用いて行う。

4. 研究成果

(1) Al-Ni-Ru 合金系

① 正十角形準結晶と関連近似結晶のフラックス法による結晶育成条件の詳細を明らかにした。これにより、数ミリメートル程度の単結晶を再現性よく育成できることを確立した(図 1)。1.6nm 周期をもつ正十角形準結晶は初期組成 $Al_{80}Ni_{16}Ru_4$ 、冷却速度 $-2^{\circ}C/h$ 、電気炉取り出し温度 $900\sim 930^{\circ}C$ で得られる。

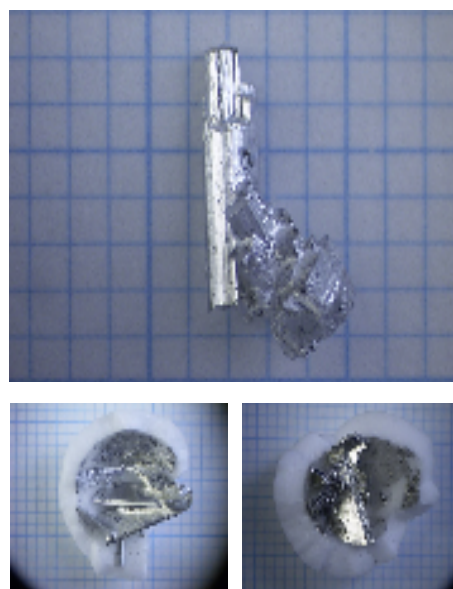


図 1 育成された (a) Al-Ni-Ru 正 10 角形準結晶、(b) 斜方晶 $Al_{13}(Ni, Ru)_4$ 近似結晶、(c) 単斜晶 $Al_{13}(Ni, Ru)_4$ 近似結晶。目盛は 1mm。

準結晶の組成は EPMA による組成分析の結果、 $\text{Al}_{75.2}\text{Ni}_{14.6}\text{Ru}_{10.2}$ と求めた。単斜晶近似結晶は、同じ初期組成で、990~1000°Cの取り出し温度で得られた。斜方晶近似結晶は初期組成 $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{18}\text{Ru}_2$ で、930~950°Cの取り出し温度で得られた。回折パターンから構造規則性の高い準結晶であることが分かった (図 2)。

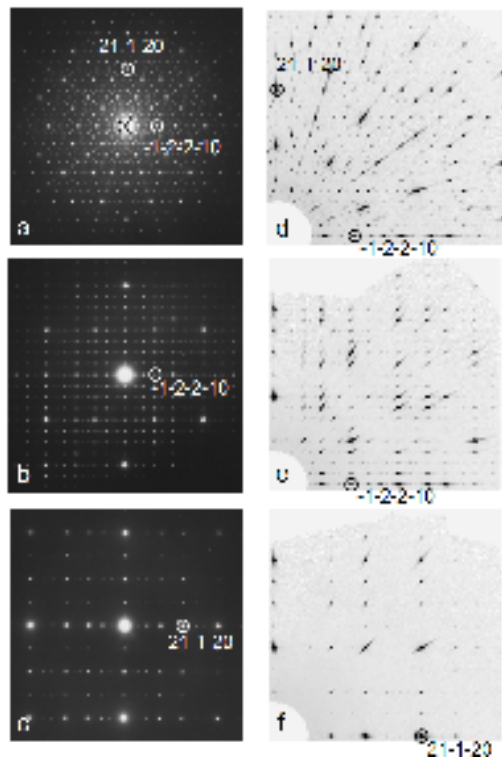


図 2 1.6nm 周期をもつ Al-Ni-Ru 正 10 角形準結晶の電子回折パターン (a), (b), (c) と対応する X 線回折パターン (d), (e), (f)。

② 単斜晶 $\text{Al}_{13}(\text{Ni}, \text{Ru})_4$ 近似結晶の単結晶 X 線構造解析を行い、空間群が $C2/m$ に属し、単位胞中に 102 個の原子を含む構造であることを明らかにした。斜方晶 $\text{Al}_{13}(\text{Ni}, \text{Ru})_4$ 近似結晶との原子構造の比較により、両方の近似結晶で Ru と Ni 原子には明確なケミカルオーダーは存在しないが、特定の原子サイトのみで Ni と Ru 原子の占有率がほぼ半々になるという規則性があることを明らかにした。この特定の原子サイトは、一辺が 0.47nm の五角形と菱形をモチーフとして近似結晶構造をあらわした場合に、菱形の短い体対角線の頂点位置に対応する。Al-Ni-Ru 正 10 角形準結晶と近似結晶に共通する構造単位と考えられる五角形カラム状クラスターの Ni と Ru 原子のケミカルオーダーが、共通する周期軸の周期 1.6nm と 0.8nm の違いに関連していることが示唆される結果が得られた。

③ 近似結晶の結晶構造解析で得られた知見に基づき、Al-Ni-Ru 正 10 角形準結晶の空間

群 $P10_3mc$ に属す 5 次元結晶構造モデルを構築した。この構造モデルにより、電子顕微鏡の HAADF-STEM 像で観測されている特徴的な遷移金属分布を解釈することができた。1.6nm という長周期構造を持つ正 10 角形準結晶の構造解明につながる結果を得た。

(2) Al-Cr-Cu 系

① 1.2nm 周期をもつ正 10 角形準結晶の $3/2-2/1$ 斜方晶近似結晶のミリメートルサイズの単結晶を再現性よく育成できる条件を得た。初期組成 $\text{Al}_{80}\text{Cr}_4\text{Cu}_{16}$ で、800°Cの取り出し温度によって、五角形板状の $3/2-2/1$ 斜方晶近似結晶を含む結晶 (図 3) が、柱状の $\bar{3}m$ 相結晶 (六方晶) と共に成長する。

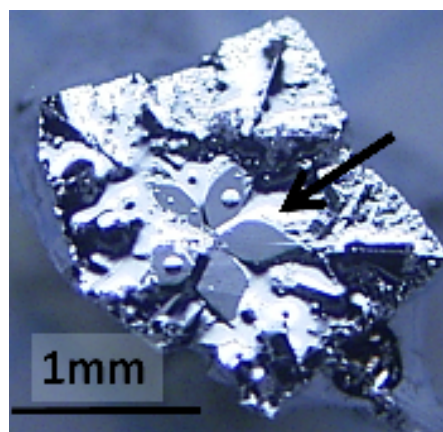


図 3 1.2nm 周期をもつ正 10 角形準結晶の $3/2-2/1$ 斜方晶近似結晶を含む五角形板状結晶。

② $3/2-2/1$ 斜方晶近似結晶は、過去において単結晶構造解析がなされていない高次近似結晶である。空間群は $Amm2$ (No. 38)、格子定数は $a=1.260\text{nm}$, $b=3.284\text{nm}$, および $c=2.389\text{nm}$ である。単結晶 X 線構造解析の結果、 a 軸に垂直な原子面が 6 層積み重なった構造であることが判明した。 a 軸投影構造は一辺が 0.66nm の六角形と星形のタイリングで表される。直径 0.48nm の五角形柱状原子クラスターが、中心をタイリングの頂点と一致して配列した構造をしている。遷移金属元素である Cr と Cu がタイリングの頂点位置と辺上の 2 つの位置に配置する構造となっている。この $3/2-2/1$ 近似結晶構造は、1.2nm 周期をもつ正 10 角形準結晶の構造解明につながる結果を得た。

(3) そのほかに、YbCd 正 20 面体準結晶を 3 元系に拡張した $\text{Yb}_{12}\text{Mg}_{52}\text{Cd}_{36}$ 準結晶の低密度消去法による位相回復にもとづく電子密度解析から Yb と Mg がケミカルオーダーした構造であることの知見を得た。また、Ag-In-Yb 正 20 面体準結晶の 5 回軸に垂直な表面構造解析を行い、優先的に表れる面が菱

型正 30 面体クラスター中心を通る断面であることを明らかにした。

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 3 件)

- ① C. P. Gomez, H. Takakura, A. Yamamoto, A. P. Tsai, Analysis of structure and chemical order in a ternary Yb₁₂Mg₅₂Cd₃₆ quasicrystal, Acta Crystallographica A67 C631-631. 2011, 査読無
- ② S. Dasai, H. Takakura, Solution growth of a decagonal quasicrystal and its related periodic crystals in the Al-Ni-Ru system, Philos. Mag. 91, 2434-2442, 2011, 査読有
- ③ H. R. Sharma, M. Shimoda, K. Sagisaka, H. Takakura, J. A. Smerdon, P. J. Nugent, R. McGrath, D. Fujita, S. Ohhashi, A. P. Tsai, Structure of the fivefold surface of the Ag-In-Yb icosahedral quasicrystal, Physical Review B, 80, 121401(R) 1-4, 2009, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 高倉洋礼, 準結晶の構造、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 26 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、西宮市
- ② 村上博洋、高倉洋礼、Al-Cr-Cu 正 10 角形準結晶の 3/2-2/1 斜方晶近似結晶の形成と構造、2011 年日本結晶学会年会、2011 年 11 月 24 日、北海道大学学術交流会館、札幌市
- ③ 高倉洋礼、1.6nm 周期の正 10 角形準結晶に関連した Al-Cu-Rh 斜方晶の構造、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 22 日、富山大学五福キャンパス、富山市
- ④ 高倉洋礼、Icosahedral quasicrystal - Example of the CdYb QC - Step by step structure determination、IUCr 2011 Satellite meeting, Aperiodic Crystals for Beginners、2011 年 9 月 1 日、アルカラ大学・スペイン、アルカラ・デ・エナレス
- ⑤ 高倉洋礼、太細翔吾、山本昭二、1.6 nm 周期を持つ Al-Ni-Ru 正十角形準結晶の構造モデル、日本結晶学会年会創立 60 周年記念大会、2010 年 12 月 5 日、大阪大学コンベンションセンター、大阪府吹田市
- ⑥ 太細翔吾、高倉洋礼、Solution growth of a decagonal quasicrystal and its related periodic crystals in the

Al-Ni-Ru system、11th International Conference on Aperiodic Crystals、2010 年 6 月 14 日、北海道大学学術交流会館、北海道札幌市

- ⑦ 高倉洋礼、Structural feature of Yb-Cd type icosahedral quasicrystals、11th International Conference on Aperiodic Crystals、2010 年 6 月 14 日、北海道大学学術交流会館、北海道札幌市
- ⑧ 太細翔吾、高倉洋礼、斜方晶 Al₁₃(Ru, Ni)₄ 近似結晶の単結晶 X 線構造解析、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学、津島キャンパス
- ⑨ 泉俊明、高倉洋礼、柏本史郎、Zn-Mg-Dy 正十角形準結晶の形成条件 2、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学、黒髪キャンパス
- ⑩ 高倉洋礼、Atomic structure of P-type icosahedral quasicrystals from a unified viewpoint、6th International Conference on Aperiodic Crystals、2009 年 9 月 14 日、リバプール大学、リバプール、イギリス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[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

石政 勉 (ISHIMASA TSUTOMU)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10135270

(3) 研究分担者

柏本史郎 (KASHIMOTO SHIRO)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60329852

(4) 連携研究者

蔡 安邦 (TSI AN PANG)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90225681

(5) 連携研究者

山本昭二 (YAMAMOTO AKIJI)

物質・材料研究機構・名誉フェロー

研究者番号：90344431