

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400354

研究課題名(和文) アルミ・遷移金属系 F 型正二十面体準結晶及び関連合金の構造解明

研究課題名(英文) Structural study of F-type icosahedral quasicrystals and related compounds in Al-transition metal alloys

研究代表者

藤田 伸尚 (Fujita, Nobuhisa)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70431468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000 円

研究成果の概要(和文)：準結晶の発見から30余年、その構造は依然として十分に解明されておらず、物質科学における難問の一つとして残されている。本研究では、アルミ基正二十面体準結晶の構造を実験と理論の両面から明らかにするため、準結晶と局所的に類似した構造を持つ新しい近似結晶を探索し、その構造をX線回折法を用いて調べることにより準結晶の構造に関する新しい知見を得ようと試みた。その結果、新しい近似結晶を複数発見することに成功し、その構造が二種類のクラスタによる空間充填構造として理解できることを示した。また、準結晶におけるクラスタ配列を表す新しい理論モデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：Although more than 30 years have passed since quasicrystals were discovered, their structural details have remained to be unclarified to a large extent posing one of the greatest mysteries in materials science. In order to elucidate the structure of Al-based icosahedral quasicrystals, we first aim at searching for novel approximant phases, namely crystals with similar local structures to that of the quasicrystals. Then we attempt to analyze the structure of new approximants using single-crystal X-ray diffraction to extract any information regarding the structural properties of the quasicrystals. Overall, these attempts culminate in the discoveries of a few novel approximant crystals, whereas their structures turn out to be composed of two kinds of clusters forming a dense packing. We also propose a new theoretical model describing the arrangement of the clusters in the quasicrystals.

研究分野：物性理論

キーワード：準結晶 近似結晶 クラスタ カノニカルセル 準周期タイリング

### 1. 研究開始当初の背景

準結晶の発見(1982年)から約30年間の間に数多くの新しい準結晶及びその関連物質が発見され、それらの構造及び物性に関する多くの研究が行われた。また、それと並行して準結晶の構造を調べる実験・解析手法の開発も進められてきた。2007年にはP型正二十面体準結晶  $Cd_{5.7}Yb$  の精密な構造モデルが発表され、この準結晶の物理的性質を構造と関係づけて議論することが可能となった。しかし、上記以外の正二十面体準結晶の構造は依然として解明が進んでいない。特に、F型正二十面体準結晶  $Al_{70}Pd_{20}M_{10}$  ( $M =$  遷移金属) は高い熱力学的安定性を有し、従来の金属とは大きく異なる力学的・電気的特性を示す興味深い物質であるにも関わらず、十分に構造が解明されてこなかった。

準結晶の構造を構成する本質的要素として、局所構造を表すクラスタ、及び大域構造を表す準周期的なクラスタ配列、の二つが重要である。 $Al_{70}Pd_{20}M_{10}$  を構成するクラスタに関して、近似結晶を用いた既存研究によりいくつかの相矛盾する結果が報告されていたため、当該準結晶を構成する基本クラスタに関する統一的な見解は存在しなかった。

2013年に本研究代表者らは高次の近似結晶  $Al_{69}Pd_{22}Cr_2Fe_6$  を発見し、その構造決定に成功した。その結果、当該準結晶が二種類の基本クラスタ(図1左)により構成されていることが強く示唆された。また、上記の近似結晶におけるクラスタ配列が4種類の多面体(図1右)を用いた幾何学タイリング(カノニカルセルタイリング)を用いて表されることが分かり、準結晶の大域構造が同様にカノニカルセルタイリングを用いて記述されるのかどうか、という理論的な疑問に答える必要が出てきた。

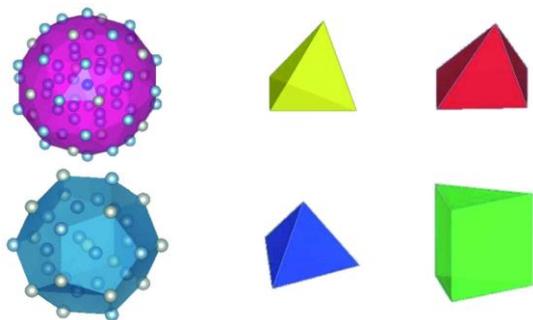


図1: Al-Pd-M系準結晶及び近似結晶を構成する基本クラスタ(二種類)、及びカノニカルセルと呼ばれる四種類の多面体。

### 2. 研究の目的

アルミ基F型正二十面体準結晶及び近似結晶の構造が上記の二種類の基本クラスタによって構成されており、クラスタ配列がカノニカルセルタイリングを用いて普遍的に記述可能であることを、実験・理論の両面から確立することが本研究の主要な目的である。目的達成のために、関連合金系における新し

い近似結晶相の探索を行い、得られた近似結晶に対するX線回折法を用いた結晶構造解析を推進し、実際にそれらの構造が上記の基本クラスタにより構成され、クラスタ配列がカノニカルセルタイリングを用いて記述可能であるかどうかを実験的に明らかにする。また、準結晶の構造をこの方法で記述するためには、準周期カノニカルセルタイリングの存在を理論的に証明する必要がある。そこで、本研究代表者が近年研究を進めている自己相似変換による準周期タイリングの生成原理(点集合置換法)をカノニカルセルタイリングに適用し、準周期カノニカルセルタイリングの生成手法を探索し、その理論的な存在証明を試みる。

### 3. 研究の方法

下記に説明する各課題について、研究代表者(藤田)が主体的に研究を進める。必要に応じて、連携研究者(高倉、蔡)らと研究進捗についてディスカッションを行い、研究の速やかな推進を図る。

**課題1(実験):  $Al_{70}Pd_{20}M_{10}$  ( $M =$  遷移金属)系正二十面体準結晶に対する近似度の異なる複数の近似結晶を探索し、その単結晶を育成し、単結晶X線構造解析により原子配列を精密に決定する。** 遷移金属種MとしてCr, Fe, Mo, Ruのいずれかを用いて、様々な組成比・熱処理条件を用いた試料作製を行う。得られた試料に対してX線回折・電子線回折等を行い、生成した金属間化合物相を調査する。新しい近似結晶相が見つかった場合、精密な組成を分析し、温度制御を工夫することにより良質の単結晶試料を育成する。得られた単結晶に対してX線回折測定を行い、回折データを用いた結晶構造解析を行う。何らかの要因により、上記の方法では構造解析が困難な試料については、カノニカルセルタイリングを用いた構造モデリングにより構造を予測し、電子線回折や放射光粉末X線回折等の手段により取得した実験データと対照させることで構造に関する知見を得る。実験装置は所属研究室に設置済みのもの、あるいは外部機関における共同利用設備を用いる。

**課題2(理論): 準周期性を有するカノニカルセルタイリングの存在証明を行う。** 準周期タイリングの多く(ペンローズタイリング等)はタイリングを一定の倍率で拡大し、拡大したタイルを元の大きさのタイルで分割する、という一種の自己相似変換規則を反復することで生成される。2009年に研究代表者(藤田)が考案した準周期タイリングの生成原理「点集合置換法」は、さまざまな形のタイルに対する自己相似変換規則を同定し、新しい準周期タイリングの探索に用いることが出来る。本課題においては、点集合置換法をカノニカルセルタイリングに適用し、準周期的なカノニカルセルタイリングの存在可能性を理論的に証明することを試みる。

#### 4. 研究成果

**課題 1 (実験) :** 三元合金系 Al-Pd-Fe において組成  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Fe}_{10}$  を持つ準結晶相あるいは近似結晶相は存在しない。しかし、この組成近傍において Fe の一部を Cr で置換すると、約  $40 \text{ \AA}$  の格子定数を持つ立方晶 (空間群 Pa-3) が形成する [N. Fujita et al., Acta Cryst. A69 (2013) 322]。この結晶は単位胞当たり 4,300 個もの原子を含む極めて複雑な結晶構造 (図 2) を持つが、図 1 左に示した二種類のクラスタがカノニカルセルタイリングの頂点に配置したパッキングを実現している。

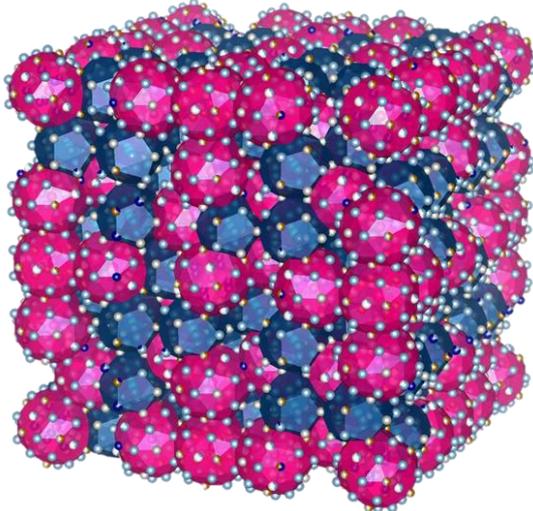


図 2 : 近似結晶  $\text{Al}_{69}\text{Pd}_{22}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$  の結晶構造。

本研究では Fe の一部を Mo で置換した場合にも上記と同じ結晶構造を持つ近似結晶相 (相 I) が形成することを見出した。また、組成分析によりこの相の組成は  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mo}_1\text{Fe}_8$  と見積もられた。一方、同じ試料中に約  $60 \text{ \AA}$  の立方晶として指数付けが可能な全く新しい近似結晶相 (相 II) が共存しているのが見いだされた。これまでに得られた X 線回折データの質が十分に良くないため、この結晶の構造解析は未完であるが、単純計算により単位胞当たりの原子数が約 15,000 個もある極めて複雑な結晶構造と考えられる。一方、電子線回折を用いた調査を行ったところ、同一の試料中にはさらに空間群  $P3_1$  または  $P3_2$  を持つ結晶相 (相 III) が X 線では判別できないサブミクロンサイズの微結晶の状態で見いだされた。相 II 及び相 III の構造を決定するためには、さらに良質の単結晶を作製し、X 線回折データを取得する必要があるため、作製条件の最適化を試みた。まず、熱処理温度の最適化を行うため、合金組成  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mo}_1\text{Fe}_8$  に対して  $750 \sim 950^\circ\text{C}$  の範囲の  $25^\circ\text{C}$  刻みで熱処理を行った試料を作製し、放射光 X 線回折測定を行った。その結果、ほとんどの試料において相 I の形成が確認されたが、 $750^\circ\text{C}$  で熱処理した試料のみにおいて、相 I とはわずかに異なる特徴を持つ回折パターンが観察された。この試料は相 II または相 III に対応するとみられる。カノニカルセルタイリングを

用いて相 III と同じ  $P3_2$  の空間群を持つ仮想的な結晶構造 (図 3) を構成し、これに対する粉末 X 線回折パターンを計算したところ、 $750^\circ\text{C}$  で熱処理した試料から得た放射光粉末 X 線回折パターンを良く再現した。従って、この試料においては相 III が形成していると考えられる。相 III は  $750^\circ\text{C}$  程度の比較的低温で形成しやすいと予想される。一方、 $950^\circ\text{C}$  よりも高温側では上記のいずれの相も熱的に不安定となり、より単純な  $C_1$  相に変化した。相 II 及び相 III に対する良質の単結晶試料を作製するためには、熱処理温度と相形成との関係について更なる調査を行う必要がある。

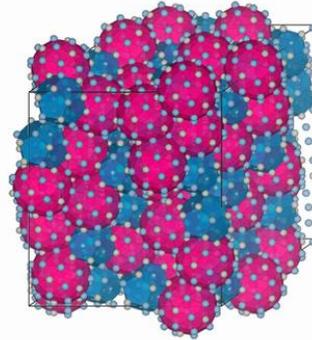


図 3 : 相 III に対する仮想的な結晶構造。

次に、三元合金系 Al-Pd-Ru 系に着目した。組成  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Ru}_{10}$  の近傍においては正二十面体準結晶 (I 相)、格子定数が約  $40 \text{ \AA}$  の立方晶 ( $P_{40}$  相)、および約  $20 \text{ \AA}$  の立方晶 ( $P_{20}$  相) の三種類の相形成が報告されている。しかし、これらの結晶構造の報告例は皆無であったため、本研究ではまず  $P_{40}$  相に対して作製条件の最適化を試み、単結晶の育成を試みた。その結果、直径  $3 \text{ mm}$  程度の良質の単結晶を得ることに成功し、これに対して X 線回折を用いた構造解析を行った。その結果、 $P_{40}$  相は  $\text{Al}_{69}\text{Pd}_{22}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$  と同一の結晶構造を持つことを明らかにすることに成功した。一方、 $P_{20}$  相に対しても作製条件の最適化を試み、直径  $200 \text{ \mu m}$  程度の微小な結晶粒を得ることに成功した。後者の試料に対する X 線回折測定を用いた構造解析を現在推進中である。この過程でこの結晶が数十ナノメートル程度のマルチドメイン構造を形成していることが示唆されたため、電子顕微鏡観察を行ったところ、暗視野像において予想通りマルチドメイン構造の存在が確認された。

課題 1 (実験) の成果をまとめると以下のようなになる。Al-Pd-Mo-Fe 系において三種類の近似結晶相を見出した。これらの近似結晶がほぼ同一の組成  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mo}_1\text{Fe}_8$  を持つと考えられる。相 I は  $\text{Al}_{69}\text{Pd}_{22}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$  と同一の結晶構造を持つが、相 II と相 III の構造決定は未完である。相 III に対しては実験データを説明可能な仮想的な結晶構造を理論的に提案することが出来た。Al-Pd-Ru 系において、構造が知られていない二種類の近似結晶相  $P_{40}$  及び  $P_{20}$  相に対して、単結晶の作製と構造解析を行

った。その結果、 $P_{40}$ 相が $Al_{69}Pd_{22}Cr_2Fe_6$ と同一の結晶構造を持つことを示すことが出来た一方で、 $P_{20}$ 相はマルチドメイン構造を持ち、構造解析を行うためにはさらなる工夫が必要である。現在、多重双晶として構造解析を進めている他、熱処理条件の修正による結晶性の改善を試みている。

**課題2 (理論):** カノニカルセルタイリングは、個々のクラスタが内部対称性を保持しつつ高密度に空間を充填するのに適した空間配列を与える。近似結晶と共通のクラスタから構成される正二十面体準結晶においても、クラスタはカノニカルセルに基づく配列を実現していると考えるのが自然である。その場合、準結晶中のクラスタの無限配列は、理想的には準周期カノニカルセルタイリングを用いて表されることになる。しかし、後者の存在可能性について、理論的証明が与えられていなかった。

本課題において、筆者は点集合置換法に基づく探索アルゴリズムを開発し、これを用いてカノニカルセルに対する自己相似変換規則を同定し、準周期カノニカルセルタイリングの存在を証明することに初めて成功した(図4)。今回見出した変換規則は、黄金比の三乗倍にスケールアップしたセルを元の大きさのセルで分割する規則として与えられる。但し、セルの分割のされ方は、その形状(4種類)に加えて周囲のセルの配置にも依存し、ユニークに分割されるセルは16種類存在する。これらの16種類のセルは各頂点に小さな立方体を付加することにより識別される。これらの立方体は隣接するセル同士のマッチングを規定し、分割によって生じた新たなセルも16種類のいずれかに一意かつ無矛盾に対応付けられる。このインフレーションルールを無限に反復すれば、準周期カノニカルセルタイリングが得られる。本手法により生成された準周期カノニカルセルタイリングの頂点集合はP型の正二十面体モジュールの部分集合となっている。この頂点集合を内部空間へ投影すると、フラクタル的な境界を有する窓が得られた。この窓は正二十面体対称性-5-32/mを弱く破っており、正四面体対称性m-3を持つ。



図4：準周期カノニカルセルタイリング。

現在、本研究課題の研究成果を2遍の論文(1. Al-Pd-Ru  $P_{40}$ 相の構造, 2. 準周期カノニカルセルタイリングの存在証明)にまとめているところである。

## 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3件)

① 藤田伸尚, 準結晶と高次元結晶学, 金属, 査読無, 84巻4号, 2014年, p. 44-52, URI: <http://www.agne.co.jp/kinzoku/kin1084.htm>.

② L. Han, T. Ohsuna, Z. Liu, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. Asahina, M. Suga, Y. Ma, P. Oleynikov, K. Miyasaka, A. Mayoral, I. Diaz, Y. Sakamoto, S. M. Stevens, M. W. Anderson, C. Xiao, N. Fujita, A. Garcia-Bennett, K. B. Yoon, S. Che, and O. Terasaki, "Structures of Silica-Based Nanoporous Materials Revealed by Microscopy", Z. Anorg. Allg. Chem., 査読有, 640巻, 2014年, p. 521-536, DOI: 10.1002/zaac.201300538.

③ Z. Liu, N. Fujita, K. Miyasaka, L. Han, S. M. Stevens, M. Suga, S. Asahina, B. Slater, C. Xiao, Y. Sakamoto, M. W. Anderson, R. Ryoo, and O. Terasaki "A review of fine structures of nanoporous materials as evidenced by microscopic methods", Microscopy (Tokyo), 査読有, 62巻, 2013年, p. 109-146, DOI: 10.1093/jmicro/dfs098.

[学会発表] (計18件)

① 藤田伸尚, 「準周期カノニカルセルタイリングの発見」, 第20回準結晶研究会, 2015年12月18日, 東京.

② 大橋諭, 藤田伸尚, 蔡安邦, 「Mg-Cd-Yb 準結晶/Mg 界面の整合性」, 日本金属学会2015年秋期講演大会, 2015年9月17日, 福岡市.

③ 畠山勇輔, 藤田伸尚, 大橋諭, 蔡安邦, 「Al-Pd-Ru 系近似結晶の単結晶作製およびその構造評価」, 日本金属学会2015年秋期講演大会, 2015年9月17日, 福岡市.

④ N. Fujita, "Networks of icosahedral clusters in intermetallics: from periodic to quasiperiodic", Shape Up 2015 - Exercises in Materials Geometry and Topology, 2015年9月15日, Berlin (Germany).

⑤ N. Fujita, "Quasiperiodic Canonical-Cell Tiling with Cubic Symmetry", Aperiodic 2015, 2015年8月31日, Prague (the Czech Republic).

⑥ N. Fujita, "Quasiperiodic

canonical-cell tiling with cubic symmetry”, 29th European Crystallographic Meeting, 2015年8月25日, Rovinj (Croatia).

⑦ 藤田伸尚, 「正二十面体対称カノニカルセルタイリングの存在可能性」, 日本物理学会第70回年次大会, 2015年3月22日, 東京.

⑧ 畠山勇輔, 大橋諭, 藤田伸尚, 蔡安邦, 「Al-Pd-Ru系正二十面体準結晶および近似結晶の探索」, 日本金属学会第156回春期講演大会, 2015年3月20日, 東京.

⑨ 藤田伸尚, 「アルミ基正二十面体準結晶および近似結晶におけるクラスタ充填構造」, 「連携ラボ」第10回公開シンポジウム, 2015年3月18日, つくば.

⑩ 藤田伸尚, 「正二十面体準結晶に対するインフレーションルール」, 第19回準結晶研究会, 2014年12月23日, 宮城県蔵王町.

⑪ N. Fujita, “Canonical-cell approach to cluster packing in icosahedral quasicrystals”, RIMS cooperative research: Mathematical model of quasi-crystals and related topics, 2014年10月27日, 京都市.

⑫ 藤田伸尚, 「正二十面体準結晶の高次近似結晶におけるクラスタの局所的配列自由度」, 日本物理学会2014年秋季大会, 2014年9月8日, 愛知県春日井市.

⑬ 藤田伸尚, 「正二十面体準結晶におけるクラスタ充填問題への幾何学的アプローチ」, 日本応用数理学会2014年度年会数学協働プログラム: 数理科学の物質・材料科学への応用, 2014年9月4日, 東京.

⑭ N. Fujita, “Cluster-packing geometry for icosahedral alloys”, RIMS International Conference: Mathematical Challenge to a New Phase of Materials Science, 2014年8月4日, 京都市.

⑮ 藤田伸尚, 「複雑秩序物質の構造の分類」, 日本物理学会第69回年次大会領域6シンポジウム: 複雑秩序-準結晶と多様な物質分野の学融合-, 2014年3月29日, 神奈川県平塚市.

⑯ 藤田伸尚, 「超巨大単位胞を持つ近似結晶に対する半経験的構造解析法」, 第18回準結晶研究会, 2013年12月16日, 東京.

⑰ 藤田伸尚, 「点集合置換法による長周期カノニカルセルタイリングの作製 I I」, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月25日,

徳島市.

⑱ N. Fujita, “Al-based F-type icosahedral alloys - a novel view from X-ray crystallography”, 12th International Conference on Quasicrystals, 2013年9月2日, Cracow (Poland).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤田 伸尚 (FUJITA NOBUHISA)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号: 70431468

### (2) 連携研究者

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

### (3) 連携研究者

蔡 安邦 (TSAI AN-PANG)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号: 90225681