

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560002

研究課題名(和文)長周期A1基正10角形準結晶の非周期長距離秩序構造

研究課題名(英文)Aperiodic long-range order in decagonal quasicrystals with long-periodicity

研究代表者

高倉 洋礼 (Takakura, Hiroyuki)

北海道大学・工学(系)研究科(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) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：構造未知な準結晶の高次元結晶構造解析を進めるために、実験的・理論的研究を実施した。特に、正10角形準結晶に関する研究を進めた。その結果、フラックス法によるAl-Pd-Ru系近似結晶の単結晶育成に成功した。また、Zn-Mg-Dy正10角形準結晶の平均構造を5次元構造解析により決定した。Al-Cu-Rh正10角形準結晶の有望な5次元構造モデルを構築した。そして、Al-Cu-Ru正20面体準結晶のX線多重回折現象を、運動学的散乱理論にもとづくシミュレーションプログラムを作成し評価した。

研究成果の概要(英文)：In this project, experimental and theoretical investigations have been performed focusing on decagonal quasicrystals in order to make progress on the structure analysis of unsolved quasicrystals. Single crystals of an approximant crystal to decagonal quasicrystals in the Al-Pd-Ru system have been grown successfully. Average structure of the Zn-Mg-Dy decagonal quasicrystal has been determined by means of five-dimensional structure analysis. A feasible five-dimensional structure model for an Al-Cu-Rh decagonal quasicrystal was constructed. Multiple diffraction phenomena in an Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystal have been evaluated by using an originally developed simulation code, which is based on the kinematical theory for X-ray diffraction.

研究分野：非周期結晶工学

キーワード：準結晶 非周期結晶構造解析 結晶工学 結晶評価

1. 研究開始当初の背景

(1) 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現在の物質基礎科学において重要な課題となっている。一方、おもに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、高压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は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しているのが現状である。

2. 研究の目的

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現在までに多く報告されているが、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。本研究は、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。とくに本研究では、2 次元方向に準周期性をもち、それに垂直な 1 次元方向に周期性をもつ正 10 角形準結晶の構造解明を主目的とした。

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、そして、X 線多重回折を応用して行う。

4. 研究成果

(1) フラックス法により、Al-Pd-Ru 系近似結晶の一つである 16 相の単結晶育成に成功した。得られた単結晶の X 線構造解析により、今まで構造未解明な、約 16 の長周期をもつ正 10 角形準結晶の構造解明に役立つと考えられる。

(2) Zn-Mg-Dy 正 10 角形準結晶の平均構造の 5 次元構造解析に初めて成功した。Zn 系正 10 角形準結晶は、従来から研究されてきた Al 系正 10 角形準結晶とは異なる構造タイプに属することが明らかとなった。さらに、いままで詳細構造が未解明であった Bergman 型 Zn-Mg-R (R=希土類元素) 正 20 面体準結晶の構造解明への手がかりが得られた。

- (3) Al-Cu-Rh 正 10 角形準結晶の 5 次元構造モデルを構築した。Al-Cu-Rh 正 10 角形準結晶は、現在数多く報告されている Al を主要構成元素とする 3 元系正 10 角形準結晶の基本型と位置づけられる系である。構造の基本構成要素と考えられる直径約 20 のクラスターとして 10 回対称と鏡映対称の両方を含むモデルを構築した。このモデルは他の Al 基正 10 角形準結晶の構造モデルのプロトタイプとなる。
- (4) X 線多重回折を準結晶の構造評価に応用するため、運動学的散乱理論に基づく X 線多重回折シミュレーションプログラムを作成した。そして、フラックス法により作成された Al-Cu-Ru 正 20 面体準結晶を X 線多重回折実験により評価した。Al-Cu-Ru 正 20 面体準結晶にはリニアフェイズンは存在しないが、結晶成長の異方性を反映した結晶モザイク分布の異方性が明らかとなった。X 線多重回折は準結晶の結晶性の評価に役立つことを実証できた。

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)

Taylan Ors, Hiroyuki Takakura, Eiji Abe, Walter Steurer, "The quasiperiodic average structure of highly disordered decagonal Zn-Mg-Dy and its temperature dependence", *Acta Crystallographica Section B*, 70 (2014) 315-330. 査読有 doi:10.1107/S2052520614001115

Tsunetomo Yamada, Gaston Garbarino, Hiroyuki Takakura, Cesar Pay Gomez, Ryuji Tamura, Marc de Boissieu, "In-situ high-pressure X-ray diffraction on the Zn₆Sc 1/1 periodic cubic approximant to a quasicrystal", *Zeitschrift für Kristallographie*, 229 (2014) 230-235. 査読有 doi:10.1515/zkri-2013-1684

Shuya Matsukawa, Katsumasa Tanaka, Mika Nakayama, Kazuhiko Deguchi, Keiichiro Imura, Hiroyuki Takakura, Shiro Kashimoto, Tsutomu Ishimasa, Noriaki K. Sato, "Valence Charge Driven by Constituent Element Substitution in the Mixed-Valence Quasicrystal and Approximant Au-Al-Yb", *Journal of the Physical Society of Japan*, 83 (2014) 034705(1)-(5). 査読有 doi: http://

dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.034705

高倉洋礼, "準結晶の原子構造 YbCd₂ 元系準結晶の場合", 小特集 準結晶の新展開 多様な物質分野との学融合、*固体物理*, Vol. 48, No.7 (2013) 305-317. 査読有 . http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1048.htm#no569

[学会発表](計 18 件)

坂倉匡紀, 高倉洋礼, 「Al-Cu-Rh 系正 10 角形準結晶の 5 次元構造解析 II」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 22 日, 早稲田大学, 早稲田キャンパス(東京・新宿区)

内野達基, 高倉洋礼, 松下能孝, 佐藤晃, 山本昭二, Al-Pd-Ru 系 3/2-2/1 直方晶近似結晶の構造, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 22 日, 早稲田大学, 早稲田キャンパス(東京・新宿区)

坂倉匡紀, 高倉洋礼, Al-Cu-Rh 正 10 角形準結晶の構造モデル, 第 19 回準結晶研究会, 2014 年 12 月 23 日, ラフォーレ蔵王(宮城・苅田郡蔵王町)

内野達基, 高倉洋礼, 「Al-Pd-Ru 系 3/2-2/1 直方晶近似結晶の単結晶 X 線構造解析」, 第 19 回準結晶研究会, 2014 年 12 月 22 日, ラフォーレ蔵王(宮城・苅田郡蔵王町)

高倉洋礼, 「準結晶の構造と物性」, **招待講演**, 準結晶の数学的モデルとその周辺 (RIMS 研究集会) 2014 年 9 月 28 日, 京都大学, 数理解析研究所(京都・京都市)

高倉洋礼, 「Tsai 型正 20 面体準結晶の局所クラスター環境」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日, 中部大学(愛知・春日井市)

坂倉匡紀, 高倉洋礼, 「Al-Cu-Rh 系正 10 角形準結晶の 5 次元構造解析」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 24 日, 東海大学, 湘南キャンパス(神奈川・平塚市)

高倉洋礼, 水野隆太, 「Al-Cu-Rh 正 20 面体準結晶における X 線多重回折 II」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 30 日, 東海大学, 湘南キャンパス(神奈川・平塚市)

坂倉匡紀, 高倉洋礼, 「Al-Cu-Rh 正 10 角形準結晶の構造」, 第 18 回準結晶研究会, 2013 年 12 月 18 日, 東京理科大学, 葛飾キャンパス(東京・葛飾区)

水野隆太, 高倉洋礼, 「X 線多重回折を用いた正 20 面体準結晶におけるリニアフェイズン歪の検出」, 第 18 回準結晶研究会, 2013 年 12 月 16 日, 東京理科大学, 葛飾キャンパス(東京・葛飾区)

高倉洋礼, Marc de Boissieu, 「F 型 Al 基正 20 面体準結晶の 6 次元モデル」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学, 常三島キャンパス(徳

島・徳島市)
高倉洋礼、Marc de Boissieu、「Six-dimensional model of Al-based F-type icosahedral quasicrystals」, 12th International Conference on Quasicrystals, 2013年9月2日, AGH 科学技術大学、クラクフ(ポーランド)
山田庸公、H. Euchner、C. Pay Gomez、高倉洋礼、Marc de Boissieu、「Phason modes in the Sc-Zn icosahedral quasicrystal」, 12th International Conference on Quasicrystals, 2013年9月2日, AGH 科学技術大学、クラクフ(ポーランド)
T. Ors、高倉洋礼、W. Steurer、「Structure model of decagonal ZnMgDy」, 12th International Conference on Quasicrystals, 2013年9月2日, AGH 科学技術大学、クラクフ(ポーランド)
水野隆太、高倉洋礼、「AlCuRu 正 20 面体準結晶における X 線多重回折」、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 03 月 29 日、広島大学、東広島キャンパス(広島・東広島市)
高倉洋礼、「Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の構造モデルと精密化」、第 17 回準結晶研究会、2012 年 12 月 20 日、近畿大学、東大阪キャンパス(大阪・東大阪市)
高倉洋礼、蔡安邦、「Structure Refinement of a Ternary Icosahedral Mg₄₁Cd₄₁Yb₁₈ Quasicrystal」, Aperiodic 2012 Conference, 2012 年 09 月 02 日、ケアンズ(オーストラリア)
村上博洋、高倉洋礼、「Structure of 3/2-2/1 Orthorhombic Approximant to Decagonal Al-Cr-Cu Quasicrystal with 1.2nm Periodicity」, Aperiodic 2012 Conference, 2012 年 09 月 02 日、ケアンズ(オーストラリア)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 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 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
出願年月日：
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：