

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04982

研究課題名(和文) 純良単準結晶の育成と原子的構造の解明

研究課題名(英文) Growth of high-quality single quasicrystals and analysis of their atomic structures

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：正20面体準結晶の単準結晶試料を育成するための条件を探索・確立し、純良な単準結晶試料を育成し、それらを用いた結晶構造解析により、構造未知な準結晶の原子的構造を解明することを目的として行われた。本研究では、セルフフラックス法によるAl-Cu-Ru正20面体準結晶の良質な単準結晶の育成条件を明らかにした。そして、Zn-Mg-Tm正20面体準結晶の構造解析にも成功している。また、いままで正20面体準結晶の近似結晶として報告例のない、新しい低次近似結晶をAl-Zn-Mg系において見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、工学的に応用されているほとんどの物質・材料は、3次元の周期を持った結晶か、周期をもたない非晶質である。この範疇に入らないものとして、3次元の周期をもたない代わりに3次元よりも高次元で周期をもつ非周期結晶がある。非周期結晶の典型である正20面体準結晶の単準結晶試料を育成するための条件を探索・確立し、構造完全性の高い単準結晶試料を育成し、それらを用いた構造解析により原子的構造を解明した。これにより、準結晶の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の構造的知見を得るとともに、物性理解のための構造情報を提供することができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to explore and establish conditions for growing single quasicrystal samples of icosahedral quasicrystals, to grow pure single quasicrystal samples, and to elucidate the atomic structure of quasicrystals with unknown structure by crystal structure analysis using these samples. In this study, we clarified the conditions for growing good quality single quasicrystals of Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystals by the self-flux method. We have also succeeded in analyzing the structure of Zn-Mg-Tm icosahedral quasicrystals. We also found a new low-order approximant in the Al-Zn-Mg system, which has never been reported as an approximant of icosahedral quasicrystals.

研究分野：非周期結晶構造解析

キーワード：正20面体準結晶 近似結晶 Bergman型クラスター セルフフラックス法 結晶成長 結晶評価 構造解析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

- (1) 現在、工学的に応用されているほとんどの物質・材料は、3次元の周期を持った結晶か、周期をもたない非晶質である。この範疇に入らないものとして、3次元の周期をもたない代わりに3次元よりも高次元で周期をもつ非周期結晶がある。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、現在では高圧力下での単一元素、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様でスケールの異なる系に見出されており、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できない。基本となる結晶周期が3次元のどの方向にもない正20面体準結晶は、どのように長距離秩序が伝播して構造が形成するのか、電子構造が原子的構造の安定化に果たす役割、エントロピーの役割、非周期長距離秩序は基底状態でありうるのか、などの基本的な問題が未解決のままである。
- (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・材料科学における重要な課題である。非周期長距離秩序をもつ準結晶は、従来の周期物質系では得られない金属結合-共有結合の結合性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いという課題がある。半導体の準結晶はいままでに見出されていないが、最近 Al-Si-Ru 系において半導体的性質を示すはじめての準結晶の近似結晶が発見された (Y. Iwasaki et al., Phys. Rev. Mater., 3 (2019) 061601(R))。また、2018年には Al-Zn-Mg 系正20面体準結晶において、準結晶としての初めてバルクの超伝導が  $T_c=0.05\text{K}$  で確認された (K. Kamiya et al., nature comm., 9 (2018) 154)。従来型ではない、構造に由来すると考えらえるフラクタル超伝導の可能性が指摘され、注目を集めている。また、希土類を含む Tsai 型正20面体準結晶において強磁性秩序が発見 (R. Tamura et al., J. Am. Chem. Soc. 143 (2021) 19938) されるなど、新しい発見が相次いでいる。
- (3) 準結晶の原子的構造の決定は、準結晶の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たが、研究代表者は高次元結晶構造解析の手法を、実空間における回折強度データの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 (H. Takakura et al., Nat. Mater. 6 (2007) 58) を報告した。そして、着実に未知準結晶の構造解析に取り組み明らかにしてきた。しかしながら、いまだ原子的構造の詳細が明らかになっていない準結晶や近似結晶が数多く存在しているのが現状である。

### 2. 研究の目的

- (1) 本研究は、正20面体準結晶の単準結晶試料を育成するための条件を探索・確立し、構造完全性の高い単準結晶試料を育成、そして、それらを用いた高次元結晶構造解析により、準結晶の詳細な原子的構造を電子密度レベルで解明することを目的としている。これにより、準結晶の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、構造的知見を得るとともに、物性理解のための構造情報を提供する。特に、最近準結晶で初めて超伝導を示すことが報告されて注目を集めている、Al-Zn-Mg 系正20面体準結晶を代表とする Bergman 型準結晶の単結晶の育成条件の確立と原子的構造の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

Al を主要元素として構成元素に含む正20面体準結晶とその関連複雑構造合金結晶 (近似結晶) の単 (準) 結晶を得るために、セルフフラックス法による結晶育成条件の探索を行う。そして、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) 構造完全性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) 実験室系 X 線を用いた準結晶試料の構造評価と放射光 X 線回折実験および構造解析

## (ウ)クラスターモデルによる従来の高次元結晶構造解析に代わる準結晶構造解析法の開発

### 4. 研究成果

- (1) Al-Cu-Ru 正 20 面体準結晶について高次元構造解析に適した構造秩序の高い純良単結晶を得るために、セルフフラックス法による結晶成長条件を検討した。 $\text{Al}_{57.0+x}\text{Cu}_{39.5-x}\text{Ru}_{3.5}$  ( $x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$ ) と  $\text{Al}_{62.0}\text{Cu}_{34.0+y}\text{Ru}_{4.0-y}$  ( $y = 0, 0.5, 1.5$ ) の組成の母合金融液を 1150 °C で 2 時間保持し、-2 K/h のレートで 800, 900, 1000 °C まで冷却し、その後 750 h まで種々の時間をかけて保持することにより、単結晶を生成した。数 mm サイズの単準結晶粒を成長させることに成功し、それらは粉末 X 線回折で品質が評価された。1000 °C で成長させた準結晶の粉末 XRD の (664004) 反射のピークは、800 °C で成長させたものに比べて約 50% 狭い半値全幅であった。800 °C で成長させたものは、粒内だけでなく異なる粒同士でも組成が不均一であることが観察された。900 °C での長時間の熱処理、または 1000 °C では熱処理時間に関係なく、均一な組成の高品質な単準結晶粒を得ることができた。また、セルフフラックス法の母合金の Al/Cu 比を変えることで、1000 °C で成長させた準結晶の組成を制御することができた。1000 °C で成長させることによって得られた、組成  $\text{Al}_{66.6}\text{Cu}_{16.4}\text{Ru}_{17.0}$  の準結晶を用いた放射光単結晶 XRD 実験により、2680 個の独立したブラッグ反射を収集し、この試料の高品質を確認することができた。また、回折データの実空間直接法による位相回復を行い、構造解に相当する 6 次元電子密度を得ることに成功し、この F 型 (面心型) 正 20 面体準結晶の構造を特徴づける 6 次元単位胞中の占有領域の配置、大きさ、元素分布に関する知見を得ることができた。
- (2) P 型 Zn-Mg-Tm 正 20 面体準結晶の原子的構造を、3 次元実空間における統計的手法を用いる平均単位胞 (AUC) 法を用いて構造決定した。この AUC 法では、クラスターモデルによる補空間における占有領域を用いた、従来の高次元結晶構造解析とは異なり、準格子を仮定し、その準格子のタイルユニットに原子修飾を与え、3 次元実空間のみで準結晶の構造を精密化する。正 10 角形準結晶 (2 次元の準周期構造の周期的積層として表される) の解析は 2011 年にこの手法を用いて Al-Cu-Rh 系準結晶でなされたが、正 20 面体準結晶の構造解析に応用されたのは今回が初めてである。構造精密化のための初期構造モデルは次の手順で行った。charge flipping アルゴリズムを利用した実空間直接法のソフトウェアである Superflip を用いて、6 次元電子密度を得る。6 次元電子密度の断面として得られる 3 次元電子密度から Ammann-Kramer-Neri タイリング (ペンローズタイリングの 3 次元版として、3 次元ペンローズタイリングとも呼ばれる) の 2 つの黄金菱面体ユニット (一辺約 21.7 Å) の原子修飾を決定。精密化された構造は実験で得られる回折強度をよく再現し、結晶学的信頼度因子 (R-factor) は 3010 個の独立な Bragg 反射と 763 個のパラメータに対して 9.8 % で収束した。精密化された構造から Zn-Mg-Tm 正 20 面体準結晶は、Bergman 型クラスターで特徴づけられる正 20 面体準結晶のファミリーの一員であることを直接確認し、近年超伝導が発見され注目を集めている Al-Zn-Mg 正 20 面体準結晶と同型構造をもつことが明らかとなった。また、Tsai 型正 20 面体準結晶のクラスター同士の結合様式として知られている、クラスターの 2 回対称軸方向の  $b$  リンケージと 3 回対称軸方向の  $c$  リンケージ以外に、5 回対称軸方向の  $a$  リンケージと  $b/\tau$  リンケージの存在が示唆された ( $\tau$  は黄金比: 1.618...)。これら 4 つの結合を考慮すると Bergman 型を内包する菱形 30 面体 (RTH) クラスターの被覆 (カバリング) として準結晶構造が記述できる可能性があることが分かった。
- (3) Al-Zn-Mg 系正 20 面体準結晶の単準結晶を得るための探索的な結晶育成を、セルフフラックス法を用いて行ったところ、いままでに報告例のない直方晶系に属す 2/1-1/1-1/1 近似結晶を発見した。単結晶 X 線構造解析によって決定されたこの近似結晶の構造は、Al-Zn-Mg 系の他の立方晶系近似結晶と同様に Bergman 型クラスターで特徴づけられるが、一回り大きな RTH のシェルを考慮することでその構造をよく理解することができることが分かった。クラスターの  $b$  および  $c$  リンケージで特徴づけられる他の近似結晶とは異なり、この 2/1-1/1-1/1 近似結晶にはクラスターの  $b$  リンケージのみが存在する。さらに、他の近似結晶のクラスター配列を記述するカノニカルセルタイリングでは記述できず、クラスター間に大きな間隙が存在する。いっぽうで、原子が欠損したり、理想位置からシフトしたりした不完全なクラスターと、 $a$  リンケージと  $b/\tau$  リンケージを許容することで、この近似結晶は RTH クラスターによる被覆構造とみなすことができることがわかった。この結果は、(2) で述べた Zn-Mg-Tm 系正 20 面体準結晶の AUC 法による構造解析結果とも対応しており、Bergman 型正 20 面体準結晶の RTH クラスターによる被覆 (カバリング) モデルの可能性を支持する結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toyonaga Kotoba, Shibata Ryosei, Yamada Tsunetomo, de Boissieu Marc, Perez Olivier, Fertey Pierre, Takakura Hiroyuki	4. 巻 100
2. 論文標題 Growth and characterisation of single grain Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystals from self-fluxes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 2220 ~ 2243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14786435.2020.1762015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Buganski Ireneusz, Wolny Janusz, Takakura Hiroyuki	4. 巻 76
2. 論文標題 The atomic structure of the Bergman-type icosahedral quasicrystal based on the Ammann-Kramer-Neri tiling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances	6. 最初と最後の頁 180 ~ 196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053273319017339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 高倉洋礼、倉橋俊哉
2. 発表標題 正20面体準結晶の新奇な近似結晶
3. 学会等名 ハイパーマテリアル第4回領域会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高倉洋礼、柴田涼誠
2. 発表標題 Al-Si-Ru合金系の新奇な直方結晶系近似結晶
3. 学会等名 ハイパーマテリアル第5回領域会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Takakura, Toshiya Kurahashi
2. 発表標題 A novel quasicrystalline approximant to icosahedral quasicrystals
3. 学会等名 International Research Network: IRN-APERIODIC, Open space between aperiodic order and physics & chemistry of materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高倉洋礼、倉橋俊哉
2. 発表標題 Al-Mg-Zn系における正20面体準結晶の新しい近似結晶
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田涼誠、高倉洋礼
2. 発表標題 Al-Si-Ru系における立方晶系および直方晶系近似結晶の単結晶育成と構造解析
3. 学会等名 第25回準結晶研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下竜也、霜崎結太、馬塚悠太、鈴木慎太郎、石川明日香、田村隆治、高倉洋礼
2. 発表標題 Au-In-Eu1/1近似結晶及びAu-Sn-Eu2/1近似結晶の単結晶X線構造解析
3. 学会等名 第25回準結晶研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高倉洋礼
2. 発表標題 ハイパーマテリアルの構造
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 壁谷典幸、平野由真、佐藤憲昭、高倉洋礼
2. 発表標題 Al-Mg-Zn系2/1-1/1-1/1近似結晶の超伝導
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Buganski Ireneusz、Wolny Janusz、Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 The real space structure solution of the P-type Bergman quasicrystal
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Buganski Ireneusz、Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 The structure factor of the Niizeki-Gahler tiling with phason flips
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田涼誠、高倉洋礼
2. 発表標題 自己フラックス法によるAl-Si-Ru系近似結晶C相の結晶成長
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 Structrure description of icosahedral quasicrystals
3. 学会等名 14th International Conference on Quasicrystals (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toyonaga Kotoba, Yamada Tsunetomo, De Boissieu Marc, Perez Oliver, Fertey Pierre, Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 The atomic structure of the Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystal
3. 学会等名 14th International Conference on Quasicrystals (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Buganski Ireneusz, Wolny Janusz, Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 A real space structure refinement of i-ZnMgTm
3. 学会等名 14th International Conference on Quasicrystals (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 Introduction to higher-dimensional description of quasicrystal structures
3. 学会等名 Interdisciplinary Symposium for Quasicrystals and Strongly Correlated Electron Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高倉洋礼、柴田涼誠、豊永詞、松下能孝、北原功一、木村薫
2. 発表標題 マツカイクラスタからなるAl-Si-Ru系三方晶の結晶構造
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高倉洋礼
2. 発表標題 Al-Zn-Mg系2/1-1/1-1/1近似結晶におけるクラスターカバリング
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takakura Hiroyuki
2. 発表標題 Cluster covering in an orthorhombic approximant crystal to Al-Zn-Mg icosahedral quasicrystal
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 Symposium B-1 (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 高倉洋礼、遠藤貴仁
2. 発表標題 Zn-Mg-Zr系P型正20面体準結晶の構造
3. 学会等名 ハイパーマテリアル第8回領域会議
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------