

「極限環境状態における現象」

平成 8 年度採択研究代表者

蔡 安邦

(金属材料技術研究所 主任研究官)

「準結晶の創製とその物性」

1. 研究実施の概要

本研究では新準結晶合金の開発を行うと同時に、大きな単準結晶を創製し、単準結晶を用いた構造解析、電子物性、原子振動および強磁場中の研究を行うことにより、準結晶の全貌を解明し、第 3 の物質群としてその物性の特徴を明らかにする。そして、実用材料としての可能性を見極めることを目的とする。これまでに Zn-Mg-希土類金属系ではじめての 2 次元準結晶を開発した。また、Al-Pd-Os-Mo および Al-Pd-Ru-W という新しい組み合わせで、準結晶合金を発見した。単準結晶の創製では、Al-Ni-Co および Zn-Mg-希土類金属系においてはじめて cm オーダーの単準結晶の作製に成功した。準結晶には大きな原子クラスターと近似結晶が必ず伴うという概念が一般に受け入れられ、準結晶研究者の中にも根強く存在していた。われわれは、いくつかの準結晶には上記のクラスターが存在しないことを実証した。このような準結晶には近似結晶が存在せず、準結晶に必ず原子クラスターと近似結晶が附随するわけではないことを明らかにした。この概念は準結晶の構造研究の流れを大きく変え、注目されている。一方、物性的には、単準結晶の用いて中性子散乱を行った結果、Al-Ni-Co₂ 次元準結晶では、理論の予測に反して周期方向と準周期方向における原子振動の差異が認められなかった。Zn-Mg-希土類金属系では、新奇的な磁気散乱を発見した。この磁気散乱は準結晶の構造を反映した 20 面体対称性を示し、散乱の位置にある種の準周期性をもっており、これまでの結晶磁性体では見られないものである。また、浮遊帯域熔融法で作製した Al-Ni-Co 単準結晶は 650°C において圧縮強度が 1GPa という高い値を示した。この準結晶は 70at%以上の Al を含むことおよび Al 融点は 660°C であることを合わせて考えると、準結晶が、高温において驚異的な強度をもつことが窺える。平成 10 年度の研究を通じて、構造的にも物性的にも、準結晶の多様な姿を捕らえることができた。今後、これらをさらに解明することにより、実用に結びつく物性の出現が期待できるものとする。

2. 研究実施の内容

平成 10 年度に全般的に装置が揃ったため、比較的研究をうまく運ぶことができ、

一定の成果が得られている。

(a) 準結晶創製

1) Zn-Mg-Ho と Zn-Mg-Y 系において cm オーダーの正 20 面体単準結晶をブリジマン法を用いて作製した。これらの準結晶は X 線および中性子回折の両方法で確かめた結果、極めて規則度が高いことが判明した。また、高温の繰り返し熱処理によって数 mm 径の良質な Al-Cu-Co および Al-Ni-Co 正 10 角形単準結晶を作製することができた。特に高温から焼き入れた $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ の正 10 角形準結晶は超格子反射や散漫散乱を示さない、構造解析に理想的な準結晶として期待されている。

2) 浮遊帯域溶融法を用いて大きな Al-Pd-Mn と Al-Ni-Co の単準結晶を作製し、中性子散乱や物性測定に供した。また、この方法を用いることによって結晶成長時の固-液界面を凍結して、観測することに成功した。固-液界面の状態および界面前方の溶質濃度分布を調べ、準結晶の成長機構を解明した。つまり、準結晶が成長と同時に液相中に Al の濃度は濃縮されながら、平坦な固-液界面を保っている。

3) Al-Pd-(Ru,Os) 正 20 面体準結晶は熱力学的に準安定相であるため、これまであまり研究されていなかったが、本研究で液体急冷試料を 1000°C 付近の高温で熱処理することにより非常に良質な準結晶が得られることが分かった。また、Al-Pd-(Fe,Ru,Os)系では、正 20 面体相準結晶の生成領域近傍に様々な近似結晶が生成する。

4) Al-Cu-Fe 準結晶の基地にナノスケールの Pb 粒子を分散させた新規の複合材料を作製し、ナノ Pb 粒子の融解挙動を解明した。熱処理によって、分散した Pb 粒子とマトリックスの界面の形状が変わる。Pb 粒子の融点は、フラットな界面を呈した場合には Pb の平衡融点と同じであり、球状な界面を呈した場合には Pb の平衡融点より低くなる。このような現象はマトリックスが結晶の場合では見られない。

(b) 構造解析

1) 前年度に $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ の 2 次元準結晶の構造について z-contrast という新しい電子顕微鏡手法で遷移金属原子のサイトを決め、原子構造を決定した。今年度、この構造モデルに基づき考察したところ、“準単位胞”という概念で記述できることを発見した。一般に結晶は一つの単位で辺を接しながら繰り返すことで記述され、準結晶は、二つの単位で一定なルールでのタイル貼りで記述されている。準単位胞とは、一つの単位で一定なルールでの重ね合わせによって平面をうめ尽くすという新しい考え方である。これを用いれば、結晶は一つの単位で辺を接するのに対して準結晶は一つの単位で重ね合わせることになり、両者とも一つの単位胞で記述できて便利である。上記の原子構造を準単位胞に適用した場合、図 1 に示す直径 2nm の単位で記述できることが分かり、この単位の外形は 10 角形であるが、内部

では 10 回対称性が破れている。従来、正 10 角形準結晶の構造は直径約 2nm の 10 回対称をもった原子クラスターがそれぞれ辺を共有しながら準周期配列していると信じられてきた。しかし、現実の構造ではこのような高い対称性をもった大きなクラスターが存在しないことが明らかになった。この結果は準結晶の構造研究において大きなブレイクスルーになっている。

2) 前年度購入したワイセンベルクカメラを用いて最も良質な $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 2 次元単準結晶粒の構造解析を行い構造を決定した。前述のように超格子反射や散漫散乱を示さない単準結晶から決めた構造ということに特に意味ある。この構造モデルには大きなクラスターが存在せず、高分解能電子顕微鏡の結果とよく一致しているほか、これまで提案されている 2 次元準結晶構造モデル間の矛盾についても説明できるなど高く評価されている。

3) 高分解能電子顕微鏡像と関連結晶の構造に基づき、Zn-Mg-RE 系正 10 角形準結晶の構造モデルを提案した。電子顕微鏡の結果から、準結晶の局所構造は結晶と全く同様であることが分かった。この構造は上記の AlNiCo とは異なるが、10 回対称性をもつ原子クラスターが存在せず、準単位胞の 10 角形単位で記述できる点は共通している。しかもこの原子構造にはペンローズ格子を原子で直接修飾できることを発見した。現在、準結晶に大きな原子クラスターが存在しないことは一般的に受容されている。

4) 正 20 面体 Al-Pd-Mn 準結晶の 6 次元モデルを提案した。

(c) 物性解明

1) Zn-Mg-Ho 単準結晶を用いて、5 回、3 回および 2 回対称軸に垂直な面に対して中性子散乱を行った結果、短範囲磁気秩序に対応する磁気散乱を観測し、この磁気散乱は正 20 面体対称性をもっていることを発見した。図 2 に 5 回対称面から得た磁気散乱図を示す。このような現象は結晶では見られないもので、注目されている。磁気散乱のピーク幅から、短距離磁気相関が約 1nm 程度と見積もられ、ピーク強度の温度変化から短距離秩序は約 5K 以下で発達することが分かった。高次元で磁気変調が存在することを仮定して解析した結果、特定の磁気変調ベクトルを取って、6 次元逆格子点から衛星散乱を 3 次元逆格子に射影することによって実験結果をほぼ再現した。

2) Al-Pd-(Ru,Os) 系正 20 面体準結晶の電気抵抗率は、室温で約 $0.01\Omega\text{cm}$ 程度と非常に高く、他の準結晶相に比べて最も高い部類に属する。室温と 12K の抵抗率の比 $\rho(12\text{K})/\rho(300\text{K})$ は、Al-Pd-Ru 系では 2.5、Al-Pd-Os で約 2.0 に達しており、Al-Pd-Re に次いで抵抗率の高い Al-Cu-Ru 系準結晶のそれに匹敵する。Al-Pd-Fe 系 1/0 近似結晶の抵抗率の温度依存性は臨界的で、組成や熱処理条件によって抵抗率の温度係数が正負両方が観測された。最も近似度の低い 1/0 近似結晶

で抵抗率に負の温度係数が観測されたことは、本研究で初めてである。近似結晶の格子常数と電子物性の関係については、格子常数が 15\AA 以下のものは概ね金属的な振舞いを示し、 20\AA 以上のものは準結晶的な振舞いを示すことから、伝導電子の平均自由行程は大体 $15\sim 20\text{\AA}$ の間にあり、それ以上の周期は区別付かないものと結論された。

3) Al-遷移金属系正 10 角形相モデル中に転位を導入し、その移動シミュレーションを行った。その結果、化学的規則化エネルギーとフェイゾン欠陥のエネルギーとの兼ね合いで、転位の移動に伴って不規則化あるいはフェイズンの生成が生じ、そのための dragging stress が生じることが予測された。dragging stress を考慮した転位速度を表わす式を得た。良質の Zn-Mg-(Y,Ho)系正 20 面体準結晶を作製して圧縮試験を行い、転位に働く dragging stress の温度依存性を求め、塑性変形の熱活性化解析を行った。全活性化エンタルピーは約 2eV で、これはキंक対形成エネルギーに相当すると解釈された。さらに、Al-Cu-Co 正 10 角形単準結晶について塑性変形を行い、10 回軸方向の圧縮強度がそれと垂直方向や 45 度方向より約 2 倍高いという異方性が得られた。その後、さらに良質な単準結晶について実験を行ったところ、強度がこれまでの結果の約 2 倍高いことが明らかになり、準結晶の強度は準結晶性に強く依存するという興味深い結果が得られた。また、高压下の X 線回折実験において、安定な準結晶は 70GPa までは準結晶の構造が安定することを示した。

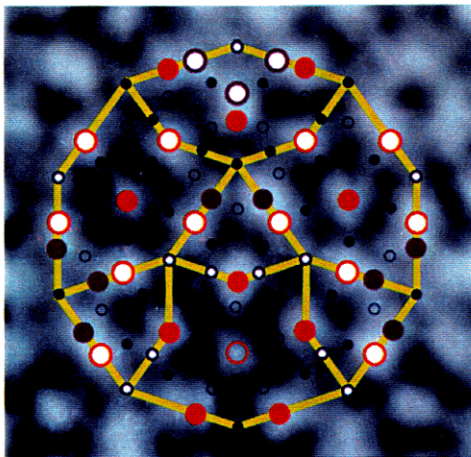


図1 10角形の準単位胞と原子像の重ね合せ。
(内部に10回対称がないことに注目)

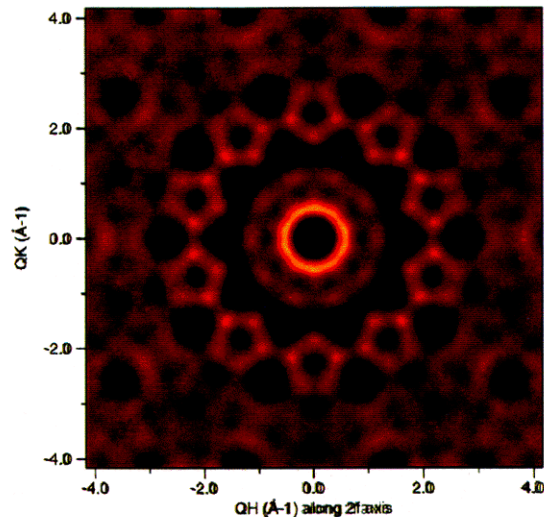


図2 中性子散乱実験から得た単準結晶の5回対称面の磁気散乱図。(1.4Kと20Kでの測定強度の差し引き)

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- A. Singh, A.P.Tsai, Heterogeneous Nucleation of Lead on Quasicrystals, *Philo.Mag. Lett.*, 77, 89-97 (1998).
- Alok Singh, E.Abe, A.P.Tsai, A Hexagonal Phase Related to Quasicrystalline Phases in Zn-Mg-Rare-Earth System, *Philo.Mag. Lett.* 77, 95-103(1998).
- T.J.Sato, T.Hirano, A.P.Tsai, Single Crystal Growth of the Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystal, *J. Cryst. Growth*, 191, 545-552 (1998).
- E. Abe, T.J. Sato and A.P. Tsai, The Structure of Frank-Kasper Decagonal Quasicrystal in the Zn-Mg-Dy System: Comparison with the Al-Ni-Co System, *Philo. Mag. Lett.*,77, 205-211(1998).
- T.J.Sato, E.Abe, A.P.Tsai, Composition and Stability of the Decagonal Quasicrystals in the Zn-Mg-RE Systems, *Philo. Mag. Lett.*, 77, 213-219(1998).
- M.Terauchi, H.Ueda, M.Tanaka, A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto, Electron-Energy-Loss Spectroscopy Study of a Stable Decagonal Quasicrystal Al-Ni-Rh, *Philo. Mag. Lett.*,77, 1625-1632(1998).
- T.J.Sato, H.Takakura, A.P.Tsai, Single Crystal Growth of the Icosahedral Zn-Mg-Ho Quasicrystal, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, L663-L665 (1998).
- A. Singh, A.P.Tsai, Crystallography and Solidification Behaviour of Nanometric Pb Particles Embedded in Icosahedral and Decagonal Quasicrystalline Matrices, *Acta Mater.*,46, 4641-4656 (1998).
- H.Takakura, A.Sato, A.Yamamoto, A.P.Tsai, Crystal Structure of a Hexagonal Phase Related to Zn-Mg-Y Quasicrystalline Phase, *Philo. Mag. Lett.*, 78, 263-270 (1998).
- T.J. Sato, H. Takakura, A.P. Tsai K. Shibata, Anisotropic Spin Correlation in the Zn-Mg-Ho Quasicrystal, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2364-2367(1998).
- P.J. Steinhardt, H.-C. Jeong, K. Saitoh, M. Tanaka, E. Abe and A.P. Tsai, Experimental Verification of the Quasiunit-cell Model of Quasicrystal Structure, *Nature* 365,55-57(1998).
- Y. Yan, S.J. Pennycook and A.P. Tsai, Direct Imaging of Local Chemical Disorder and Columnar Vacancies in Ideal Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystals, *Phys. Rev. Lett.*, 81,5145-5148(1998).
- F. Dugain, M.de Boissieu, K. Shibata, R. Currat, T.J. Sato, A.R. Kortan, J.-B. Such, K. Hradil, F. Frey and A.P. Tsai, Inelastic Neutron Scattering Study of the Dynamics of Decagonal Al-Ni-Co Phase, *Eur.Phys.J.B7*, 513-516(1999).
- E. Abe, T.J. Sato and A.P. Tsai, Structure of a Quasicrystal without Atomic

- Clusters, Phys. Rev. Lett., 82, 5269-5272(1999) .
- E. Abe and A.P. Tsai, Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare Earth Alloys, Phys. Rev. Lett., 83, 753-757(1999).
- E. Abe, H. Takakura, A. Singh and A.P. Tsai, Hexagonal Superstructure in the Zn-Mg-rare-earth Alloys, J. Alloy, Compound, 283, 169-172(1999).
- J.Q. Guo, T.J. Sato, T. Hirano and A.P. Tsai, Solid-liquid interface in the growth of a decagonal $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ Quasicrystal, J. Cryst. Growth, 197, 963-966(1999).
- K. Saito, T. Yokozawa, M. Tanaka and A.P. Tsai, Structural Studies of Monoclinic Approximants of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and τ_2 -inflated $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ by the High-Angle Annular Dark-field Method, J. Electron Microscopy 48(2), 105-114(1999).
- K. Saito, K. Tsuda, M. Tanaka and A.P. Tsai, Structural Study of an $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{15}$ Decagonal Quasicrystal Using High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L671-L674(1999).
- A. Singh and A.P. Tsai, Stability of Interface between Lead Particles and Quasicrystals and Its Effect on the Melting Temperature of the Lead Particles, Philo. Mag. Lett., 79, 561-569 (1999).
- E. Abe and A.P. Tsai, High Resolution Electron Microscopy Study on Zn-Mg-Y Icosahedral Quasicrystal, Proc. Aperiodic '97 (World Scientific Singapore 1998) p235-239.
- T.J. Sato, T. Hirano and A.P. Tsai, Single-Crystal Growth of the Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystal, Proc. Aperiodic '97 (World Scientific Singapore 1998)p523-527.
- A.P. Tsai, A. Fujiwara and A. Inoue, Phase Formation and Structural Variation of Decagonal phase in Al-Ni-Co System, Proc. Aperiodic '97 (World Scientific Singapore 1998)p587-591.
- F. Dugain, M.de Boissieu, K. Hradil, K. Shibata, R. Currat, A.R. Kortan, A.P. Tsai, J.-B. Suck and F. Frey, Atomic Dynamics in Al-Ni-Co Decagonal Phase, Proc. Aperiodic '97(World Scientific Singapore 1998) p651-655.
- E. Abe and A.P. Tsai, The Atomic Structure of the Zn-Mg-Rare Earth Quasicrystals Studied by High-Resolution Electron Microscopy, MRS Symposium Proceedings Vol.553 (1999)p123-128.
- J.Q. Guo, T.J. Sato, T. Kimura, T. Hirano and A.P. Tsai, Crystal Growth of a

Decagonal Al-Co-Ni Quasicrystal, MRS Symposium Proceedings Vol. 553 (1999)p37-42.

○H. Takakura, T.J. Sato, A.P. Tsai, A. Sato and A. Yamamoto, Crystal Structure of Hexagonal Phases and its Relation to Icosahedral Quasicrystalline Phase in Zn-Mg-RE(RE=Rare Earth) System, MRS Symposium Proceedings Vol. 553 (1999)p129-134.

○K. Saito, K. Tsuda, M. Tanaka, and A.P. Tsai, Structural Studies of Decagonal Quasicrystals and Approximants Using the High-Angle Annular Dark-Field Method, MRS Symposium Proceedings Vol. 553(1999)p177-172.

○A. Singh and A.P. Tsai, Melting and Solidification Behavior of Lead Particles Embedded in Quasicrystalline Matrices, MRS Symposium Proceedings Vol. 553 (1999)p213-218.

○T.J. Sato, H. Takakura, A.P. Tsai, K. Shibata, K. Ohoyama and K. H. Andersen, Neutron Scattering Study of Antiferromagnetic Correlations in the Zn-Mg-Ho Icosahedral Quasicrystals, MRS Symposium Proceedings Vol. 553 (1999)p427-436.

○A.P. Tsai, Metallurgy of Quasicrystals, in Physical Properties of Quasicrystals, ed. Z. Stadnik, Springer Series in Solid-State Science(Springer-Verlag, Berlin, 1999)p5-p50.

○J.M. Dubois, P.A. Thiel, A.P. Tsai and K. Urban, "Quasicrystals" MRS Symposium Proceedings Vol.553

他 8 件