

「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。今年度、試料創製では、Al-Pd-Re および Al-Cu-Fe の部分状態図を作成し、これに基づいて徐冷法によって約 5 ~ 6 mm 径の Al-Pd-Re および Al-Cu-Fe 単準結晶を作製することに成功した。また、単準結晶において初めてエッチピットの観測に成功した。構造解析では、結晶で用いられる直接法を準結晶の構造解析に拡張し、3 次元準結晶の構造解析に成功している。物性では半導体に匹敵する電気抵抗をもつ Al-Pd-Re の単準結晶の電気抵抗は多結晶ほど高くないことが判明した。また、低温で金属 - 絶縁体転移は観測されていない。応用研究の面では、Al-Cu 系準結晶の触媒能の評価を始めた。

2. 研究実施の内容

(a) 準結晶創製

1) Al-Pd-Re と Al-Cu-Fe 系合金の部分断面状態図を作成した。Al-Pd-Re では 800C ~ 1000C の温度範囲 $Re = 3 \sim 7 \text{ at\%}$ の組成範囲において、準結晶と液相共存領域が存在することを発見した。さらに、 $Re < 5 \text{ at\%}$ の領域のみにおいて、準結晶が初晶として晶出した。また、Al-Cu-Fe では 760C ~ 820C の温度範囲、 $Fe = 3 \sim 7 \text{ at\%}$ の組成範囲において準結晶と液相の共存領域が存在することを明らかにした。同様に、 $Fe < 5 \text{ at\%}$ では準結晶が初晶として晶出した。これらの結果に基づき、 $Al_{75}Pd_{20}Re_5$ と $Al_{65}Cu_{30}Fe_5$ を出発原料として用いて、徐冷法を適用し、約 5 ~ 7 mm 径の単準結晶粒が得られた。背面および透過ラウエ X 線で評価した結果、かなり良質な単準結晶であることが分かった。両方とも世界で初めての成功例として注目されている。

2) 単準結晶は作製法によって試料内部に多くのポイドが形成される。これらのポイドは対称性の高い多面体の形をしている。これらのポイドは単準結晶育成過程に形成され、準結晶のエッチピットに起因すると思われる。今年度では、

準結晶にエッチピットを形成させる溶液 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HNO}_3=3:1$ を見出した。ピットはボイドと異なり、五角形のピラミットの形をしており、ボイドと違う原因で形成されると考えられる。また、ピットの密度は約 $10^{10}/\text{m}^2$ となり、準結晶中で観察された転位密度とほぼ同程度なので、基本的にはピットの成因は転位にあると考える。さらに、上記の溶液で処理すると、2回対称面が優先的に腐食され、長時間処理したピットは最終的に菱形30面体の形態を示す。また、ピットが形成した面をHe-Neレーザービームを用いて光像法で確認した結果、準結晶の対称性に対応した5,3および2回対称パターンが観測された。簡便な光像法で準結晶の方位とピットを特定する方法が確立した。

- 3) 準結晶を基板として、その上に金属原子をエピタキシーさせ単元素から構成される準結晶の作製を今年度から始めた。最初の例として、Al-Ni-Co単準結晶の10回対称面の上に金原子を堆積させた。堆積させた原子面に熱処理を施す前と後の状態をLEED、光電子回折および光電子分光を併用し、基板と堆積した各種原子の分布の対称性を調べた結果、単元素準結晶の形成はなかったが、熱処理後では堆積した原子と基板の準結晶と固相反応を起こして Al_2Au を形成した。また、この Al_2Au の110面が10重の双晶をなして、10回対称のパターンを示した。
- 4) Cd-Mg-RE (RE=希土類金属)合金において新しい準結晶を発見した。これらの合金系では、多くの希土類金属で準結晶が安定相として形成される。現在、準結晶の形成範囲は探索中で、その詳細については来年度に得べき成果に期待する。
- 5) Al-Cu-Fe準結晶のメタノール水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$)での触媒能の評価を始めた。メタノールは触媒および水蒸気の存在下で、上記の反応式に示される水蒸気改質により、容易に水素含有率の高いガスに改質される。このメタノールの水蒸気改質反応では天然ガスやLPG等の炭化水素の水蒸気改質反応と比較して低温で容易に水素が得られ、COなどの副産物が少ないなどの特徴があり、メタノールを原料として効率よく水素を発生させる触媒の発見が期待される。今回は特に安価で生産性の高いAlCuFe合金について実施した。アーク溶解炉で $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金を作製した後、800 のアルゴン雰囲気中で均一化処理を施した。得られたAlCuFe準結晶を約0.1 ~ 100 μm の粒径までに粉碎した。こうして得られた準結晶微粒子にエッチング処理を施して触媒評価に供する。このエッチング処理により、表面に生成した Al_2O_3 膜を取り除くとともにAlなどが溶け出すことによって表面にCuの微粒子が析出する。この表面に析出したCu微粒子は触媒の担体として働くと考えられる。実際の評価には、約1gの触媒を秤量し、固定床流通式反応装置で常圧、反応温度280 に設

定し、水/メタノールのモル比が1.5の混合液を流通させた。発生ガスを分析し、水素発生速度から触媒の活性を評価した。AlCuFe準結晶触媒を用いた場合の水素発生速度は約220 (l/kgmin) であり、工業用の触媒 (Cu/ZnO/Al₂O₃) の210 (l/kgmin) を凌いだ。今後、さらにエッチングの条件を改良し、触媒能を高めるとともに、その他の触媒評価も行う予定である。

(b) 構造解析

- 1) 全く周期性を持たない20面体対称準結晶のX線回折データが本プロジェクトで開発したソフトにより、指数付けを行うことが可能になった。指数付けは、試料の回転に対するイメージングプレートの並進速度を変えた2枚のワイセンベルグ写真から結晶の方位行列を決定することによって可能になる。これによってワイセンベルグカメラによる準結晶の迅速なデータ収集が可能になった。
- 2) これまでに我々は20面体対称のAl-Pd-Mn準結晶の構造の精密化を行ってきたが、最近新たな近似結晶 (2 / 1 近似結晶) の解析が行われたことから、6次元の準結晶のモデルに基づいて、この近似結晶構造をフェイゾン歪みの導入によって導き、理論的な構造を実験結果と比較した。その結果、6次元の準結晶モデルをわずかに修正すると、実験結果と同様の構造が導けることを示した。
- 3) 準結晶の構造を記述する方法で最もシンプルな方法は、準結晶を4次元以上の高次元結晶と考える方法である。このとき3次元空間での準結晶の原子配列は、高次元結晶に対する3次元空間による断面として得られる。結晶構造決定のためには、実験的に得られる結晶構造因子に対する位相問題を解決する必要がある。高次元結晶として記述された準結晶には、3次元結晶と同様な結晶構造決定のための手法 (パターンソン法等) が試みられてきた。しかし、これらは或るモデルに基づいたり、あるいは結晶化学的な知識を前提とする、間接的に位相問題を克服する方法であった。

一方、3次元結晶については逆空間内で結晶構造因子の位相関係を調べ位相問題を解決する直接法と呼ばれる手法が開発され、結晶構造決定のための手段として盛んに用いられている。しかし、高次元結晶や準結晶に対して適用できるような同様な手法は今までになかった。

今年度では、三次元結晶に対して開発されたLow density elimination (LDE) 法とよばれる実空間での電子密度修正による直接構造決定のための手法を高次元結晶に対しても適用できるように拡張し、AlPdMn正20面体準結晶の構造を検証して、この手法の正確さを確認した。さらに、未知構造のZnMgHo正20面体準結晶の6次元結晶としての構造を決定することに成功した。これは準結晶の構造解析に大きなブレイクスルーとして注目された。この手法を用いて更に多

くの構造未知な準結晶の構造解析を行っていくことを考えている。

(c) 物性解明

1) Al-Pd-Re準結晶が半導体に匹敵するほどの高い電気抵抗を示すことが注目されている。しかし、これまでの測定結果はいずれも多結晶試料が用いられ、同じグループで同じ手法で作製した試料を測定しても電気抵抗の測定値が大きくばらついている。また、上記の結果について様々な電子輸送機構で解釈されており、混沌とした状態であった。Al-Pd-Re単準結晶の電気抵抗を四端子法で測定した結果、低温(2K)における比抵抗()は約3000~6000 μ cmであり、低温と室温とでの抵抗比(2K/ 300K)は約1~2くらいである。 の値は従来多結晶で得られた値に比べ約一桁小さくなり、(2K/ 300K)は多結晶のそれ(40)に比べて遥かに小さい。これらの値は、Al-Pd-Mn単準結晶とほぼ同程度であり、明らかに低温における金属-絶縁体転移が観測されなかった。従って、これまで提唱された輸送機構は上記の結果を説明することができない。今後、電子比熱および光電子分光などの測定を行い、準結晶の電子構造と関連付けて議論することを考えている。

2) 一方、多結晶試料では、Al-Pd-(Os,Re)系I相準結晶を作製し、12Kから1000Kまでの温度範囲で四端子法によって電気抵抗率を測定し、遷移金属、特にRe原子が電気伝導におよぼす影響を調べた。高温域では準結晶の電気抵抗率は1000Kまで単調に減少することが分かった。また、Re原子濃度の増加につれ、電気抵抗率が増加し、またホール係数も増加することが分かった。このことは、Re原子のd軌道がフェルミ準位付近に位置していることを端的に示唆するものと考えられる。

Ti系では、唯一の安定相と報告されているTi-Zr-Ni系準結晶および1/1近似結晶を作製し、12Kから室温まで電気抵抗率を測定した。その結果、Ti系においては準結晶と近似結晶の抵抗率の温度係数はともに正で、殆ど違いが見られなかったが、準結晶が良質化するほど抵抗率の温度係数が負に近づくことから、完全な準結晶では負の温度係数が実現するものと考えられる。

3) 準結晶の塑性について以下の結果を得た。良質の試料について高温の塑性変形実験を行った。Mg-Zn-Ho正20面体準結晶について、塑性変形とともに硬さが次第に減少することを初めて明らかにした。 溶融帯浮遊法で作製した良質なAl-Ni-Co正10角形相の単準結晶に関する高温変形実験の結果、降伏強度が従来の試料の約2倍であること、方位による異方性が小さいことが明らかになった。準結晶の高温強度は結晶と異なり、欠陥が少ない試料ほど高いという事実を得た。良質のAl-Pd-Mn正20面体単準結晶の塑性変形実験から、真応力-真歪み曲線は0.5以上の歪みで軟化から硬化に転じることを初めて示した。また、最大変

形応力と最小変形応力がそれぞれ異なる活性化エンタルピーをもつことを明らかにし、塑性変形の微視的機構について考察した。準周期格子中の転位の移動に対するパイエルスポテンシャルに関する理論的研究に着手した。

4) 高温における比熱の精密測定から、準結晶に共通することとして、融点に近づくに従い、デュロンプティの法則から大きくはずれて比熱が上昇することを初めて明らかにした。これはフェイゾンの熱励起に起因すると解釈される。また、電子顕微鏡を用いて高温、高分解能その場観察から、フェイゾン励起を格子像で初めて直接観察することに成功した。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

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 in the growth of a decagonal Al₇₂Co₁₆Ni₁₂ Quasicrystal, *J. Cryst. Growth*, 197, 963-966(1999).

K. Saito, T. Yokozawa, M. Tanaka and A.P. Tsai, Structural Studies of Monoclinic Approximants of Al₁₃Fe₄ and t₂-inflated Al₁₃Co₄ by hte 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 Al₇₀Ni₁₅Fe₁₅ Decagonal Quasicrystal Using High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L671-L674(1999).

A.P. Tsai, T.J. Sato, J.Q. Guo and T. Hirano, Growing Perfect Quasicrystals, *J. Non-Cryst. Solids* , 250-252,849(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).

S. Takeuchi, K. Shinoda and K. Edagawa, Dislocation Migration and Phason Strain Relaxation in a Quasicrystal, *Phil. Mag.A79*, 317-327(1999).

K. Sato, Y. Takahashi, H. Uchiyama, I. Kanazawa, R. Tamura, K. Kimura, F. Komori, R. Suzuki, T. Ogdaira and S. Takeuchi, Positron-annihilation Studies of Stable Al-based

Icosahedral Quasicrystals, Phys. Rev. B59, 6712-6716(1999).

T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai, K. Shibata, K. Ohoyama, K. H. Andersen, Neutron scattering study of the Zn-Mg-Ho icosahedral quasicrystal, J. Phys. Chem Solid 60, 1257-1259(1999).

J. Q. Guo, E. Abe, T. J. Sato and A. P. Tsai, Production of Single Decagonal Quasicrystal in Al-Co-Cu System, J.Jpn.J. Appl. Phys. 38, L1049-L1051(1999).

M. Hasegawa, A. P. Tsai, T. Kondo, T. Yagi, T. Kikegawa, In situ X-ray powder diffraction study on stability of icosahedral Al-Pd-Mn high quality single quasi-crystal under high pressure up to 70 GPa, J. of Non-Cryst. Solids 250-252, 849-854(1999).

M. Hasegawa, A. P. Tsai, T. Yagi, Stability and strain of decagonal Al-Ni-Co quasicrystal under high pressure up to 70 GPa, Phil. Mag. Lett., 79, 691-698(1999).

R. Tamura, T. Asao, M. Tamura and S. Takeuchi, Ordered Al-Pd-Ru icosahedral quasicrystal and its crystalline approximants and their electrical resistivity, J.Phys.:Condens. Matter 11,10343-10351(1999).

T. J. Taku, H. Takakura, A. P. Tsai, K. Shibata, K. Ohoyama, K. H. Andersen, Antiferromagnetic spin correlations in the An-Mg-Ho icosahedral quasicrystal, Phy. Rev. B 61, 476-485(2000).

A. P. Tsai, Y. Murakami, A. Niikura, The Zn-Mg-Y phase diagram involving quasicrystals, Philo. Mag. A, 80, 1043-1054(2000).

K. Saito, T. Sasaki, S. Sugawara, J. Q. Guo, A. P. Tsai, Morphological study of micropits formed by anodic etching of an Al-Pd-Mn icosahedral quasicrystal, Philo. Mag. Lett., 80, 307-315(2000).

A. Singh, E. Abe, H. Takakura, A. P. Tsai, An electron microscopic study of hexagonal phases related to quasicrystals in Zn-Mg-RE alloys, Micron 31, 499-505(2000).

K. kaziyama, K. Edagawa, T. Suzuki and S. Takeuchi, Thermal expansion of icosahedral Al-Pd-Mn and decagonalAl-Cu-Co quasicrystals, Philo. Mag. Lett.,80-81(2000) 49-56.

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.
- S. Takeuchi, Bulk Mechanical Properties of Quasicrystals, MRS Proceedings Vol.553(1999)p283-294.
- R. Tamura, T. Asao, M. Tamura, S. Takeuchi and T. Shibuya, A New Series of Al-Pd-based Ordered Icosahedral Quasicrystals and Their Electrical Resistivity, MRS Proceedings Vol.553(1999)p373-378.
- K. Edagawa, K.Kajiyama and S. Takeuchi, Thermal Expansion and Gruneisen Parameters of Quasicrystals, MRS Proceedings Vol.553(1999)p403-408.
- A. Yamamoto and S. Waber, A Decagonal Al₇₀Mn₁₇Pd₁₃ Quasicrystal Structure with a Non-centrosymmetric 5D Space Group, MRS Proceedings Vol.553(1999)p153-158.
- M. Hasegawa, A. P. Tsai, T. Kondo, T. Yagi, T. Kikegawa, In-Situ X-ray Diffraction Study on Stability of Quasicrystals under High Pressures, Proceedings of the international Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki. The Japan Institute of Metals. (1999)pp1337-1340
- A. Singh, A.P. Tsai, Melting Temperature of Lead Nanoparticles Embedded in Al-Cu-V Amorphous and Quasicrystalline Matrix, Proceedings of the international Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC- 3), edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki. The Japan Institute of Metals.(1999) pp1353-1356
- 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
- 佐藤 卓、高倉洋礼、蔡 安邦, 準結晶の磁気散乱, 日本物理学会誌 Vol.55 , No.1 (2000) 最近の研究から
- 竹内 伸, 準結晶の構造、パリティー 14-12、104-105 (1999) .
- K.Kimura and S. Takeuchi, Experimental studies of electronic transport in quasicrystals,

in "Quasicrystals-The State of Art", 2nd edition, ed by D.P. Divincenzo and P.J. Steinhardt, (World Scientific, 1999)pp325-359.