

「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

(物質・材料研究機構 材料研究所 チームリーダー)

「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。

今年度では物質創製において、Cd-YbやCd-Ca 2 元安定な準結晶をはじめ多く新しいCd-Mg-RE系の安定な準結晶合金を見出したことは話題となった。準結晶基板上のエピタキシーでは、Al-Pd-Mn単準結晶の 5 回対称面上にAu原子が基板と同じく正20面体対称性の配置をもつ原子層を作成できた。構造解析においてはLow Density Elimination(LDE)法とよばれる実空間でのab initio構造決定法を準結晶に適用する方法を開発し、ZnMgHo準結晶のHo原子のサイトを決定した。また、正20面体Al-Pd-Mn および正10角形Al-Ni-Co準結晶の構造を精密に決定し、理論的に構造モデルの合理性を確認した。物性の探索ではCd系準結晶においてこれまでの準結晶には見られない大きな電子比熱係数および磁気抵抗などの異常な電子物性を観測した。Cd-Yb近似結晶の構造に基づいてバンド構造を計算し、Cd-Yb準結晶のフェルミレベル近傍に状態密度の擬ギャップが存在することを確認し、実験的にも検証した。力学的性質では、準結晶のフェイズンの熱揺動を直接観測し、準周期中の転移のすべり抵抗の起源を解明した。実用研究ではAlCuFe準結晶近傍の組成合金にさらに高い触媒活性を示すことを発見した。

2. 研究実施内容

物質創製

1. 新物質の発見：新しい準結晶の発見は本研究の一大課題である。Zn-Mg-RE系の研究の延長線上、Znの代わりにCdで置換したところ、Cd-Mg-REという組み合わせで新たに 9 つの安定な準結晶を発見した。すべての合金の組成は $Cd_{65}Mg_{20}RE_{15}$ となっているので、この新しい準結晶合金群が電子構造に支配される電子化合物であることは間違いないと思われる。さらに、詳細に調べた結果Cd-Ybの相図上に存在する $Cd_{5.7}Yb$ という未知の化合物が準結晶であることを発

見した。これは初めての2元準結晶合金として注目され、興味深い物性の出現が期待されている。また、相図の相似から、Cd-Ca系においても $\text{Cd}_{17}\text{Ca}_3$ という未知の化合物が準結晶であることも確認した。この2元準結晶合金は、構成元素に遷移金属や希土類金属などの元素が含まれていないことは特筆すべきであり、準結晶には様々なバラエティがあることを意味している。

準結晶基板上的エピタキシー：今年度では、正20面体 AlPdMn 準結晶基板の5回対称面に10原子層のAuを蒸着させた後、光電子回折法および光電子分光法によって調べた結果、AuとAlの原子配置は正20面体対称性を示し、表面に Al_2Au が正20面体準結晶が形成されると考えている。しかし、実空間における準周期性を確認できず、多重双層の可能性を否定しきれない。これを明らかにするために現有の装置に真空チャンバーおよびSTMを装着中である。ここで、確証を得たのは、蒸着した原子の配列は基板の構造を反映して同じ対称性を示すことであり、準結晶基板を用いた場合いまままでにない構造を作り出せることである。

構造解析

1. 準結晶構造解析装置の開発：イメージングプレートワイセンベルグカメラを用いて準結晶のデータを迅速に収集するソフトウェアシステムを開発した。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. 構造の解明：正20面体 $\text{Zn}_{61}\text{Mg}_{30}\text{Ho}_9$ 準結晶の6次元構造が、新規の密度修正法（低密度消去法）を用いることにより、はじめて決定された。構造の対称中心を仮定する他はなんらの仮定を用いることなく占有領域の位置、大きさ、および形が求められた。Hoは大きな原子番号をもつために、構造中のHoを含む占有領域が特定された。3次元準結晶構造中のHo原子位置は、最近観測された中性子磁気散漫散乱の結果と矛盾しない。決定された6次元構造は正20面体 Zn-Mg-Ho 準結晶の詳細な構造モデルを構築する出発点を与えている。また、この方法を構造既知の正20面体 AlPdMn 準結晶に適用し、その信頼性を確認した。
3. 構造の精密化：20面体対称の Al-Pd-Mn 準結晶の近似結晶（2 / 1 近似結晶）の解析を行った。6次元の準結晶のモデルから、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、その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。また、 d-Al-Ni-Co 準結晶の基本相のX線回折強度を4軸回折計で測定し、多次元クラスターモデルを用いて、構造の精密化を行った。R因子は約10%で、これまでに得られた最も良い結果と同等である。
4. STMによる正10角形準結晶の観察： Al-Ni-Co 正10角形単準結晶の10回面と2

回面を超高真空内でスパッタ・アニールを繰り返して清浄表面を作成し、STM定電圧モードで観察した。10回面には0.2nmの高さのステップが観察され、各面は一層ごとに向きの異なる5回対称の原子クラスターを有し、2層周期構造を反映した原子構造が初めて観測された。エッジは極めてジグザグしていて、正10角形相が強く結合したコラム状のクラスターから成る構造であるという描像を支持する結果が得られた。

5. フェイズンの熱的揺動の直接観察：準結晶がもつ構造上の特徴として、フェイズンの自由度があり、高温でフェイズンの熱的励起に伴うフェイズン揺動現象が生じる。我々はAl-Ni-Co正10角形相準結晶の10回面を高温で高分解能電子顕微鏡観察し、2nm径の10回対称クラスターの分布が明確に観察できる条件で、その分布の時間的変化をビデオに記録した。その結果、クラスターの配置を示すパターンが可逆的に変化する現象が観察された。これは、正10角形準結晶の2nmのクラスターの分布を高次元空間の射影領域で表したとき、その境界を出たり入ったりする構造変化に対応しており、フェイズンの熱励起による構造のfluctuationを初めて直接観察したことになる。

物性解明

1. Cd系準結晶及び近似結晶の電気伝導：Cd(Yb,Ca)系の二元系準結晶及びその近似結晶は化学結合の乱れがないため、準周期構造の電子物性の研究には好都合である。今年度の研究では以下の結果を得た。(1)CdYb系及びCdCa系準結晶はいずれも数100 $\mu\Omega\text{cm}$ という高抵抗率を有し、抵抗率の温度係数は負であるが、室温以下の低温域では、抵抗率は極大を示して温度の降下と共に減少する。(2)約10~20K以下の低温域では抵抗率の温度依存性にプラトーが見られた。磁気抵抗の測定を行ったところ、磁気抵抗はいずれの合金系においても正であり、特にCdYb系において4.2K以下の低温で9テスラで無磁場下の抵抗の3倍にも達する大きな磁気抵抗が観測された。このような巨大な磁気抵抗は従来より提唱されている弱局在理論では説明できず、3元系準結晶とは異なった散乱機構が働いているものと考えられる。(3)CdYb系準結晶の低温比熱測定から見積もった電子比熱係数は2.87mJ/mol K²で準結晶にしては例外的に大きく、デバイ温度も約140Kという非常に小さな値を持つことが分かった。一方、(4)CdYb系及びCdCa系近似結晶も準結晶と同様に数100 $\mu\Omega\text{cm}$ もの高い抵抗率を有し、その温度係数は基本的に正であることが分かった。また(5)CdYb系近似結晶においては、低温で大きな磁気抵抗が観測され、CdYb系準結晶の巨大な磁気抵抗の起源は準周期性に由来するものではないことが明らかとなった。(6)いずれの近似結晶においても抵抗率の温度依存性に100K付近で折れ曲がりが見られ、低温で何らかの相転移が起きていることが分かった。比熱の測定を行ったが、比熱に異常は見られない。今後この相転移

の起源に関してさらに調べる予定である。

- 2 . Zn-Mg-RE準結晶の低エネルギー磁気励起：帯磁率の測定では低温においてスピングラスに似た挙動を観測したが、中性子非弾性散乱実験により準結晶に見られるスピンのダイナミックスは微視的にスピングラスと大きく異なることを明らかにした。詳細はさらに調べる予定である。
- 3 . 準周期中の転位のすべり抵抗：準結晶の塑性を理解する目的で、準周期格子中の転位のすべり過程の計算機シミュレーションを行った。1次元準周期格子モデルに引き続き、より現実的な2次元準周期モデル中の転位のすべり抵抗について計算を行った。結果は(1)転位の運動抵抗はフェイゾン欠陥生成成分と準周期的パイエルス・ポテンシャルから成る。(2)パイエルスポテンシャルの大きさは転位線の方向に強く依存する。(3)完全準格子中では、複数の転位が欠陥をはさんで結合して運動することにより、フェイゾン欠陥生成応力は無視できる大きさになる。

準結晶触媒の開発

AlCuFe準結晶がメタノールの水蒸気改質に大きな触媒活性を示すことを利用して燃料電池への応用を試みたところ、現有の材料の9割くらいの効率を示すことが分かった。今後、作製過程と元素の添加によってさらに特性を向上させる予定である。一方、準結晶近傍の組成の合金がメタノールの水蒸気改質反応において、400ml/g minにのぼる高い触媒活性を示すことを発見した。その安定性と寿命の確認を急いでいる。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

T. Yokosawa, K. Saitoh, M. Tanaka and A.P. Tsai, Space-Group Determination of Monoclinic and Orthorhombic $Al_{13}Co_4$ Approximants by Convergent-Beam Electron Diffraction Method, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69(2000)1586-1589.

A. Singh and A.P. Tsai, Melting and Solidification Behavior of Lead Nanoparticles Embedded in Amorphous and Quasicrystalline Matrices of Al-Cu-V, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(2000)4082-4087.

J.Q. Guo, T.J. Sato, E. Abe, H. Takakura and A.P. Tsai, Production of Single Quasicrystals and Their Electrical Resistivity in the Al-Pd-Re System, *Philos. Mag. Lett.*, 80(2000)495-502.

J.Q. Guo, E. Abe and A.P. Tsai, Stable Icosahedral Quasicrystals in Cd-Mg-RE (RE=Rare Earth Element) Systems, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(2000)L770-L771.

M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.P. Tsai, Surface Structure and Structural Transition of Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystals, *Surface Sci.* 454-456(2000)11-15.

S. Nimori and A.P. Tsai, Quasimagnetic Clusters in Icosahedral Al-Pd-Mn System, *Appl. Phys. Lett.*, 77(2000)280-282.

M. Hasegawa, A.P. Tsai and T. Yagi, Stability and Compression Behavior of Icosahedral Zn-Mg-Y Quasicrystal under High Pressure up to 70 GPa, *Philo. Mag.* A80(2000)1769-1778.

K. Saito, S. Sugawara, J.Q. Guo and A.P. Tsai, Determination of Quasi-Crystallographic Orientations of Al-Pd-Mn Icosahedral Phase by Means of Loght Figure Method, *Jpn.J. Appl. Phys.*, 39(2000)5173-5176.

K. Saitoh, M. Tanaka, A.P. Tsai and C.J. Rossouw, ALCHEMI Study of an Al₇₂Ni₂₀Co₈ Decagonal Quasicrystal, *J. Phy.Sco.Jpn.*, 69(2000)2379-2382.

F. Frey, E. Weidner, K. Hradil, M.De Boissieu, R. Currat, K. Shibata, A.P. Tsai and T.J. Sato, On the one-dimensional 8 A Perioic Superstructure in Decagonal Phase, *Philo. Mag.* A80(2000)2375-2397.

K. Saito, S. Sugawara, T. Sato, J.Q. Guo and A.P. Tsai, Unique Shape of Micro-Pits Formed in an Al-Pd-Mn Icosahedral Quasicrystal by Anodic Etching, *Mater. Trans. JIM*, 41(2000)1221-1225.

M. Shimoda, T.J. Sato, A.P. Tsai and J.Q. Guo, Epitaxial Crystalline Film with pseudo-tenfold Symmetry Formed by Au-deposition on a Decagonal Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ Quasicrystal, *Phys. Rev.* B62(2000)11288-11291.

K. Saitoh, K. Tsuda, M. Tanaka and A.P. Tsai, Structural Studies on Decagonal Quasicrystals using the HAADF-STEM and CBED Methods, *Z. Kristallogr.* 215(2000)618-626.

A.P. Tsai, J.Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T.J. Sato, A Stable Binary Quasicrystal, *Nature* 408(2000)537-538.

J.Q. Guo, W. Abe and A.P. Tsai, Stable Icosahedral Quasicrystals in Binary Cd-Ca and Cd-Yb Systems, *Phys. Rev.* B62(2000)R14605-R14607.

E. Abe, K. Saitoh, H. Takakura, A.P. Tsai, P.J. Steinhardt, and H.-C. Jeong Quasi-Unit-Cell Model for an Al-Ni-Co ideal Quasicrystal based on Clusters with Broken Tenfold Symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, 84(2000)4609-4612.

J.Q. Guo, E. Abe and A.P. Tsai, A New Stable Icosahedral Quasicrystal in the Cd-Mg-Dy System, *Philo. Mag. Lett.*, 81(2001)17-21.

H. Takakura, M. Shiono, T.J. Sato, A. Yamamoto and A.P. Tsai, *Ab Initio* Structure Determination of Icosahedral Zn-Mg-Ho Quasicrystals by Density Modification Method, *Phys. Rev. Lett.*, 86(2001)236-239.

K. Kajiyama, K. Edagawa, T. Suzuki and S. Takeuchi, Thermal expansion of icosahedral Al-Pd-Mn and decagonal Al-Cu-Co quasicrystals, *Philos. Mag. Lett.* 80(2000)49-56.

K. Edagawa, K. Suzuki and S. Takeuchi, High Resolution Transmission Electron Microscopy Observation of Thermally Fluctuating Phasons in Decagonal Al-Cu-Co, Phys. Rev. Lett. 85(8) (2000) 1674-1677.

T. Yoshida, K. Itoh, R. Tamura and S. Takeuchi, Plastic deformation and hardness in Mg-Zn(Y, Ho) icosahedral quasicrystals, Mater. Sci. & Eng. 294-296 (2000) 786-789.

K. Edagawa, S. Ohta, S. Takeuchi, E. Kabutoya, J. Q. Guo and A.-P. Tsai , Plasticity of Al-Ni-Co decagonal single quasicrystals, Mater. Sci. & Eng. 294-296 (2000) 748-752.

R. Tamura, K. Komatsu, T. Asao and S. Takeuchi, Electrical properties of approximant phases in Al-Pd(Fe, Ru) systems, Mater. Sci. & Eng. 294-296 (2000) 607-610.

T. Asao, J. Endo, R. Tamura and S. Takeuchi, Electrical resistivities of Al-Pd-Os and Al-Pd-Os-Re icosahedral quasicrystals, Mater. Sci. & Eng. 294-296 (2000) 604-606.

T. Shibuya, T. Asao, M. Tamura, R. Tamura and S. Takeuchi, Production of quasicrystals and crystalline approximants in the Al-Pd(Fe, Ru, Os) systems Mater. Sci. & Eng. 294-296 (2000) 61-64.

H. Uchiyama, Y. Takahashi, K. Sato, I. Kanazawa, K. Kimura, F. Komori, R. Suzuki, T. Ohdaira, R. Tamura and S. Takeuchi, Stable quasicrystals studied by means of the slow positron beam Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B 171 (2000) 245-250.

E. Hamada, K. Sato, Y. Takahashi, H. Uchiyama, I. Kanazawa, N. Oshima, T. Suzuki, M. Nakata, T. Yoshida and S. Takeuchi, Positron-Annihilation Studies of Frank-Kasper-Type Quasicrystals of the Mg-Zn-Ga-Al and the Mg-Zn-Rare-Earth System, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 259-262..

R. Tamura, T. Asao and S. Takeuchi, Composition dependent electrical resistivity in an Al-Re-Si 1 / 1 -cubic approximant phase: An indication of electron confinement in clusters, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 3104-3107.

準結晶の構造・物性研究の新展開と材料としての可能性 - 小特集の企画に当たって 竹内 伸 までりあ 39 (2000) 628

新合金の探索と単準結晶の作製 蔡 安邦 までりあ 39 (2000) 629

高機能電子顕微鏡を用いて明らかにされた準結晶構造と準単位胞 田中通義 寺内正己 津田健治 蔡 安邦 阿部英司 までりあ 39 (2000) 645

Zn-Mg-RE系正20面体準結晶の短距離磁気相関 佐藤 卓 高倉洋礼 蔡 安邦

柴田薫 までりあ 3Q 2000 675

準結晶の局所構造対称性-HRTEM & HADDF-STEMによる解析 阿部英司 蔡

安邦 までりあ 4Q 2001 69