

研究課題別 事後評価結果

1. 研究課題名： 準周期構造を利用した新物質の創製

2. 研究代表者： 蔡 安邦(東北大学 多元物質科学研究所 教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、これまでの研究で発見した準結晶、材料創製法および開発した構造解析手法を発展させ、準周期構造を利用した新物質の創製および材料の開発を目的としている。特に準周期表面という新しい表面科学分野を開拓し、準結晶表面を利用した物質・材料開発を目指している。

新物質の創製、構造解析とそのためのソフトウェアの開発、準結晶特有な磁気構造の出現および表面構造の解明等、多くの成果を得たほか、触媒材料の新しい設計コンセプトが波及効果として現れた。研究全体は“バルク”と“表面”とに分けて推進した。

以下の4つの項目を順に説明する。

1)物質創製と材料開発

Zn-Mg-Sc系準結晶に対して、Mgの代わりに遷移金属で、Scの代わりにTi、ZrおよびHfでそれぞれ置換することによって10種類以上の新しい準結晶合金を開発した。このうち、ZnMgHf系の準結晶および近似結晶にはクラスター間のケミカルオーダーが存在することを明らかにした。

また、Ag-In-RE(RE:希土類金属)の代わりにAu-Sn-RE合金系において新たに多くの近似結晶が発見された。単結晶の構造解析を行った結果、これらの近似結晶はAg-In-REやCd-REと同様な原子クラスターを有し、ともに価電子濃度で整理出来るHume-Rothery電子化合物であることを明らかにした。多くの合金が好んでこのような複雑な構造を取る原因の解明は、物質の凝縮機構を理解する重要な手がかりとなるであろう。

Cu基合金準結晶である $\text{Cu}_{48}\text{Ga}_{34}\text{Sc}_{18}$ および $\text{Cu}_{46}\text{Al}_{38}\text{Sc}_{16}$ 合金正20面体準結晶の発見も重要な成果である一方、精密な実験を行うために、状態図を作り、それに基づき単準結晶を作製した。この単準結晶の作製は、本研究においてAl-Cu-Fe、Al-Pd-Mn、Al-Ni-Co、Zn-Mg-Ho、Ag-In-Ca、In-Ag-Yb系等多くの良質単準結晶を作製すること、構造解析・物性測定を行うこと、構造・表面および物性を解明することに大きく貢献した。

材料開発の面では、Al-Cu-Fe準結晶はメタノールの水蒸気改質において高い触媒性能を示しており、耐熱Cu系触媒材料として期待される。さらに、リーチおよび空気焼成により準結晶表面に CuFe_2O_4 、 CuAl_2O_4 の2種類のスピネル酸化物が形成され、それらが触媒作用の高活性・高耐熱性をもたらすことを明らかにした。また、金属間化合物が触媒として金属元素を代替出来ることを発見した。

Zn-Mg-TM(TM=Ti, Zr, Hf)基合金において、F型とP型準結晶、および近似結晶の形成領域を詳細に解明した。また、これらの準結晶や近似結晶を前駆体として用いた場合、Mg基地に細かいZn-TM金属間化合物が分散される組織が得られることが明らかになった。

2) 構造解析

Al-Pd-Mn準結晶の構造を精密化し、結晶と同じ精度の構造モデルを提案したことは、準結晶において、3種類の原子位置が完全に解明された初めての例であり、物性と表面の研究に基礎的な情報を与えることになる。さらにCd-Yb、Al-Cu-FeおよびZn-Mg-Ho等の準結晶の構造解析を行った結果、全ての構造を解明することが出来た。

X線放射光および高次元断面法を併用して、Al-Pd-Mn、Cd-YbおよびZn-Mg-Ho準結晶の構造解析の精密化を行ったところ、Cd-Yb系準結晶と1/1および2/1近似結晶の構造は同じクラスターを持ち、クラスター間の貫入の仕方の違いによって構成されることを初めて実験的に示すという特筆すべき成果を得た。

このように、Cd-Yb系の準結晶から一連の近似結晶が統一した原子クラスターで記述出来ることを実例として示したことは、準結晶構造そのものの凝縮機構の理解に極めて重要な結果である。また、P型とF型の両方の構造をとるi-Zn-Mg-HoのF型の構造について、i-Cd-Ybの構造と同様に、クラスターが密充填構造をとるモデルを検討し、Zn-Mg-Hf系1/1近似結晶の構造を決定した。

さらに、準結晶の構造解析のためのソフトやプログラムを開発し、公開した。準結晶の精密構造解析に関して、高次元空間における原子の占有領域内部で連続な変調関数を提唱し、分割を行わず精度よく解析出来るようになった。

近似結晶の構造解析に用いる高分解能粉末回折カメラがSPring-8のNIMSのビームラインに設置されたため、これを用いた高分解能実験に必要な回折角補正プログラムを開発した。これによって従来の高分解能粉末回折計に比べ1/100の時間で回折データが取れるようになった。

3) 物性解明

Cd-Yb等多くの近似結晶の低温相転移あるいは圧力誘起相転移を発見し、これに関する比熱、電気抵抗、磁性等の物性測定を行い、多くの基礎知見を得た。この相転移はクラスター芯の配置に起因するものと考えられ、準結晶研究分野で話題となり、多くの理論研究者の注目を集めている。また、安定性について準結晶と近似結晶にともに存在するクラスター芯に焦点を当てて議論され、AlNiCo正10角形準結晶(d-AlNiCo)の高温におけるDebye-Wallerの異常を観測している。

低温高分解能紫外光電子分光測定および電子比熱測定を行い、異常な高抵抗率と特異な負の温度係数を有するAl系準結晶および近似結晶のフェルミ準位極近傍の価電子帯構造を詳細に測定した結果、Al-Pd-Re系準結晶の E_F 極近傍に鋭く深い落ち込みがある

ことが明らかになった。同様の落ち込みは、程度は小さいもののAl-Pd-Mn系準結晶においても見られ、この E_F における鋭く深い落ち込みがAl系準結晶の特異な負の温度係数の一因であることが判明した。Al-Pd-Re系、Al-Pd-Mn系準結晶のいずれにおいてもHe I 価電子帯スペクトルの方が E_F での落ち込みが深いことを明らかにした。このことは、 E_F での鋭く深い落ち込みが、主にs、p状態よりもd状態によって形成されていることを示している。

磁性準結晶の磁気揺動に関しては、(a) Zn-Mg-Tb 準結晶中の磁気揺動の理論的理解、(b) p-型および f-型準結晶における磁気揺動の比較、(c) Zn-Mg-Ho準結晶に見られる奇妙な温度非依存磁気励起の起源に関する研究をこれまで一貫して行なった。

4)表面科学

蒸着によりAl-Pd-Mnの近似結晶上に約2nmのPdクラスターが数多く存在することを発見した。さらに700°Cの高温においてもこれらのクラスターが安定に存在し、耐熱触媒への展開が期待されることは注目すべきである。Al-Cu-Fe準結晶表面の原子レベルのSTM像の観測に成功し、構造解析で得たバルクの構造モデルを用いて、表面で観測された準周期ステップの起源を解明した。また、Al-Cu-Fe準結晶表面に様々な元素を堆積させ、量子サイズ効果に類似の現象を観測した。

i-AgInYb準結晶の清浄5回対称面のSTM像観測を試みた結果、適切な処理条件の下ではAl系準結晶同様ステップ-テラス構造が生じることがわかった。特にテラスはAl系準結晶では見られなかったほど広いもので、1 μ mを超える幅を持つものも現れた。ステップの高さは一定ではなく、約2.5Åおよびその整数倍の値を中心に分布していることが判明した。この様子はLとSの2種類のステップがフィボナッチ列をなして積層しているAl-Pd-MnやAl-Cu-Feとは全く様子が異なる。本研究で明らかにされたバルクの構造と比較すると、5回軸方向にはYbが多く存在する層が約2.5Åごとに現れることから、これらの層とテラスを作る安定な表面とは何らかの相関があると考えられる。トンネリングスペクトルを観測することにより、表面の電子状態分布の観測に成功した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

準結晶分野で世界をリードする研究成果が非常に多く得られている。新準結晶の発見、準結晶構造の決定、表面構造の決定、触媒利用等、当初の研究計画通りの成果が得られている。金属以外の系で準結晶を合成することや、準結晶表面に半導体をエピ成長させることについては、当初の期待通りには研究は進められなかったが、従来 of 得意とする系で余りある成果を得ており、予想外の興味ある成果も多い。構造解析法が確立され、マイクロ構造の解明により結晶の探索指針が見つかり、多くの準結晶の合金系が新たに発見されたこと等、本研究の意義は大きい。外部発表に関しては、国際的なインパクトファクターの高い雑誌に論文を多数投稿

する等、先駆的な研究成果を世界に適切に発信している。

今後、準結晶に特有の物性の応用と新しい系が発見されれば、さらなる展開が期待出来る。本研究チームは、準結晶・近似結晶の世界的な研究拠点として機能したと言える。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

これまでの研究で見出したCd-Yb系列等の準結晶をさらに発展させ、物質創製や構造解析で高いレベルの成果を著名な論文誌等に多数発表しており、科学的貢献は極めて高く評価出来る。

準結晶の学術面での展開では他の追随を許さない成果を上げている。物質創製と構造解析の成果についても、金属元素100種類以上の組み合わせで新しい準結晶を多数発見していること、X線構造解析に必要なソフトウェアを開発し、準結晶のミクロレベルの構造解析が可能となったこと等、特筆すべき成果を上げている。Cd-Yb系準結晶とその一連の近似結晶が統一的な原子クラスターで記述出来ることを初めて示したことは、準結晶・近似結晶の構造理解を決定的に進める成果である。

一方、触媒を含む応用面での展開等、技術的貢献は今後の課題となっており、新たな技術の芽が生み出されるにはもう一段のジャンプアップが必要で、時間がかかるように思われる。表面構造の解析がより深く精密になされることによって、関連諸分野を巻き込んだ新たな展開を期待する。共同研究を通じて、研究代表者を中心とした世界トップの準結晶研究グループが形成され、その中で優秀な若手研究者が育っており、新しい研究の展開が期待出来る。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

準結晶の科学に関して研究代表者が果たした先駆的役割が世界に抜きん出ていることは、この分野の研究コミュニティ全体が認めるところである。研究代表者が準結晶研究に貢献のあった研究者に与えられる Dubois 賞の第 1 回受賞者となったことから、世界的に評価されていることに疑いの余地はない。