

物質・材料研究機構 チームリーダー

蔡 安邦

「準結晶の創製とその物性」

1. 研究実施の概要

本研究を実施するまで、構造や物性の調査に適するよい試料が少なかった。準結晶の本質について、ごく一部の試料で得られた結果で議論されてきた。構造的に準結晶は独立した秩序構造として認められているが、物質的に準結晶を一言で定義する状態ではなかった。そう言う意味で準結晶研究自身は未だに啓蒙時期にあったと考えられる。そこで、本研究の究極な目的は準結晶の本質を解明し、第3の物質群としてその物性の特徴を明らかにし、実用材料としての可能性を見極めることである。目的を達成するために、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い、諸物性の結果を集約し総合的な解明に努めてきた。文字通り物質創製は最重要課題なので、本研究は準結晶の創製を中心として、構造、物性のネットワークへ展開してきた。また、集中的に準結晶という物質を多方面から一本化するために各分野の専門家を集めて、それぞれの独自の研究を行いながら、チームメンバー同士が連携して進めた。研究内容は物質創製、構造解析および物性解明の三つの課題に分けて進めてきた。以下に各課題の実施および主要な成果について記述する。

1) 物質創製

既知の安定な準結晶が少なかったため、研究となる対象物質が極めて少ない。さらに、物性測定に用いられたものは単準結晶ではなかったため、物性の議論が渾沌としていた。そこで、物質創製において既知の安定な準結晶について良質で大きな単準結晶の作製を試みながら、新しい準結晶物質を開発するという2元的な展開をしてきた。(a) 単準結晶の作製には、Al-Ni-Co 正10角形(2次元)準結晶およびZn-Mg-RE 正20面体(3次元)準結晶においてcmオーダーの良質な準結晶の育成に成功した。この外に、Al-Cu-Co、Al-Cu-Fe および Al-Pd-Re において5mm前後の構造解析と物性測定に十分な大きさの単準結晶を作製した。また、単準結晶の作製の前に、状態図の作成などの緻密な金相学的な研究が行われた。(b) 新しい準結晶の開発では本研究において最大な成果を挙げた。Cd-YbやCd-Ca2元の安定な準結晶をはじめ多くの新しいCd-Mg-RE系の安定な準結晶合金を見出したことは注目を集めた(Physics Today 2001年2月号にクローズアップされている)。これらは従来の準結晶と異なるクラスターから構成されるため、新しい準結晶構造の考え方をもたらした。また、多くの希土類金属を含むので興味深い物性の出現が大いに期待される。さらに、CdをInとAgで置換することによって、新たにIn-Ag-YbおよびIn-Ag-Caを発見し、準結晶の安定性は価電子濃度によって支配されることが明かとなった。この外にZn-Mg-ScとZn-Mg-Tiにおいても新しいタイプの安定な準結晶を発見した。本研究実施の5年間で見出した安定な準結晶の数は実に20個にのぼり、既存の準結晶より多かったことは特筆すべきである。これらの成果は今後の世界の準結晶研究を牽引することは間違いない。さらに、準結晶表面に元素をエピタキシーすることにより、新しい物質の創製に成功した。準結晶を基板として用いた場合、結晶で得られない構造を作りだせることがわかった。

Al-Cu-Fe 準結晶は極めて高い触媒活性を示すことを発見した。これらの成果は近い将来に実用に結びつくと考えられる。

2) 構造解析

準結晶の構造は極めて複雑なクラスターから構成されるため、X 線構造解析のみでは初期モデルの仮定は困難で、電子顕微鏡による局所構造の情報が必要となる。本研究では両方を併用して装置開発、解析プログラムの作成および新しい手法の適用によって準結晶の構造の解明に取り組んできた。(a) 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。本システムを用いて Al-Pd-Mn 正 20 面体準結晶の構造を解いた。(b) 高角度環状暗視野法という手法を Al-Ni-Co 準結晶に適用して、重い原子のコントラストが強調され、高分解能電子顕微鏡像では Ni (あるいは Co) が鮮明に観察されることを用いて、局所構造が決められた。この観察では準結晶を構成するクラスター内部の対称性が破れるという驚くべき事実を発見し、準結晶構造の新規な考え方が導入されるに至った。(c) Zn-Mg-Ho 正 20 面体準結晶には、大きな原子クラスターをもった近似結晶 (クラスターの構造は準結晶と同様で、クラスター自身の配置は周期的な結晶) がないため、従来の構造解析法を適用することができない。そこで、準結晶において初めて低密度消去法を用い、仮定を用いることなく占有領域の位置、大きさおよび形を求めることに成功した。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。この正 20 面体準結晶中の 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。以上新旧の手法を持ち寄って、Al-Pd-Mn および Al-Ni-Co 準結晶の構造を精密に決定し、R 因子は 10% 以下というよい結果を得た。また、Zn-Mg-Ho、Cd-Yb、Zn-Mg-Sc などの準結晶の構造解析も進められており、近い将来に解明される見込みである。

3) 物性解明

物性の研究も多岐に亘り、電子物性、磁性および力学的性質の研究が行われた。(a) 電子物性では一連の Al-Pd-TM (遷移金属) の準結晶および近似結晶の電子輸送現象を明らかにした他、準結晶において抵抗値最大の Al-Pd-Re 単準結晶を作製して電子輸送現象を調べた結果、低温において絶縁体—金属転移が観測されず、モット転移では説明できないことが分かった。特に注目すべき成果は最近発見された Cd 系 2 元準結晶と近似結晶に関する電子物性である。これらの準結晶は抵抗値が小さく、その温度依存性は正で、電子比熱係数が大きく、デバイ温度が低いなどといういままでの準結晶では見られない結果を示している。また、これらは今までの電子輸送機構では説明できないことから、新しい理論の構築が必要である。高分解能光電子分光および近似結晶によるバンド計算の結果では、状態密度においてフェルミレベル近傍で擬ギャップが観測された。擬ギャップは p,d 電子の混成によって形成され、安定性に強く寄与すると考えられる。(b) 磁気性質について、

Zn-Mg-Ho 正 20 体単準結晶を用いて中性子磁気散乱実験を行い、この準結晶では長距離秩序の磁気相関が存在せず、約 1nm の短距離秩序が存在することが明らかになった。この磁気秩序は準結晶の対称性をよく反映しており、計算では高次元格子の Ho 原子サイトにスピンを置くことによって実験の結果をよく再現出来た。さらに、この系の準結晶の中性子非弾性散乱を行い、低エネルギー励起を観測した。磁気ボゾンピークの可能性が期待され、注目されている。(c) 力学的性質について、準結晶中の転位の挙動を実験とシミュレーションの両方を行って調べた。準結晶は融点近傍でも極めて高い破壊応力値を示すことを発見した。高温高分解能電子顕微鏡の観察において、理論で予測された Phason に関わるダイナミックスが観測された。この Phason ダイナミックスに起因した原子運動が特定の 2 つの位置に行来するという可逆性が確認され、注目を集めた。(Physical Review Focus, 15 August, 2000 にてクローズアップされている。) Al-Ni-Co の単準結晶中性子散乱実験を実施し、理論の予測に反して、周期方向および準周期方向における原子振動モードの違いは殆どなかったことが明らかとなった。

2. 研究構想

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とともに、実用材料としての可能性を見極めることを目標とする。図 1 に本研究の狙いおよび戦略を含む全体の構想を示してある。準結晶の本質を明らかにし、実用に結びつく物性の発見を目指した。そこで、本研究では(1) 準結晶の創製、(2) 構造解析と(3) 異常な物性の発現と解明の項目を設定し、研究を組織的集中的に行うことにより、準結晶に新たなブレイクスルーを切り開くことを狙いとした。

1 準結晶の創製

(1) 新準結晶の開発

現在、知られている準結晶合金は殆ど 5 回対称群をもつ Al 基合金に限定されている。準結晶に新たなブレイクスルーをもたらすためには、7 回、8 回、12 回の新しい対称性をもつ準結晶あるいは新しい元素の組み合わせの準結晶合金の発見が必要である。

(2) 準結晶の相転移と成長機構

一部の既知の準結晶は平衡相であるので、結晶と同様に準結晶同士の相転移が考えられる。また、単準結晶を作製するためには、この相転移現象と成長機構を解明しなければならない。最も有力な手法は高分解能電子顕微鏡である。これらの結果に基づき、高温における準結晶の相図を作成する。

(3) 単準結晶の作製

単準結晶を用いた物性の研究は本研究の一大目標である。ここでは(2)で作成された状態図に基づき単準結晶を作製する最適条件を定め、Al-Pd-Mn、Al-Ni-Co および Zn-Mg-希土類金属等の準結晶合金について、ブリジマン法やチョコラルスキー法を用いて単準結晶を作製する。得られた単準結晶は X 線回折や中性子散乱を用いて、評価する。Al-Pd-Mn は 3 次元準結晶であり、Al-Ni-Co は 2 次元準結晶で、同一試料で準周期配列と周期配列を合わせ持つ準結晶である。また、Zn-Mg-希土類系準結晶には、重希土類元素も含まれるので、磁性的な観点から興味深い試料である。それぞれは異なる特徴を持ち、準結晶を結晶と比較して議論する場合、構造と物性の面では互いに補い合う。これらの試料の構成元素、特徴および得られた試料のサイズに応じて、以下の諸物性の計測に供する。

2 構造解析

準結晶は周期を持たず、結晶と考えればその格子常数は無限大になる。通常の結晶学の 3 次元解析法では準結晶の構造を解くことはできない。本研究では、単準結晶の X 線回折結果に基づき、多次元クラスターモデルを用いて、準結晶の原子構造を精密に決定する。一方、すべての準結晶は原子クラスターからなるので、高分解能電子顕微鏡を用いてクラスターの配列を決定できる。つまり、電子顕微鏡で原子クラスターの配列を捕らえ、単準結晶の X 線回折実験で原子の位置を決めるという組み合わせで準結晶の構造を解明する。

3 新規な物性の発現とその解明

(1) 原子のダイナミックス

準結晶はアモルファスとも結晶とも異なった高い秩序構造を持つ物質であり、準結晶の格子振動がどのような振る舞いをするのかは極めて重要で興味深い問題である。まず、3 次元単準結晶を測定することにより、準周期構造における状態密度を観測し、格子振動モードを解明する。また、準結晶の特徴をより明瞭に引き出すために、同一試料で周期と準周期を合わせ持つ 2 次元準結晶について音響フォノンの分散関係およびその寿命を測定することにより、同時に周期方向と準周期方向における原子振動モードを観測、比較する。この部分の実験は高エネルギー物理研究所、日本原子力研究所、場合によってフランスの ILL 研究所にて行う予定である。また、より厳密に議論するため、比熱の測定をも行う。

(2) 電子物性

今、準結晶が最も興味をもたれるのは、高い電気抵抗を持ちしかもその温度依存性が半導体的な振る舞いを示すことである。特に、準結晶に欠陥が多いほど電気抵抗が小さいことは準結晶を特徴づける。しかし、これまで多くの研究は多結晶を用いたものであるため、多くの疑問が残されている。このため、準結晶の電気抵抗が高い原因は、準周期構造に由来すると理解されていることにとどまる。本研究では、単準結晶を用い電気抵抗をはじめ、

熱電能、ホール係数、光伝導などに多元的にアプローチをする。また、これらの結果を比熱および磁性と併せて検討し、より厳密な議論を可能にする。さらに、準結晶を半導体としての可能性を見極める。

(3) 磁気的な性質

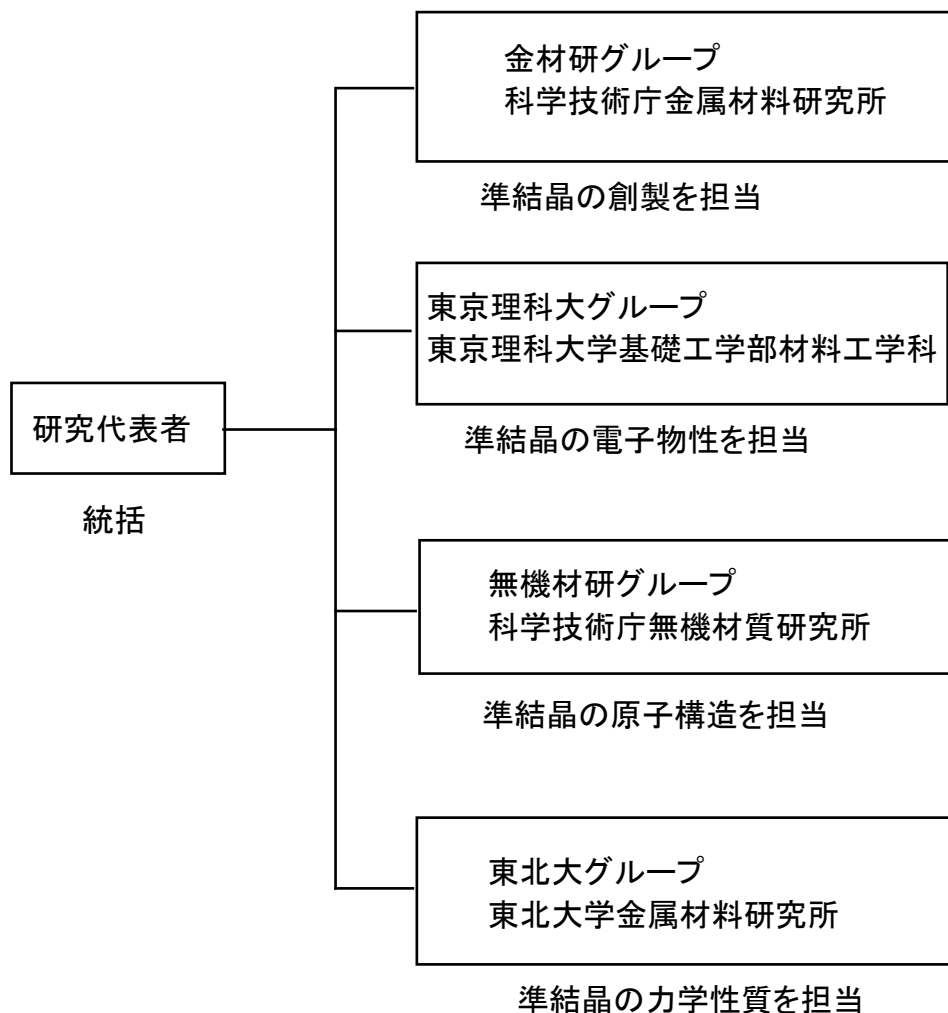
本研究において計画している合金のいずれも Ni,Co,Mn または希土類元素が含まれているので、当研究所に設置されている強磁場ステーションを極力活用し、強磁場における準結晶中の原子や電子の振る舞いを捕らえる。また、一部の合金において低温では、スピングラスが観測されているので中性子（磁気）散乱と低温磁気測定を併用し、準周期構造に見られるスピングラスの特徴およびその中での磁性元素の役割を解明する。

上記の項目を遂行するため、必要に応じて最高5つのグループで研究を進めて行き、それぞれの役割分担は以下の通りである。

- a) 金材研グループ 1-(1)、1-(2)、1-(3)、2、3-(1)、3-(3)
- b) 無機材研グループ 2、3-(1)
- c) 東京理科大グループ 1-(1)、3-(2)
- d) 東北大グループ 3-(1)
- e) 北見工業大グループ 1-(1)、1-(2)

本研究は準結晶というキーワードのもとで、各分野の専門家が集まって、集中的に準結晶という物質を多方面から一本化するという戦略を取っている。いままででは、研究者はそれぞれの手法を用いて、それぞれの試料について研究を行ってきた。また、研究者はそれぞれの結果に基づき、互いに異なる次元で準結晶を議論する場合が多い。特に準結晶の場合は、同じ研究を行っていても、必ずしも同じ結果が得られるとは限らないくらい、構造と物性が試料に依存している。この問題を克服するため、メンバーがそれぞれ独立に行うことなく、メンバー同士が連携して研究を進めていく。

3. 研究体制



4. ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成9年12月18-20日	準結晶研究会	奈良女子大学	80人	
平成11年6月16-18日	準結晶研究会	東北大学	80人	
平成12年5月31-6月2日	準結晶研究会	名古屋大学	90人	
平成13年9月24-28日	準結晶2001	仙台東急ホテル	160人	

5. 主な研究成果

(1) 原著論文等

- [1] A.P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue and T. Masumoto, Stoichiometric Icosahedral Phase in the Zn-Mg-Y System, *J. Mater. Res.* 12, 1468-1471 (1997).
- [2] T.J. Sato, E. Abe and A.P. Tsai, A Novel Decagonal Quasicrystal in Zn-Mg-Dy System, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1038-L1039 (1997).
- [3] A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Phason Strains on Growth, Stability, and Structure of Icosahedral Phases, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 34, 221-236 (1997).
- [4] H. Saito, K. Fukamichi, T. Goto A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Concentration Dependence of the Magnetic Properties of Melt-Quenched P-Type $Mg_{30}GdxZn_{70-x}$ Quasicrystals, *J. Alloys and Compounds*, 252, 6-11 (1997).
- [5] A.P. Tsai, A. Niikura, K. Aoki and T. Masumoto, Hydrogen absorption in an icosahedral Zn-Mg-Y alloy, *J. Alloys and Compounds* 253-254, 90-93 (1997).
- [6] Structural Study of an $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ Decagonal Quasicrystal Using the High-Angle Annular Dark-Field method, K. Saitoh, K. Tsuda, M. Tanaka, and A.P. Tsai, *Jpn.J. Appl. Phys.*, 36, L1400-L1402. (1997).
- [7] A. Yamamoto and S. Weber, Five-dimensional Superstructure Model of Decagonal Al-Ni-Co quasicrystals, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4430.
- [8] A. Yamamoto, and S. Weber, Superstructure and Color Symmetry in Quasicrystals, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 861.
- [9] S. Weber, Steffen and A. Yamamoto, Application of the Five-dimensional Maximum Entropy Method to the Structure Refinement of Decagonal $Al_{70}Mn_{17}Pd_{13}$, *Phil. Mag.*, A76 (1997) 85.
- [10] R. Kondo, T. Edagawa, S. Takeuchi, T. Takeuchi, U. Mizutani, Electrical Properties of Zn-Mg-RE (RE=Y, Ga) Icosahedral Quasicrystals, *J. Soc. Phys. Jan.* 66, 1097-1102. (1997).
- [11] A. Yoshioka, K. Edagawa, S. Takeuchi, K. Kimura, and S. Takeuchi, Electrical Resistivity of Thin Film Samples of Al-Cu-Fe Icosahedral Quasicrystals, *Phys. Stat. Sol. (b)* 201, 97-104. (1997).
- [12] Z.M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A.P. Tsai, A. Inoue, K. Edagawa, S. Takeuchi, K.H. Buschow, Electrical Structure of Quasicrystals Studied by Ultrahigh-Energy-Resolution Photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. B* 55, 10938-10951 (1997).
- [13] A. Singh, A.P. Tsai, Heterogeneous Nucleation of Lead on Quasicrystals, *Phil. Mag. Lett.*, 77, 89-97 (1998).
- [14] Alok Singh, E. Abe, A.P. Tsai, A Hexagonal Phase Related to Quasicrystalline Phases in Zn-Mg-Rare-Earth System, *Phil. Mag. Lett.* 77, 95-103 (1998).
- [15] 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).
- [16] 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, *Phil. Mag. Lett.*, 77, 205-211 (1998).
- [17] T.J. Sato, E. Abe, A.P. Tsai, Composition and Stability of the Decagonal Quasicrystals in the Zn-Mg-RE Systems, *Phil. Mag. Lett.*, 77, 213-219 (1998).

- [18] 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, *Philos. Mag. Lett.*, 77, 1625-1632 (1998).
- [19] 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).
- [20] A. Singh, A.P. Tsai, Crystallography and Solidification Behaviour of Nanometric Pb Particles Embedded in Icosahedral and Decagonal Quasicrystalline Matrix, *Acta Mater.*, 46, 4641-4656 (1998).
- [21] H. Takakura, A. Sato, A. Yamamoto, A.P. Tsai, Crystal Structure of a Hexagonal Phase Related to Zn-Mg-Y Quasicrystalline Phase, *Philos. Mag. Lett.*, 78, 263-270 (1998).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] K. Edagawa, Y. Arai, T. Hashimoto and S. Takeuchi, Plastic Anisotropy in an Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystal, *Mater. Trans. JIM* 39, 863-865 (1998).
- [26] S. Weber and A. Yamamoto, "Noncentrosymmetric Structure of a Decagonal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ Quasicrystal", *Acta Cryst. A* 54, (1998), 997-1005.
- [27] A. Yamamoto, "Dodecagonal Ta-Te Quasicrystal and a 5-dimensional Model with Fractal Occupation Domains" *Phys. Rev. Lett.* (1998) Submitted.
- [28] A. Yamamoto and K. Hiraga, "A Six-dimensional model of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal and crystal approximants", *Phys. Rev. B* (1998) Submitted.
- [29] 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. B* 7, 513-516 (1999).
- [30] E. Abe, T.J. Sato and A.P. Tsai, Structure of a Quasicrystal without Atomic Clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 5269-5272 (1999).
- [31] E. Abe and A.P. Tsai, Quasicrystal-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare Earth Alloys, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 753-757 (1999).
- [32] 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).
- [33] J.Q. Guo, T.J. Sato, T. Hirano and A.P. Tsai, Solid-liquid in the growth of a decagonal $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ Quasicrystal, *J. Cryst. Growth*, 197, 963-966 (1999).
- [34] K. Saito, T. Yokozawa, M. Tanaka and A.P. Tsai, Structural Studies of Monoclinic Approximants of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and t_2 -inflated $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ by the High-Angle Annular Dark-field Method, *J. Electron Microscopy* 48(2), 105-114 (1999).
- [35] 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).

- [36] A.P. Tsai, T.J. Sato, J.Q. Guo and T. Hirano, Growing Perfect Quasicrystals, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, in press.
- [37] 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).
- [38] S. Takeuchi, K. Shinoda and K. Edagawa, Dislocation Migration and Phason Strain Relaxation in a Quasicrystal, *Phil. Mag. A79*, 317-327 (1999).
- [39] K. Sato, Y. Takahashi, H. Uchiyama, I. Kanazawa, R. Tamura, K. Kimura, F. Komori, R. Suzuki, T. Ogadaira and S. Takeuchi, Positron-annihilation Studies of Stable Al-based Icosahedral Quasicrystals, *Phys. Rev. B59*, 6712-6716 (1999).
- [40] 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. of Physics and Chemistry of Solid* 60, 1257-1259 (1999).
- [41] J.Q. Guo, E. Abe, T.J. Sato and A.P. Tsai, Production of Single Decagonal Quasicrystal in Al-Co-Cu System, *JJpn.J. Appl. Phys. Vol.38*, pp.L1049-L1051 Part 2, No.9A/B, 15 September (1999).
- [42] 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, *Journal of Non-Crystalline Solids* 250-252, 849-854 (1999).
- [43] M. Hasegawa, A.P. Tsai, T. Yagi, Stability and strain of decagonal Al-Ni-Co quasicrystal under high pressure up to 70 GPa, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.79, No.9, 691-698 (1999).
- [44] 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).
- [45] A. Yamamoto and K. Hiraga "Six-dimensional model of an i-Al-Pd-Mn quasicrystals compatible with its 2/1 approximant", *Materials Science and Engineering A294-296*, pp228-231 (1999).
- [46] H. Takakura, A. Yamamoto, S. Weber, and A.P. Tsai, "Structural analysis of an $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ decagonal quasicrystal", *Acta Crystallographica*, A55 Supplement, P13.22.009 (1999) 572.
- [47] T.J. Taku, H. Takakura, A.P. Tsai, K. Shibata, K. Ohoyama, K.H. Andersen, Antiferromagnetic spin correlations in the Al-Mg-Ho icosahedral quasicrystal, *Physical Review B*, 1 January 2000-I, Vol.61, No.1 (2000).
- [48] A.P. Tsai, Y. Murakami, A. Niikura, The Zn-Mg-Y phase diagram involving quasicrystals, *Philosophical Magazine A*, Vol.80, No.5, 1043-1054 (2000).
- [49] 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, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.80, No.5, 307-315 (2000).
- [50] 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).
- [51] K. kazyama, K. Edagawa, T. Suzuki and S. Takeuchi, Thermal expansion of icosahedral Al-Pd-Mn and decagonal Al-Cu-Co quasicrystals, *Philo. Mag. Lett.*, 80-81 (2000) 49-56.
- [52] T. Yokosawa, K. Saitoh, M. Tanaka, A.P. Tsai, Space-Group Determination of Monoclinic and Orthorhombic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ Approximants by the Convergent-Beam Electron Diffraction Method, *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol.69, No.6, June, pp.1586-1589 (2000).

- [53] A. Singh and A.P. Tsai, Melting and Solidification Behaviour of Lead Nanoparticles Embedded in Amorphous and Quasicrystalline Matrices of Al-Cu-V, *Jpn.J. Appl. Phys.* Vol.39 (2000) pp.4082-4087 Part 1, No.7A, July (2000).
- [54] 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.*, Vol.80, No.7, 495-502 (2000)
- [55] J.Q. Guo, E. Abe and A.P. Tsai, Stable Icosahedral Quasicrystals in the Cd-Mg-RE System, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.39 pp.L770-L771 Part 2, No.8A, 1 August (2000)
- [56] Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, Surface structure and Structural transition of decagonal Al-Ni-Co quasicrystal, *Surface Science* 454-456, 11-15 (2000)
- [57] S. Nimori, A.P. Tsai, Quasimagnetic clusters in icosahedral Al-Pd-Mn system, *Applied Physics Letters*, 280-282, Vol.77, No.2, 10. July (2000)
- [58] M. Hasegawa, A.P. Tsai, T. Yagi, Stability and compression behaviour of icosahedral Zn-Mg-Y quasicrystal under high pressure up to 70 GPa, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.80, No.8, 1769-1778 (2000)
- [59] K. Saitoh, M. Tanaka, A.P. Tsai, C.J. Rossouw, ALCHEMI Study of an Al₇₂Ni₂₀Co₈ Decagonal Quasicrystal, *J. Phys. Soc. Jpn*, Vol.69, No.8, Aug, pp.2379-2382 (2000)
- [60] K. Saitoh, S. Sugawara, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Determination of Quasi-Crystallographic Orientations of Al-Pd-Mn Icosahedral Phase by Means of Light Figure Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.39 pp.L5173-5176 Part 1, No.9A, Sep. 2000
- [61] F. Frey, E. Weidner, K. Hradil, M. De Boissieu, R. Currat, K. Shibata, A.P. Tsai, T.J. Sato, On the one-dimensional 8A periodic superstructure in decagonal phases, *Philosophical Magazine A*, Vol.80, No.10, 2375-2391 (2000)
- [62] K. Saito, S. Sugawara, T. Sato, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Materials Transactions, Unique Shapes of Micro-Pits Formed in an Al-Pd-Mn Icosahedral Quasicrystal by Anodic Etching, *JIM*, Vol.41, No.9, pp1221-1225 (2000)
- [63] D.N. Perera, A.P. Tsai, Thermal and viscoelastic properties of a strong bulk metallic glass former, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 1937-1946 (2000)
- [64] M. Shimoda, T.J. Taku, A.P. Tsai, J.Q. Guo, Epitaxial crystalline film with pseudo-tenfold symmetry formed by Au-deposition on a decagonal Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ quasicrystal, *Physical Review B*, 1 Nov. 2000-I, Vol.62, No.17 (2000)
- [65] K. Saitoh, K. Tsuda, M. Tanaka, A.P. Tsai, Structural studies on decagonal quasicrystals using the HAADF-STEM and CBED methods, *Z. Kristallogr.* 215, 618-626 (2000)
- [66] S. Hiromoto, A.P. Tsai, M. Sumita, T. Hanawa, Effect of pH on the polarization behavior of Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} amorphous alloy in a phosphate-buffered solution, *Corrosion Science* 42, 2193-2200 (2000)
- [67] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, Stable icosahedral quasicrystals in binary Cd-Ca and Cd-Yb systems, *Physical Review B*, 1 Dec. 2000-II, Vol.62, No.22 (2000)
- [68] A.P. Tsai, J.Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, T.J. Sato, A stable binary quasicrystal, *Nature* Vol.408, No.6812, pp.537-538, 30 Nov. (2000)
- [69] S. Takeuchi, T. Kakegawa, T. Hashimoto, A.P. Tsai, A. Inoue, Low Temperature Mechanical Properties of Bulk Metallic Glasses, *Materials Transactions, JIM*, Vol.41, No.11 pp.1443-1447 (2000)

- [70] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, A new stable icosahedral quasicrystal in the Cd-Mg-Dy system, *JPhilosophical Magazine Letters*, Vol.81, No.1, 17-21 (2001)
- [71] Alok Singh, A.P. Tsai, The nature of lead-quasicrystal interfaces and its effect on the melting behaviour of lead nanoparticles embedded in quasicrystalline matrices, *Materials Science and Engineering*, 294-296, 160-163 (2000)
- [72] A. Inaba, H. Takakura, A.P. Tsai, I.R. Fisher, P.C. Canfield, Heat capacities of icosahedral and hexagonal phases of Zn-Mf-Y system, *Materials Science and Engineering*, 294-296, 723-726 (2000)
- [73] E. Abe, K. Sitoh, H. Takakura, A.P. Tsai, P.J. Steinhardt, H.C. Jeong, Quasi-Unit-Cell Model for an Al-Ni-Co Ideal Quasicrystal based on Clusters with Broken Tenfold Symmetry, *Physical Review Letters*, 15 May 2000, Vol.84, No.20 (2000)
- [74] H. Takakura, M. Shiono, T.J. Sato, A. Yamamoto, A.P. Tsai, Ab Initio Structure Determination of Icosahedral Zn-Mg-Ho Quasicrystals by Density Modification Method, *Physical Review Letters*, 8 Jan. 2001, Vol.86, No.2 (2001)
- [75] Th. Zunkley, J.Q. Guo, A.P. Tsai, H. Nakajima, Diffusion in quasicrystalline Al-Ni-Co and Al-Pd-Mn, *Materials Science and Engineering*, 294-296, 702-705 (2000)
- [76] T.J. Sato, J. Guo, A.P. Tsai, Magnetic properties of the icosahedral Cd-Mg-rare-earth quasicrystals, Letter to the Editor, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, L105-L111 (2001)
- [77] A. P. Tsai, M. Yoshimura, Highly active quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of methanol, *Applied Catalysis A*, General 214, 237-241 (2001)
- [78] T.J. Sato, E. Abe, A.P. Tsai, Decagonal quasicrystals in the Zn-Mg-R alloys (R=rare-earth and Y), *Materials Science and Engineering*, A304-306, 867-870 (2001)
- [79] E. Abe, H. Takakura, A. P. Tsai, Ho arrangement in the Zn_6Mg_3Ho icosahedral quasicrystal studied by atomic-resolution Z-contrast STEM, *Journal of Electron Microscopy* 50(3): 187-195 (2001)
- [80] E. Abe, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Structure of a cubic phase related to Cd-Mg-rare-earth quasicrystals, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.81, No.8, 563-568 (2001)
- [81] R. Tamura, Y. Murao, S. Takeuchi, K. Tokiwa, T. Watanabe, T.J. Sato, A.P. Tsai, Anomalous Transport Behavior of a Binary Cd-Yb Icosahedral Quasicrystal, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.40 pp.L912-914 Part 2, No.9A/B, 15 Sep. 2001
- [82] C. Janot, M. de Boissieu, S. Agliozzo, L. Loreto, R. Farinato, T.J. Sato, A.P. Tsai, I. Grillo, Small angle neutron scattering with single grain quasicrystals, *Physica B* 300, 52-60, (2001)
- [83] Y. Kaneko, Y. Arichika, T. Ishimasa, Icosahedral quasicrystal in annealed Zn-Mg-Sc alloys, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.81, No.11, 777-787 (2001)
- [84] Y. Ishii, T. Fujiwara, Hybridization Mechanism for Cohesion of Cd-Based Quasicrystals, *Physical Review Letters*, 12 Nov. 2001, Vol.87, No.20, (2001)
- [85] H. Takakura, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Crystal and quasicrystal structures in Cd-Yb and Cd-Ca binary alloys, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.81, No.6, 411-418 (2001)
- [86] A. Singh, A.P. Tsai, Melting behaviour of bismuth nanoparticles embedded in Al-Cu-Fe Quasicrystalline Matrix, *Scripta mater.* 44, 2005-2008 (2001)
- [87] A. Yamamoto, H. Takakura, A.P. Tsai "Data collection of quasicrystals by IP Weissenberg camera", *Ferroelectrics* 250 (2001) 309-312.

- [88] H. Takakura, A. Yamamoto, and A.P. Tsai, “The structure of a decagonal $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ quasicrystal”, *Acta Cryst. A* 57 (2001) 576-585.
- [89] H. Takakura, M. Shiono, T.J. Sato, A. Yamamoto, and A.P. Tsai, “Structure of icosahedral Zn-Mg-Ho quasicrystals determined by a density modification method”, *Ferroelectrics*, 250 (2001), 301-304.
- [90] H. Takakura, A. Yamamoto, and A.P. Tsai, “Refinement of d-AlNiCo quasicrystal structures”, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* 643 (2001) K7.7.

(2) 特許出願

無し

(3) 受賞、新聞報道等

無し