

2019 年 3 月

## Ga をベースとした新規準結晶の探索と状態図の検討

物質系専攻 47-176047 本田 和也

指導教員：木村 薫（教授）

キーワード：正 20 面体準結晶、近似結晶、Al 基準結晶、ヒューム・ロザリーの法則

### 1. 緒言

準結晶は原子の配列が長距離に渡って秩序正しいことを示す鋭い離散的なブラッグピークを示すが、実空間における並進対称性は失われている固体である。これは並進対称性を必要とする従来の結晶の定義に反しており、その意味で、準結晶は結晶ともアモルファスとも異なる第 3 の固体として認識されている。特に、正 20 面体準結晶(I 相)は一般的な金属合金と比べて高い半導体的電気抵抗率、大きなゼーベック係数や低い格子熱伝導率をもつことから、材料学的な視点からも大変興味深く、例えば熱電変換材料への応用が期待されている。Al-Cu-Fe 系三元系合金において熱力学的に安定な I 相が発見されて以来<sup>(1)</sup>、Al-Pd-(Mn, Tc, Re, Ru, or Os)や、Al-Cu-(Ru or Os)などの Al と遷移金属(TM)ベースの合金系において安定な I 相が報告されている<sup>(2)</sup>。これらの準結晶は、同一構造であれば、総価電子数  $e$  と総原子数  $a$  の比  $e/a$  は合金系に依らずに一定の値をとるとする、ヒューム・ロザリー電子濃度則に基づいて相次いで発見されてきた<sup>(3)</sup>。例えば Mackay 型(MI 型)準結晶や Tsai 型準結晶では  $e/a$  の値がそれぞれ約 1.8 と約 2.0 になることが知られている。しかし、熱的に安定な正 20 面体準結晶は Al 系合金、Zn 系合金、Cd 系合金などの限られた系でしか報告されておらず、新たな合金系における準結晶の探索は、準結晶の特異な物性の理解とその応用の裾野を広げる意味でも重要である。

本研究では、この電子濃度則を参考として、特に Mackay 型準結晶が Al 系で多く見つかったことを踏まえて（表 1）、Al と価電子の数が同じでかつ原子半径の近い Ga 系合金における新規準結晶の探索に取り組んだ。特に Ga-TM 系 3 元合金については準結晶の存在可能性のみならず 3 元系状態図の報告も少ないので、同時に状態図の検討を行った。

正 20 面体 準結晶	MI 型	P 型	Al <sub>4</sub> Mn, Al <sub>72</sub> Mn <sub>20</sub> Si <sub>8</sub> , Al <sub>72</sub> V <sub>20</sub> Si <sub>8</sub> , Al <sub>84</sub> Cr <sub>16</sub> , Al <sub>40</sub> Mn <sub>25</sub> Cu <sub>10</sub> Ge <sub>25</sub> , Pd <sub>60</sub> U <sub>20</sub> Si <sub>20</sub>
		F 型	Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub> , Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Ru <sub>15</sub> , Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Os <sub>15</sub> , Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Mn <sub>10</sub> , Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Re <sub>10</sub> , Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Tc <sub>10</sub>
	RT 型	P 型	Al <sub>5</sub> Li <sub>3</sub> Cu, Ga <sub>10</sub> Mg <sub>18</sub> Zn <sub>21</sub> , Mg <sub>45</sub> Pd <sub>14</sub> Al <sub>41</sub> , Al <sub>6</sub> Li <sub>3</sub> Au, Al <sub>50</sub> Mg <sub>35</sub> Ag <sub>15</sub>
		F 型	Zn <sub>56</sub> Mg <sub>36</sub> Y <sub>8</sub> , Zn <sub>56</sub> Mg <sub>36</sub> Gd <sub>8</sub> , Al-Li-Mg
	Tsai 型	P 型	Cd <sub>84</sub> Yb <sub>16</sub> , Ag <sub>42</sub> In <sub>42</sub> Yb <sub>16</sub> , Cd <sub>65</sub> Mg <sub>20</sub> Yb <sub>15</sub> , Zn <sub>77</sub> Fe <sub>7</sub> Sc <sub>16</sub> , Zn <sub>75</sub> Ni <sub>10</sub> Sc <sub>15</sub> , Zn <sub>75</sub> Pd <sub>9</sub> Sc <sub>16</sub>

表 1. これまでに発見されている主な正 20 面体準結晶

### 2. 実験方法

Ga-Cu-Ru, Ga-Pd-Mn, Ga-Co-Cu, Ga-Ni-Hf の 4 つの合金系を選択して実験を行った。高純度原料金属を所定の仕込み組成となるように秤量し、Ar 雰囲気下でアーク溶解を行った。その際、均質な試料を得るために合金を何度か反転させて溶解した。ついで、試料を Ar ガスで置換した石英管に封入してそれぞれの適切な温度・時間で熱処理をした。Ga-Cu-Ru、Ga-Pd-Mn 系では炉冷（自

然冷却)、Ga-Ni-Hf、Ga-Cu-Co 系では先行研究に従い水冷とした。作製した試料は、粉末 X 線回折実験(XRD)および走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析(SEM/EDX)による相同定および組成分析を行い、状態図について検討を行った。また、Ga-Ni-Hf 系に関しては準結晶関連物質である 1/1 近似結晶の単相性の良好な試料が得られたため、結晶構造についての知見を得るためにリートベルト解析を行った。

### 3. 結果と考察

図 1~4 にそれぞれの等温断面状態図を示した。いずれの系においても準結晶の形成を確認することはできなかった。Al 系で準結晶が存在するのに Ga で置換すると存在しないことは、ヒューム・ロザリー則が Ga をベースとする合金系に当てはまらないということを意味している。この理由のひとつとして、Ga が Al にはない  $d$  軌道を持っていることが考えられる。

Ga-Cu-Ru 系においては唯一の 3 元合金相 ( $\tau$  相) の存在を明らかにした。この  $\tau$  相は GaRu 相 ( $\beta$  相) の Cu の固溶限に非常に近い位置にあるので、 $\tau$  相の構造は  $\beta$  相に類似した構造と予想される。XRD パターン (図 5) により求めた  $\tau$  相の格子定数は  $a = 11.799 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.036 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.069 \text{ \AA}$  であり、この値は GaRu の単位格子( $a = 3.010 \text{ \AA}$ )の  $4 \times 2 \times 1$  の大きさとなる。加えて、 $h + k =$  奇数となる反射が系統的に消滅しており、これはブラベ格子が  $C$  底心直方晶系であることを示している(図 5 挿入図)。また、各種温度での焼鈍実験の結果から  $\tau$  相が 1073K~1173K の高温で  $\beta$  相に可逆な相転移をすることが分かった。

Ga-Ni-Hf 系において 1/1 近似結晶と考えられる相の形成を確認した (図 2 の赤い領域)。この結晶相は合金組成や既往のモデルの特徴から Tsai 型 1/1 近似結晶に分類されると理解される。ただし、既往のモデルは準結晶の概念が成立する以前に提案されたものであり、準結晶との構造関連性の立場からの解釈が重要と考えられる。そこで、粉末 X 線回折実験とリートベルト解析によってより適切な構造の提案を試みた。解析の結果、これまで空間群が  $I23$  の構造モデルが提案されていたが、Tsai 型 1/1 近似結晶の構造的な特徴を加味して解析を行った結果、空間群  $Im\bar{3}$  とする構造モデルの方がより妥当であるという結論に至った。詳細な構造モデルに関しては今後の検討課題である。

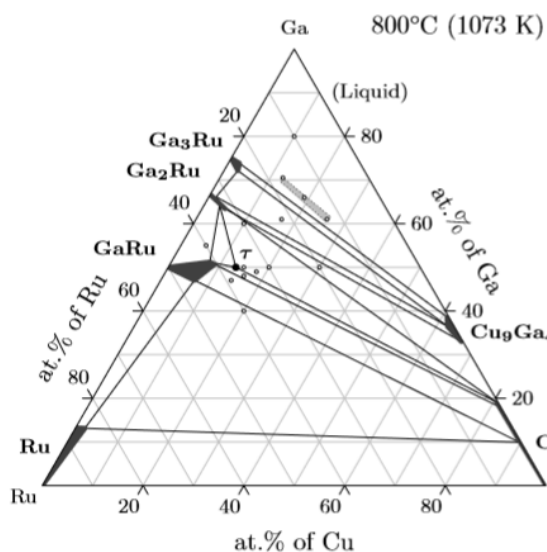


図 1. Ga-Cu-Ru 系 3 元状態図

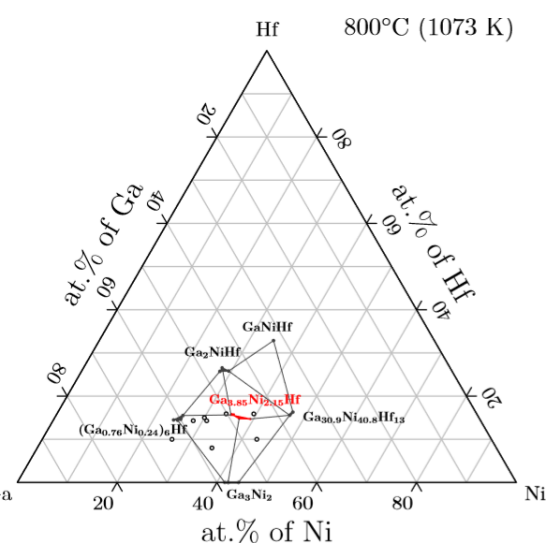


図 2. Ga-Ni-Hf 系 3 元状態図

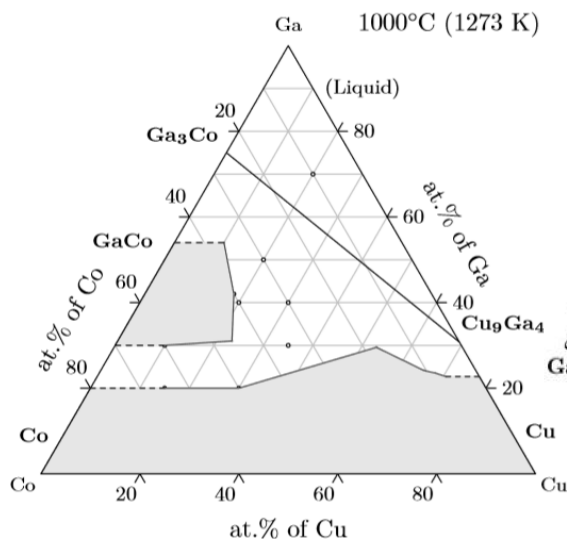


図 3. Ga-Cu-Co 系 3 元状態図

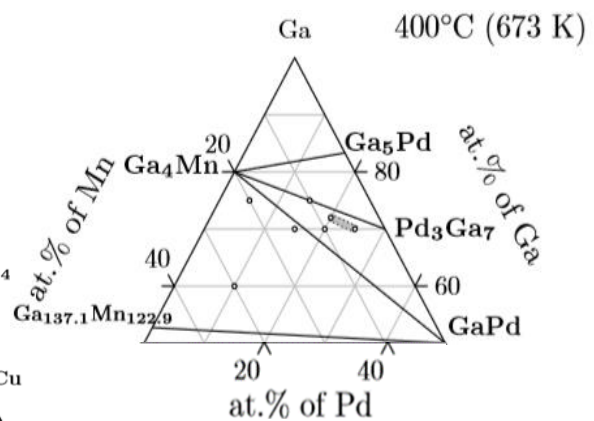


図 4. Ga-Pd-Mn 系 3 元状態図

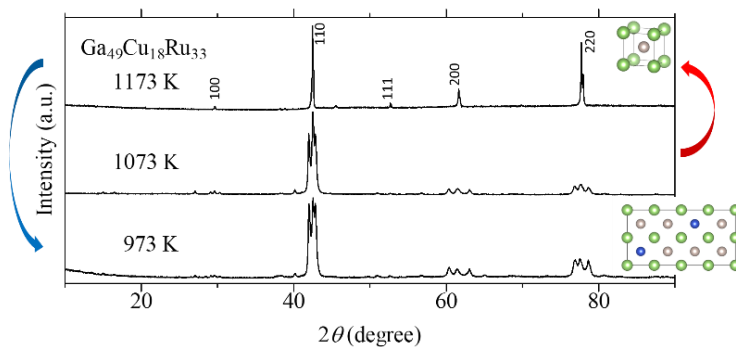


図 5.  
β 相 (上図) と τ 相 (下図) の  
XRD パターンと構造モデル

#### 4. 参考文献

- 1) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *A Stable Quasi-Crystal in Al-Cu-Fe system*, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1505 (1987).
- 2) A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *New Stable Icosahedral Al-Cu-Ru and Al-Cu-Os Alloys, Stable Quasi-Crystal in Al-Cu-Fe system*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1587 (1988).
- 3) U. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases* (CRC Press, 2011), Chapter 1.

#### 【論文・学会発表】

1. T. Hiroto, K. Honda, K. Nishimoto, K. Kitahara and K. Kimura, "Isothermal Section of Ga-Ru-Cu Ternary Phase Diagram at 1073 K: Formation of New Ternary Phase, Ga<sub>4</sub>Ru<sub>3</sub>Cu, and Its Structural Relation with GaRu β-Phase", *Materials Transactions* **59**, 575 (2018).
2. 本田 和也, 廣戸 孝信, 北原 功一, 木村 薫, 「Ga-Cu-Ru 系準結晶の探索と状態図の検討」, 第 21 回準結晶研究会 (2017 年 3 月, 北海道大学)
3. 本田 和也, 廣戸 孝信, 西本 一恵, 北原 功一, 木村 薫, 「Ga をベースとした新規準結晶の探索と新規 3 元化合物の結晶構造」, 第 73 回日本物理学会春季年会 (2018 年 3 月, 東京理科大学野田キャンパス)