

## B-Ru-M系における新しい近似結晶の構造解析と準結晶探索

物質系専攻 56157 宮崎 吉宣

指導教員 木村 薫 (教授)

キーワード：ホウ化物、正十角形準結晶、非周期構造、10回対称、TEM

## 【背景・目的】

準結晶は5回、10回などの結晶に許されない回転対称性を持ち、周期性を持たない秩序構造物質である。準結晶は、すでに数十の合金系で見つかっており、結晶・アモルファス固体と並ぶ普遍的な概念となったが、金属結合を主とした固体がほとんどである。したがって、準結晶研究の1つの大きなテーマに新規準結晶の探索がある。どのような系で準結晶が存在しうるのが、また準結晶の構造安定化にはどのような原理が働いているのかといった観点から多くの研究がなされてきた。中でもボロンは共有結合を作る元素であり、単体もホウ化物も正20面体や正5角形といった周期性と共存できないクラスター構造を局所構造に持つ傾向があるため、ボロン系準結晶に関する理論的研究や物質探索が行われてきたが、これまでに準結晶発見の報告は無かった。

2004年、B-Mg-Ru合金系において、安定または準安定な正十角形準結晶の存在が第一原理計算により予測された[1]。正十角形準結晶は十回対称準周期平面がそれと直交する周期軸方向に周期的に積層した構造である。既知の合金である $B_4Mg_2Ru_5(\alpha)$ および $B_{11}Mg_5Ru_{13}(\beta)$ [2]の構造は、図1のような2種類の基本単位構造 扁平な六角形(Hexagon)と舟形の8角形(Boat)の周期配列で記述できる(図4)。この2種類の基本タイルに加えて星型(Star)のタイルを10回対称的に配置するとHBS型と呼ばれる正十角形準結晶となる(図2)。 $\alpha$ 及び $\beta$ は近似結晶であると解釈され、これらの格子定数が無限に大きくなったものが準結晶であると考えることが出来る。

これらの近似結晶、また予測されている準結晶は構造、組成ともこれまでに知られているものと全く異なっている。特に非金属元素であるBを多く含むため従来の準結晶(特にAl系)で観測されてきた非金属的な物性がより強まる可能性がある。本研究ではB-Mg-Ru系とその周辺合金系において物質探索を行い、準結晶を発見することを目的とした。

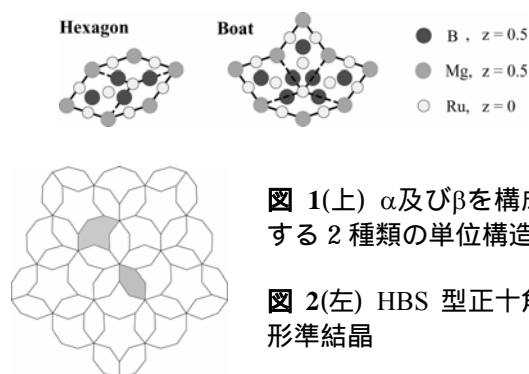
図1(上)  $\alpha$ 及び $\beta$ を構成する2種類の単位構造

図2(左) HBS型正十角形準結晶

## 【安定相の探索】

一般に準結晶は高温でより生成組成領域が広いことが知られている。本研究においても出来る限り高温での試料合成を目指した。Mgの蒸発、Bと容器との反応を防ぐ目的でBNの坩堝に材料各元素を充填したものを金属管(Mo またはステンレス)に挿入し、アルゴン雰囲気中で金属管をアーク溶接によって密封した。これを、SiC炉を用いて1200~1400で温度条件を変えて24時間熱処理した。試料の構造の評価には、Cu特性X線による粉末X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡による電子回折図形(EDP)(加速電圧400kV)、およびHigh Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM)(加速電圧200kV)を用いた。電子顕微鏡用の試料は、粉末をメタノールに分散させたものをCuメッシュに貼られたカーボンマイクログリッド膜に滴下する方法で作製した。

1200で合成した試料からは、XRDで既知の $\alpha$ および $\beta$ 近似結晶のそれぞれの単相に近い試料が得られた。仕込み組成により生成する近似結晶が変化し、試料中のB濃度を増やすと $\beta$ 相が生成することが確認された。

1400 で合成した試料から新たに多種類の近似結晶を発見した。発見された近似結晶 4 種類( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ ) と  $\alpha$ ,  $\beta$  の  $c$  軸(準結晶の周期軸に相当)入射の EDP を図 3 に示す。強度分布はいずれもよく似ており、特に疑十回対称性を表す十角形の強いピークの配列が観察された(図の矢印)。EDP の指数付けから得られた格子定数は  $a=0.84 \sim 8.5\text{nm}$  とさまざまであるが、いずれも黄金比 $\tau$ を用いて表すことが出来る。格子定数および結晶系は"H"と"B"の 2 種類のタイルの 2 次元配列による構造モデルを考えると説明できる(図 4)。また, HAADF-STEM 像からはこの合金系で最も重い元素である Ru 原子の位置を知ることが出来る。これらは図 4 のタイリングモデルと図 1 の原子修飾を仮定して得られる Ru 位置とよく一致した。図 5 に $\gamma$ 相の HAADF-STEM 像とタイリングモデルを重ねて示す。点線で示される位置には、占有率 50%の原子サイトに伴い Hexagon と Boat のタイルが互いに入れ替わりうるフリップ構造の存在が示唆された。これはフェイズン・フリップと呼ばれる準結晶に特有の欠陥構造に対応する。

これらの多彩な近似結晶の生成条件の違いは、1200 における 2 種類の近似結晶の場合と同様にわずかな仕込み組成の差のみであった。Boat と Hexagon とで組成が若干異なるため、B と Ru の組成比により 2 種類の基本タイルの存在比が変化し、さまざまなタイリング構造が現れるものと考えられる。また、高温で合成した試料からより複雑で長周期の近似結晶が生成したことで、より準結晶に近づいたといえるが、準結晶の生成はこれまでのところ確認されていない。熱処理温度 1400 は合金系の融点(1500 )に近く、この合金系での安定相としての準結晶の合成は難しいと判断した。

### 【準安定相の探索】

多くの準結晶は準安定相として液体急冷合金中から発見されている。本研究においても近似結晶合金の液体急冷によって準結晶の作製を目指した。しかしながら B-Mg-Ru 合金は Mg の沸点が低く Ru, B の融点が高いために常圧下で液体を得ることができない。B-Mg-Ru 系と同様の近似結晶を生成する合金系を探索する目的で、Mg を周期表上で近接する Sc, Zr, Ti で置換した系で合金試料の試料作製を行った。アーク溶解により母合金を作製し真空中で 1200 、24 時間アニールを行ったところ、B-Ru-Sc 系 B-Ru-Ti 系で近似結晶の生成を確認した。

これらの合金系は石英の軟化点よりも高い融点を持つため、図 6 のような特殊な装置を用いて液体急冷を行った。水冷銅ハース上でアーク溶解し、アルゴン圧によって高速回転する銅単ロール上に噴射し急冷した。冷却条件は銅ロール表面速度 47m/s に設定した。

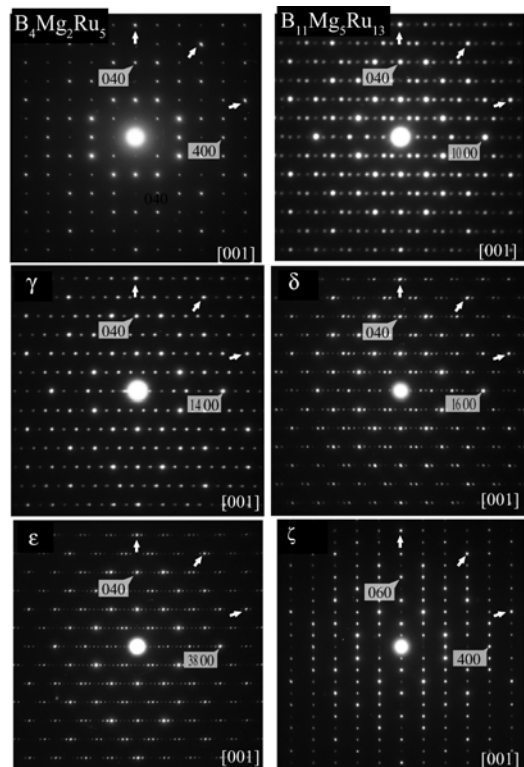


図 3 B-Mg-Ru 近似結晶の 001 入射の EDP

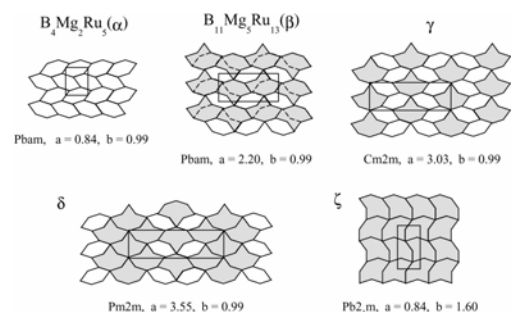


図 4 B-Mg-Ru 近似結晶のタイリングモデル

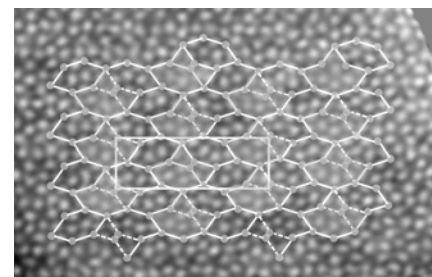


図 5  $\gamma$ 相の HAADF-STEM 像とタイリングモデル

得られた急冷合金を TEM で観察したところ、B-Ru-Ti 系の試料の一部で準結晶に極めて近い EDP が見出された (図 7)。ピーク位置は十回対称的に配列しており、 $\tau$  倍の自己相似性を持つ。ピークはややブロードであり、散漫散乱が見られる。また、規則度の高い正十角形準結晶の EDP と比較してピークの数はいくつか少ない。HAADF-STEM 像と、それを元に BRuMg 近似結晶と同様の単位構造を仮定して描いたタイリングを重ねて図 8 に示す。Hexagon と Boat に加え Star のタイリングが見受けられる。これらのタイリングが 10 回対称の方向性を持って配列して非周期の構造を構成している。多重双晶などの結晶による単純なドメイン構造ではなく、また長距離に渡って方向性を維持していることからアモルファスのような無秩序構造でもない。直径 1.2nm の正十角形の骨格を持つクラスターが支配的であると考えられる。長距離の併進秩序は確認できず、クラスターの配列は準周期格子というよりランダム・タイリングに近い可能性がある。

これらの特徴から、構造完全性は低いものであるが、準結晶相が生成したと判断できる。しかしながら準結晶化しているのは試料の一部であり、10nm 程度の結晶が十回対称的な多重双晶を成したドメイン構造と同時に観察される。長距離秩序を高めることと均質な準結晶を作ることが今後の課題であるが、急冷によって得られる準安定状態であることを考えるとこの合金系ではこれ以上の質の高い準結晶試料を得ることは困難な可能性がある。

### 【まとめ】

B-Mg-Ru 系において高温での試料合成により多彩な近似結晶相が生成することを発見した。これらの近似結晶は Boat と Hexagon の 2 種類のタイリングの二次元配列で記述され、格子定数が最大のもので 8.5nm に及ぶ複雑な構造をとることが分かった。

B-Ru-M(M=Sc, Ti, Zr)合金の液体急冷を行い、B-Ru-Ti 合金試料において、10 回対称的な電子回折図形を示し、十角形のクラスター構造を有する非周期構造を発見した。構造規則性は高くないものの準結晶が生成したと結論づけられた。従来のもとの組成、構造の全く異なる新しい準結晶である。電気物性測定に向けてより構造規則性の高い準結晶を単相で得るため、更なる周辺合金の探索も含めて方法を検討することが今後の課題である。

### 【参考文献】

- [1] M. Mihalkovič and M. Widom, Phys. Rev. Lett. **93**, 095507 (2004).  
 [2] K. Schweitzer and W. Jung, Z. Anorg. Allg. Chem. **530**, 127 (1985) 127.

### 【論文発表】

Y. Miyazaki, J. T. Okada<sup>1</sup>, K. Kimura<sup>2</sup> 「New approximant crystals of decagonal BMgRu quasicrystal」 Philos. Mag., **87**, 2701(2007)

### 【学会発表】

Y. Miyazaki, J. T. Okada, K. Kimura 「New approximant crystals of decagonal BMgRu quasicrystal」 Aperiodic 2006, Miyagi-Zao, Japan, (September 2006)

宮崎吉宣、岡田純平、阿部英司、木村薫 「新しいBMgRu近似結晶の作製と構造」

日本物理学会 2007 年春季大会(2007 年 3 月, 鹿児島大学)

宮崎吉宣、岡田純平、阿部英司、横山嘉彦、木村薫 「BRuTi急冷合金中の 10 回対称的非周期構造」

日本物理学会 2007 年年次大会(2007 年 9 月, 北海道大学、予定)

他、国際学会 1 件 国内学会 2 件

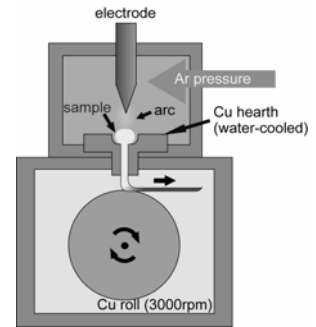


図 6 液体急冷装置の概略

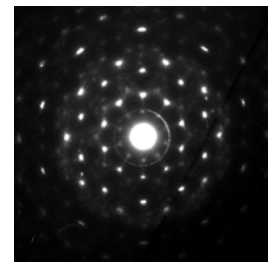


図 7 B-Ti-Ru 合金中に見出された 10 回対称的な EDP

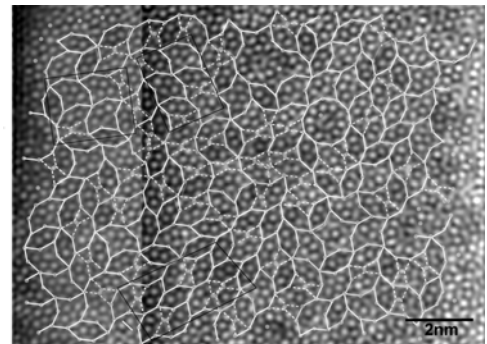


図 8 図 7 のような回折図形を示す試料の HAADF-STEM 像とタイリングモデル