

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
物質系専攻

平成 30 年度

修士論文

Ga をベースとした新規準結晶の 探索と状態図の検討

2019 年 1 月 22 日提出

指導教員: 木村 薫 教授

学籍番号: 47176047

氏名: 本田 和也

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 緒言.....	1
1.2 本論文の構成.....	1
1.3 準結晶および関連物質についての概説	1
1.3.1 準結晶	1
1.3.2 近似結晶.....	3
1.3.3 準結晶の構造.....	4
1.4 正 20 面体準結晶の安定性	6
1.5 準結晶・近似結晶の物性と応用.....	8
1.6 本研究の方針と目的.....	8
1.6.1 準結晶の研究における本研究の位置づけ	8
1.6.2 Ga ベースの新規準結晶の可能性	9
1.6.3 Ga-Cu-Ru (Al-Cu-Ru) 3 元合金系の先行研究	10
1.6.4 Ga-Pd-Mn (Al-Pd-Mn) 3 元合金系の先行研究	11
1.6.5 Ga-Co-Cu (Al-Co-Cu) 3 元合金系の先行研究.....	13
1.6.6 Ga-Ni-Hf 3 元合金系の先行研究	14
1.6.7 本研究の目的.....	15
第 2 章 試料作製と評価	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法.....	16
2.2.1 アーク溶解法による母合金作製	17
2.2.2 試料の熱処理	17
2.2.3 相同定 粉末 X 線回折(XRD:X-ray Diffraction)法	17
2.2.4 相同定 走査電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察及びエネルギー分散型 X 線分光(EDX)分析	18
2.3 各合金系における実験方法の詳細	18
2.3.1 Ga-Cu-Ru3 元系.....	18
2.3.2 Ga-Pd-Mn3 元系.....	19
2.3.3 Ga-Co-Cu3 元系	20

2.3.4 Ga-Ni-Hf ₃ 元系	20
第 3 章 結果と考察	22
3.1 緒言	22
3.2 Ga-Cu-Ru ₃ 元系	22
3.2.1 仕込み組成とアーク溶解における試料評価.....	22
3.2.2 様々な熱処理温度での試料の作製結果.....	24
3.2.3 各試料の熱処理後の試料評価.....	26
3.2.4 状態図の検討	34
3.3 Ga-Pd-Mn ₃ 元系	36
3.3.1 仕込み組成とアーク溶解後の収率.....	36
3.3.2 異なる温度での試料の熱処理結果.....	36
3.3.3 各試料の熱処理後の試料評価.....	38
3.3.4 状態図の検討	40
3.4 Ga-Co-Cu ₃ 元系	41
3.4.1 仕込み組成とアーク溶解後の収率.....	41
3.4.2 様々な熱処理温度での試料の熱処理結果	41
3.4.3 各試料の熱処理後の試料評価.....	43
3.4.4 状態図の検討	49
3.5 Ga-Ni-Hf ₃ 元系.....	51
3.5.1 仕込み組成とアーク溶解後の収率.....	51
3.5.2 様々な熱処理温度での試料の作製結果.....	51
3.5.3 各試料の熱処理後の試料評価.....	54
3.5.4 状態図の検討	62
3.6 まとめと考察.....	63
第 4 章 Ga-Cu-Ru 系の新規 3 元合金の構造・安定性と Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶の 構造モデル改良.....	64
4.1 Ga-Cu-Ru 系の新規 3 元合金の構造.....	64
4.2 Ga-Cu-Ru 系の新規 3 元合金の安定性	66
4.3 Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶の構造モデル改良	67
4.3.1 Rietveld 解析の原理	68

4.3.2 Markiv モデルと So モデルの比較.....	68
第 5 章 総括.....	71
謝辞.....	72
参考文献.....	73

謝辞

参考文献

図目次

1. 1: 5 回対称軸から見た正 20 面体準結晶の電子回折パターン	3
1. 2: 図 1.1 の一部を拡大したもの	3
1. 3: Al-Cu-Ru ₃ 元系状態図	4
1. 4: 準結晶を構成するクラスター	5
1. 5: 蔡型クラスターのシェル構造[7]	5
1. 6: Al-Cu-Ru ₃ 元系状態図[6]	10
1. 7: Al-Pd-Mn ₃ 元系状態図[6]	11
1. 8: Ga ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀ の DSC 測定結果[12]	12
1. 9: Ga ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀ (I 相) の X 線回折測定結果[12]	12
1. 10: Al-Co-Cu ₃ 元系状態図[6]	13
1. 11: DTA 測定結果[13]	14
2. 1: 実験手順フローチャート	16
2. 2: Ga-Cu-Ru の仕込み組成 (黒点)	19
2. 3: Ga-Pd-Mn の仕込み組成	19
2. 4: Ga-Co-Cu の仕込み組成	20
2. 5: Ga-Ni-Hf の仕込み組成	21
3.2. 1: Ga-Cu-Ru 試料のアーケ溶解後 (熱処理前) の XRD パターン	24
3.2. 2: 様々な熱処理温度での Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇ XRD パターン	25
3.2. 3: 様々な熱処理温度での Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃ XRD パターン	25
3.2. 4: Ga ₈₀ Cu ₁₀ Ru ₁₀ XRD パターン	27
3.2. 5: Ga ₈₀ Cu ₁₀ Ru ₁₀ 反射電子像	27
3.2. 6: Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇ , Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃ , Ga ₆₆ Cu ₁₉ Ru ₁₅ XRD パターン	28
3.2. 7: Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇ , Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃ , Ga ₆₆ Cu ₁₉ Ru ₁₅ 反射電子像	28
3.2. 8: Ga ₆₁ Cu ₁₇ Ru ₂₂ XRD パターン	29
3.2. 9: Ga ₆₁ Cu ₁₇ Ru ₂₂ 反射電子像	29
3.2. 10: Ga ₆₀ Cu ₁₀ Ru ₃₀ , Ga ₅₀ Cu ₃₀ Ru ₂₀ XRD パターン	30
3.2. 11: Ga ₆₀ Cu ₁₀ Ru ₃₀ , Ga ₅₀ Cu ₃₀ Ru ₂₀ 反射電子像	30
3.2. 12: Ga ₄₀ Cu ₂₀ Ru ₄₀ XRD パターン	30
3.2. 13: Ga ₄₀ Cu ₂₀ Ru ₄₀ 反射電子像	31
3.2. 14: Ga ₅₅ Cu ₅ Ru ₄₀ , Ga ₄₈ Cu ₁₆ Ru ₃₆ XRD パターン	31

3.2. 15: Ga ₅₅ Cu ₅ Ru ₄₀ , Ga ₄₈ Cu ₁₆ Ru ₃₆ 反射電子像.....	32
3.2. 16: Ga ₄₇ Cu ₁₄ Ru ₃₈ XRD パターン	32
3.2. 17: Ga ₄₇ Cu ₁₄ Ru ₃₈ 反射電子像.....	32
3.2. 18: Ga ₅₀ Cu ₂₀ Ru ₃₀ , Ga ₅₀ Cu ₁₅ Ru ₃₅ , Ga ₄₉ Cu ₁₈ Ru ₃₃ XRD パターン	33
3.2. 19: Ga ₅₀ Cu ₂₀ Ru ₃₀ , Ga ₅₀ Cu ₁₅ Ru ₃₅ , Ga ₄₉ Cu ₁₈ Ru ₃₃	33
3.2. 20: 状態図の線の引き方の参考図	34
3.2. 21: Ga-Cu-Ru 系状態図	35
3.3. 1: 2 種類の熱処理温度での Ga ₇₅ Pd ₁₅ Mn ₁₀ XRD パターン	37
3.3. 2: 2 種類の熱処理温度での Ga ₇₀ Pd ₂₅ Mn ₅ XRD パターン	37
3.3. 3: #1~#6 XRD パターン	39
3.3. 4: Ga ₆₀ Pd ₁₀ Mn ₃₀ XRD パターン	40
3.3. 5: Ga-Pd-Mn 系状態図.....	40
3.4. 1: 2 種類の熱処理温度での Ga ₅₀ Co ₂₅ Cu ₂₅ XRD パターン	42
3.4. 2: 2 種類の熱処理温度での Ga ₄₃ Co ₄₇ Cu ₁₀ XRD パターン	42
3.4. 3: 2 種類の熱処理温度での Ga ₃₀ Co ₃₅ Cu ₃₅ XRD パターン	42
3.4. 4: Ga ₇₀ Co ₁₀ Cu ₂₀ XRD パターン	44
3.4. 5: Ga ₇₀ Co ₁₀ Cu ₂₀ 反射電子像	44
3.4. 6: Ga ₅₀ Co ₂₅ Cu ₂₅ XRD パターン	45
3.4. 7: Ga ₅₀ Co ₂₅ Cu ₂₅ 反射電子像	45
3.4. 8: #2, #3, #4, #11 XRD パターン	46
3.4. 9: Ga ₄₀ Co ₄₀ Cu ₂₀ XRD パターン	46
3.4. 10: Ga ₃₀ Co ₃₅ Cu ₃₅ XRD パターン	47
3.4. 11: Ga ₃₀ Co ₃₅ Cu ₃₅ 反射電子像.....	47
3.4. 12: Ga ₄₀ Co ₃₀ Cu ₃₀ XRD パターン	48
3.4. 13: Ga ₂₀ Co ₆₅ Cu ₁₅ XRD パターン	48
3.4. 14: Ga ₂₀ Co ₅₀ Cu ₃₀ XRD パターン	49
3.4. 15: Ga-Co-Cu 系状態図	49
3.4. 16: 先行研究における Ga-Co-Cu 系状態図.....	50
3.5. 1: 様々な熱処理温度での Ga _{54.9} Ni _{30.8} Hf _{14.3} XRD パターン	52
3.5. 2: 様々な熱処理温度での Ga ₅₆ Ni _{28.1} Hf _{14.3} XRD パターン	52
3.5. 3: 様々な熱処理温度で Ga _{50.2} Ni _{33.9} Hf _{15.9} XRD パターン	53
3.5. 4: 様々な熱処理温度での Ga _{44.67} Ni _{39.44} Hf _{15.89} XRD パターン	53
3.5. 5: Ga ₆₄ Ni ₂₆ Hf ₁₀ XRD パターン	55

3.5. 6: Ga ₆₄ Ni ₂₆ Hf ₁₀ 反射電子像	55
3.5. 7: Ga ₅₇ Ni ₃₅ Hf ₈ XRD パターン	56
3.5. 8: Ga ₅₇ Ni ₃₅ Hf ₈ 反射電子像	56
3.5. 9: Ga ₄₇ Ni ₄₃ Hf ₁₀ XRD パターン	57
3.5. 10: Ga ₄₇ Ni ₄₃ Hf ₁₀ 反射電子像	57
3.5. 11: #3, #5, #6 XRD パターン	58
3.5. 12: #3, #5, #6 反射電子像	59
3.5. 13: Ga _{50.2} Ni _{33.9} Hf _{15.9} XRD パターン	60
3.5. 14: Ga _{50.2} Ni _{33.9} Hf _{15.9} 反射電子像	60
3.5. 15: Ga _{44.67} Ni _{39.44} Hf _{15.89} XRD パターン	61
3.5. 16: Ga _{44.67} Ni _{39.44} Hf _{15.89} 反射電子像	61
3.5. 17: Ga-Ni-Hf 系状態図	62
4. 1: 仕込み組成 Ga ₄₉ Ru ₃₃ Cu ₁₈ の XRD パターン	64
4. 2: τ 相(a)と β 相(b)の SAED パターン	65
4. 3: τ 相の構造と β 相の構造	66
4. 4: τ 相の温度依存性	67
4. 5: Markiv モデルによる GaNiHf1/1 近似結晶の Rietveld 解析の結果	69
4. 6: So モデルによる GaNiHf1/1 近似結晶の Rietveld 解析の結果	69

表目次

1. 1: 結晶・準結晶・アモルファスの比較[4]	2
1. 2: これまでに発見されている主な準結晶合金	6
1. 3: 正 20 面体準結晶の一部	7
1. 4: 周期表の一部	7
1. 5: 固体物質の金属・半導体・絶縁体の存在	9
1. 6: 周期表 13 族元素の原子半径	9
1. 7: 仕込み組成と熱処理後の試料の EDX による組成分析結果	14
2. 1: 粉末 X 線回折装置の測定条件	17
2. 2: 単体原料と製造元	18
2. 3: 単体原料と製造元	19
2. 4: 単体原料と製造元	20
2. 5: 単体原料と製造元	21
3. 1: 仕込み組成とアーク溶解後の収率・相同定の結果	23
3. 2: 温度と熱処理時間	25
3. 3: 熱処理条件と熱処理後の相同定の結果	26
3. 4: 仕込み組成とアーク溶解後の収率	36
3. 5: 温度と熱処理時間	36
3. 6: 熱処理条件と相同定の結果	38
3. 7: 仕込み組成とアーク溶解後の収率	41
3. 8: 温度と熱処理時間	41
3. 9: 熱処理条件と相同定の結果	43
3. 10: 仕込み組成とアーク溶解後の収率	51
3. 11: 温度と熱処理時間	51
3. 12: 熱処理条件と相同定の結果	54
3. 13: 先行研究と実験結果	63
4. 1: Markiv モデルによるリファイン後の結晶構造パラメーター	70
4. 2: So モデルによるリファイン後の結晶構造パラメーター	70

第 1 章 序論

1.1 緒言

1984 年に Shechtman らにより、並進対称性とは矛盾する 5 回回転軸を持つ構造の合金が急冷 Al-Mn 合金において発見された[1]。この相は、6 本の 5 回軸、10 本の 3 回軸、15 本の 2 回軸を有しており、これが正 20 面体と同じ対称性を持つことから、正 20 面体相 (icosahedral phase, I 相) と名付けられた。さらに、Levine と Steinhardt は、この I 相に対して、結晶ともアモルファス固体とも区別される新しい構造秩序として「準結晶 (quasicrystal)」という概念を生み出した[2]。後に正 10 角形相、正 8 角形相、正 12 角形相も 2 次元的に準周期構造をもつ準結晶として発見された。熱力学的安定相が発見されると物性測定も盛んに行われるようになった。その結果、準結晶は高い電気抵抗率やそれが負の温度依存性を持つといった伝導現象が明らかにされた。このように、準結晶はその構造に起因した興味深い現象を示すことから、様々な分野を研究の舞台としているとともに、新しい準結晶相の探索や単準結晶の作製などの研究も多く行われている。

1.2 本論文の構成

本論文は以下のように構成されている。まず、本章（第 1 章）では、準結晶と近似結晶についての説明、本研究の方針について説明を行う。第 2 章では、試料の作製とその評価。第 3 章ではそれぞれの合金系において状態図を作成した結果について述べる。第 4 章では、GaNiHf 系 1/1 近似結晶の構造解析結果について述べる。第 5 章で本研究の総括を述べる。

1.3 準結晶および関連物質についての概説

1.3.1 準結晶

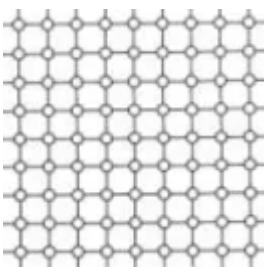
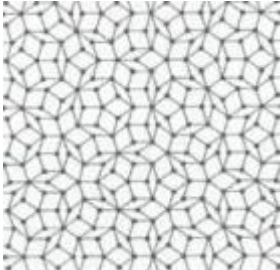
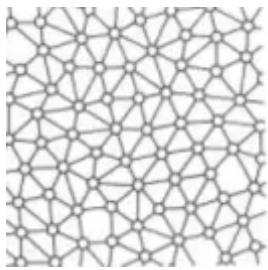
まず準結晶について簡単に説明する。構造については 1.3.3 でまた詳しく説明する。準結晶は以下のように定義される[3]。

1) A *quasicrystal* is an aperiodic crystal that is not an incommensurate modulated structure, nor an aperiodic composite crystal. Often, quasicrystals have crystallographically 'forbidden' symmetries. These are rotations of order different from 1, 2, 3, 4 and 6. In three dimensions a lattice periodic structure may only have rotation symmetry of an order equal to one of these numbers. However, presence of such a forbidden symmetry is not required for a quasicrystal. A system with crystallographically allowed rotation symmetry that is locally similar to one with forbidden symmetries is also a quasicrystal.

2) The term *quasicrystal* stems from the property of quasiperiodicity observed for the first alloys found with forbidden symmetries. Therefore, the alternative definition is: a *quasicrystal* is an aperiodic crystal with diffraction peaks that may be indexed by n integral indices, where n is a finite number, larger than the dimension of the space (in general). This definition is similar to that of aperiodic crystal.

つまり、準結晶は非周期性の結晶で、結晶では許されない回転対称性をもつ(1)。別の定義の仕方をする、逆格子点の分布を記述する基本ベクトルの数が次元数よりも大きい(2)というものである。結晶、アモルファス相とおおまかに比べると表 1.1 のような相違点がある。

表 1.1: 結晶・準結晶・アモルファスの比較[4]

	結晶	準結晶	アモルファス
単位胞	単一	複数	なし
回転対称	ある	ある	なし
自己相似性	ある (整数比)	ある (無理数比)	なし
結晶構造のイメージ[4]			

また、準結晶の電子回折パターンは図 1.1 のようになる[5]。これは 5 回対称軸から見たものであるが、正 20 面体準結晶は 3 回対称軸と 2 回対称軸も持っている。図 1.2 はその拡

大図である。これは1次元の準周期構造を表しており、 τ は $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ の黄金比である。

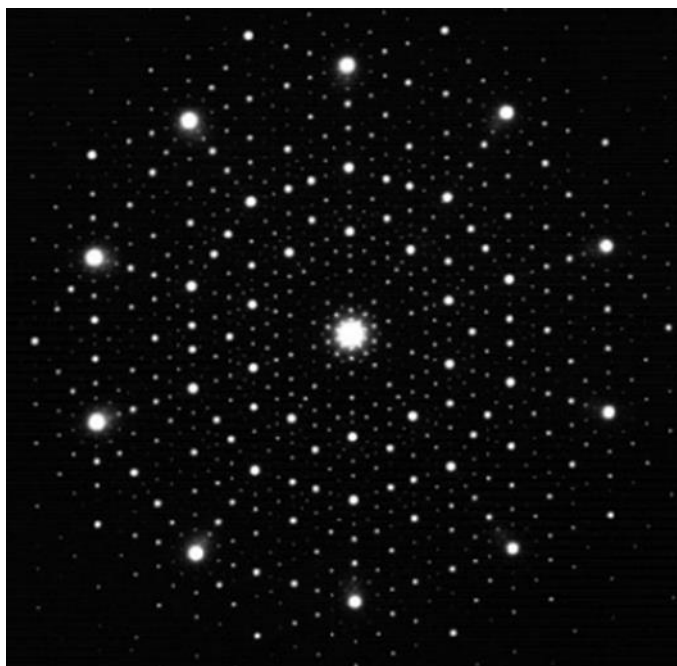


図 1.1: 5 回対称軸から見た正 20 面体準結晶の電子回折パターン

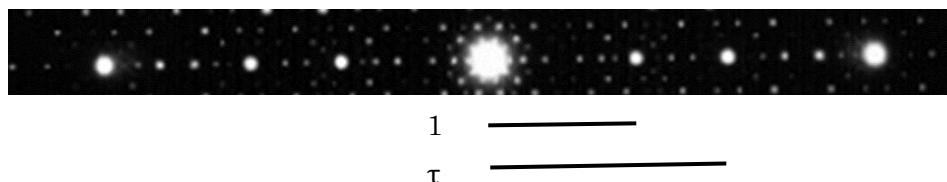


図 1.2: 図 1.1 の一部を拡大したもの。自己相似性が τ であるのがわかる。

1.3.2 近似結晶

1.3.1 にあるように準結晶は自己相似性が無理数比 τ となっている。この τ を有理数で近似した場合、物理空間における配列は周期性を持つ。このようにして得られる構造をもつ相は近似結晶と呼ばれる。無理数 τ の近似値 q/p として $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$ が得られ、これらは、それぞれ q/p 近似結晶($q/p=1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$)と呼ばれる。近似度が高次になるほど q/p は τ に収束し、近似結晶は巨大な単位胞を持つ。すなわち準結晶を近似結晶の外挿として扱うと、準結晶は無限大の単位胞の結晶であるとみなすことができる。周期性のない準結晶では、電子構造の計算などは難しいため研究がそれほど行われていない。一方、近似結晶に通常のコンド構造計算の手法を適用することで、電子状態の情報を得ることができ、準結晶の研究にも役立っている。また、状態図において近似結晶は準結晶相に近いところに位置していることが多い。その例が図 1.3 である[6]。

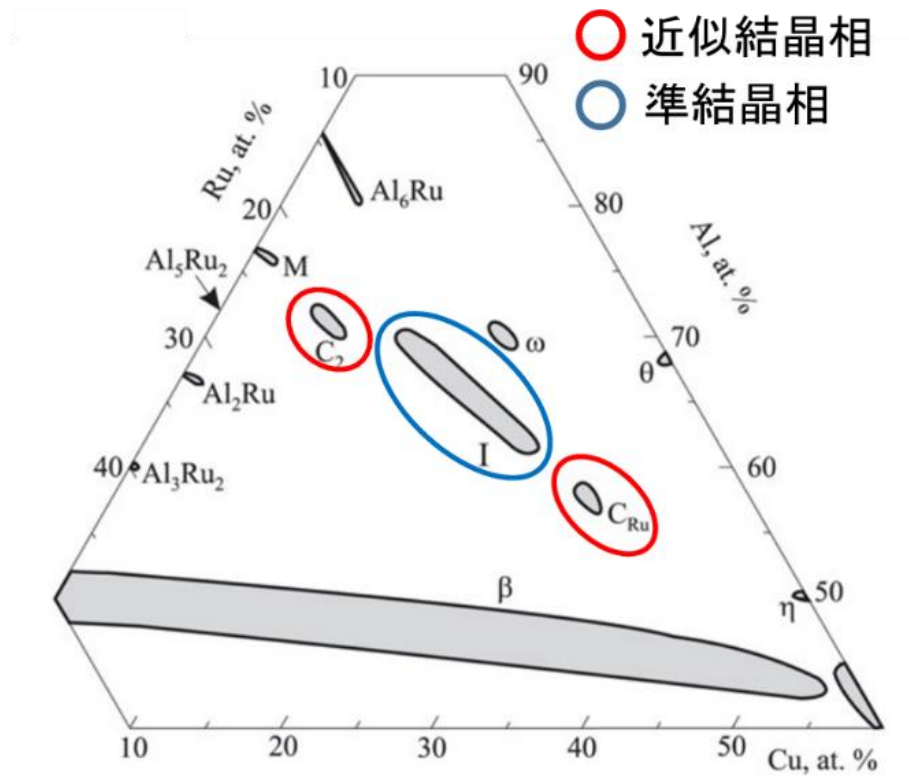


図 1. 3: Al-Cu-Ru3 元系状態図

1.3.3 準結晶の構造

実際の正 20 面体準結晶および近似結晶の構造は、その単位格子をクラスターで修飾することによって構築される。現在知られている安定な正 20 面体準結晶合金は、準結晶構造を構成するクラスターの殻構造に従い、3 種類の型が存在する。一つは Mackay 型であり、図 1.4 の(a)に示す Mackay 正 20 面体クラスター(MI 型)を構成単位とする。Mackay クラスターの構造は第一殻に 12 個の原子が正 20 面体クラスターを形成し、そのクラスターの頂点上に 12 の原子が配置し、その原子間（正二十面体の辺の位置）に 30 個の原子を配置した計 54 個の原子によって構成されている。Al-Cu-Ru 系、Al-Cu-Fe 系、Al-Pd-Mn 系、Al-Pd-Re 系、Al-Pd-Ru 系準結晶等が Mackay 型に分類される。二つ目は図 1.4 の(b)示す Bergman クラスター (RT 型) であり、正 20 面体クラスターの第一殻と第一殻の面上に 20 個の原子と頂点上に 12 個の原子を配置した計 44 個の原子によって構成される。Al-Li-Cu 系、Zn-Mg-RE (RE: 希土類金属) 系準結晶等に Bergman クラスターが存在する。三つ目が蔡型クラスターであり、蔡らによって Cd-Yb 二元系準結晶が発見された [7]。蔡型クラスターは図 1.5 に示す殻構造を持ち、クラスター中心に 4 面体を持つことが特徴である。Cd-Yb 型の近似結晶においては Cd-Yb は異なるサイトを占有し、ケミカルディスオーダーが存在しない。また 1/1 近似結晶の構造において、図 1.5 の切頭 20 面体の

さらに外側の菱形 30 面体まで含めることによりクラスター間の糊付け原子なしに構造を記述できる。以上の特徴は準結晶の構造決定に有利であり、Cd-Yb 系準結晶は構造が最も精度良く解明されている[8]。

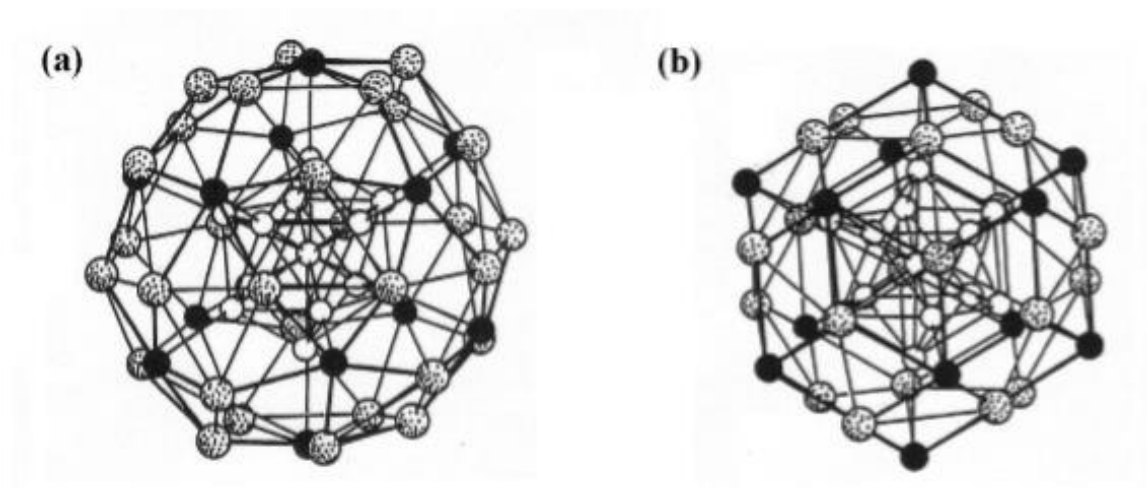


図 1. 4: 準結晶を構成するクラスター。(a)Mackay クラスター, (b)Bergman クラスター

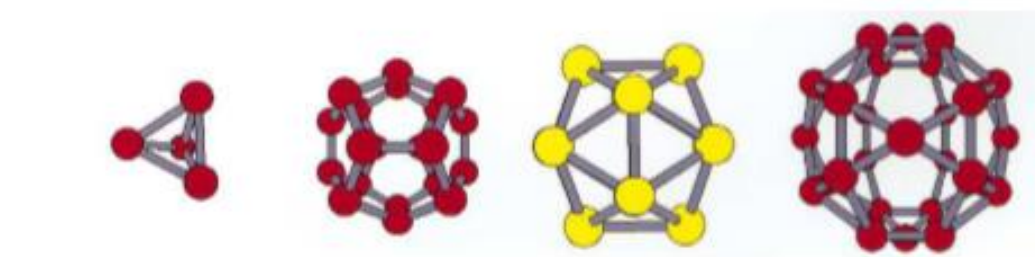


図 1. 5: 蔡型クラスターのシェル構造[7]

ここまで主に正 20 面体相について述べてきたが、準結晶には、この他に正 10 角形相、正 12 角形相、正 8 角形相も存在する。これらの主な合金系をまとめたものを表 1.2 に示す。MI 型と RT 型の準結晶は高次元射影法における 6 次元格子が単純立方格子と面心立方格子を用いた場合でそれぞれ P 型と F 型に分けられる。

表 1. 2: これまでに発見されている主な準結晶合金

準結晶の種類		合金系
正 20 面体相	RT 型 (P 型)	$\text{Al}_5\text{Li}_3\text{Cu}$, $\text{Ga}_{10}\text{Mg}_{18}\text{Zn}_{21}$, $\text{Mg}_{45}\text{Pd}_{14}\text{Al}_{41}$, $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Au}$, $\text{Al}_{50}\text{Mg}_{35}\text{Ag}_{15}$
	RT 型 (F 型)	$\text{Zn}_{56}\text{Mg}_{36}\text{Y}_8$, $\text{Zn}_{56}\text{Mg}_{36}\text{Gd}_8$, Al-Li-Mg
	MI 型 (P 型)	Al_4Mn , $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{20}\text{Si}_8$, $\text{Al}_{72}\text{V}_{20}\text{Si}_8$, $\text{Al}_{84}\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{40}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{25}$, $\text{Pd}_{60}\text{U}_{20}\text{Si}_{20}$
	MI 型 (F 型)	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Os}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Tc}_{10}$
	蔡型	$\text{Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$, $\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$, $\text{Cd}_{65}\text{Mg}_{20}\text{Yb}_{15}$, $\text{Zn}_{77}\text{Fe}_7\text{Sc}_{16}$, $\text{Zn}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Sc}_{15}$, $\text{Zn}_{75}\text{Pd}_9\text{Sc}_{16}$
正 10 角形相		Al_4Mn , Al-Fe , Al-Pd , $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$
正 12 角形相		$\text{Cr}_{71}\text{Ni}_{29}$, $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$
正 8 角形相		$\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$, $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$

1.4 正 20 面体準結晶の安定性

正 20 面体準結晶の構造安定性としてこれまで考えられているのがヒュームロザリー機構と呼ばれるものである。ヒュームロザリーは平均価電子数(e/a)が、ある金属間化合物で特定の値を取ることを見出した[9]。このような規則に従う金属間化合物はヒュームロザリー電子化合物と呼ばれ、主に貴金属と Zn, Al, Si, Ge といった sp 価電子元素との合金系で多く見られる。これらの電子化合物は Mott と Jones により、Fermi 波数を k_F 、ブリルアンゾーンの大きさを K_p とすると $2k_F=K_p$ を満たすように、すなわち Fermi 球とブリルアンゾーンが接触するような e/a のときに安定化することが指摘され[10]、このことは、実空間において、イオン間の静電相互作用を表す 2 体ポテンシャルが、格子と同位相の漸近的 Friedel 振動によって、余分な安定化エネルギーを生じることに対応する。このようにして系が安定化する機構をヒュームロザリー機構と呼んでいる。

Al 系正 20 面体準結晶においては、MI 型と RT 型でそれぞれ e/a が約 1.75 と約 2.1 で $2k_F=K_p$ を満たし安定化することが Tsai らによって見出され[11]、ヒュームロザリー機構によって安定化していると考えられている。正 20 面体準結晶では (211111), (221001) と指数付けされる強いブラッグ反射があり、さらにそれより少し大きな波数のところに (222100), (311111)/(222110) という反射がある。これらの逆格子ベクトルから得られる擬

ブリルアンゾーンは、正 20 面体対称性という高対称性（より球に近い）のため、この擬ブリルアンゾーンが Fermi 球と接触するときにより大きな安定化エネルギーを生じることが期待される。実際に、準結晶では e/a から算出された Fermi 波数 k_F は、MI 型では (211111), (221001) の領域に、RT 型では (222100), (311111)/(222110) の領域にあり、Fermi 球がブリルアンゾーンに接触していると考えられる。このことから、準結晶は、ヒュームロザリー機構によって安定化されていると考えられている。下に示す 8 つの合金系は表 1.2 にも載せた正 20 面体準結晶の一例である（表 1.3）。価電子数が同じ（周期表における族が同じ）元素で置き換えることができる例が存在することが分かる。これは正 20 面体準結晶にヒュームロザリー機構が当てはまっていることを示している。参考に周期表の一部も載せてある（表 1.4）。

表 1.3: 正 20 面体準結晶の一部。TM は遷移元素を示す。

	Al-Pd-TM	Al-Cu-TM	Zn-TM-Sc
正 20 面体準結晶 (一部)	Al ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀ Al ₇₀ Pd ₂₀ Tc ₁₀ Al ₇₀ Pd ₂₀ Re ₁₀	Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Al ₆₃ Cu ₂₅ Ru ₁₂ Al ₆₃ Cu ₂₅ Os ₁₂	Zn ₇₅ Ni ₁₀ Sc ₁₅ Zn ₇₅ Pd ₉ Sc ₁₆

表 1.4: 周期表の一部（上の数字は族）

7	8	9	10	11	12	13
						B
						Al
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

1.5 準結晶・近似結晶の物性と応用

準結晶は、準周期構造に起因して、類似組成の結晶合金やアモルファス合金と比べ桁違いに高い電気抵抗率や、それが負の温度依存性を持つといった非金属的（半導体的）な電気物性を示すことから、金属と半導体の中間的な物質として位置付けられている。このような特異な電気物性を用いて、従来材料に無い機能を示す新規材料が創製できる可能性があると考えられる。準結晶の特異な電気物性を利用した応用として、熱電材料が注目されている。熱電発電は、エネルギー問題や環境問題を解決する発電方法として近年注目されてきた。熱電材料は、熱伝導率が小さく、Seebeck 係数、電気伝導率が大きい物質が望ましいため、一般的な金属でも半導体でも発電性能は低い。上述したような金属と半導体の中間的な電気物性を示す準結晶は、Seebeck 係数と電気伝導率が共に大きくなる可能性を持ち、熱伝導率は原子構造の準周期性を反映して非常に小さいため、高い熱電性能を示すと考えられる。熱電材料としての応用を考える上で、電気物性の制御法を確立することは重要であるが、準結晶の電気物性は、構成元素や組成に非常に敏感であるという特徴を持ち、その伝導機構は未だ完全には理解されていないというのが現状である。同様に、近似結晶も準結晶と似た特徴を示すことから熱電材料として期待されている。

1.6 本研究の方針と目的

本節では準結晶の研究における本研究の位置づけ、Ga ベースの新規準結晶の可能性を説明した後、Ga 基系準結晶及び関連物質の報告例を示し、本研究の目的を明らかにする。

1.6.1 準結晶の研究における本研究の位置づけ

準結晶の現状について押さえておきたい点が 2 つある。

一つ目は、表 1.2 にもあるように準結晶の存在する系が限られていることである。その絶対数が少ないだけでなく、正 20 面体準結晶相についてはほとんどが Al 系となっている。

二つ目は、結晶やアモルファスにはある半導体や絶縁体の報告がほとんどないということである。これは固体物理学における重要な未解決問題の一つである。このことをわかりやすく下に示した（表 1.5）。この表から、準結晶に金属や絶縁体が存在しないとは考えにくい。これは単純に知られている準結晶が少ないことに原因があると考えられる。

表 1.5: 固体物質の金属・半導体・絶縁体の存在

	結晶	準結晶	アモルファス
金属	Al, Cu, Fe など	Al-Cu-Fe など	Au-Si など
半導体	Si, GaAs など	?	Si, As ₂ S ₃ など
絶縁体	Al ₂ O ₃ など	?	Glass など

これら 2 点から、既存の合金系の枠を超えた新しい準結晶が必要であると考えられる。つまり新しい準結晶が見つければ、それを参考にしてさらに新しい準結晶が見つかる可能性もあり、その中から半導体や絶縁体の性質を示すものが見つかる可能性もあるということである。準結晶の研究という点でみると、準結晶の物性に関する研究がさかんに行われているものの、準結晶構造に本質的に由来する物性は未だに分かっていないというのが現状である。一方、新しい準結晶探索の研究は数少ない。この点でも新しい準結晶の探索というテーマは意味のあるものだと考えられる。

また、本研究では Ga に着目したわけだが、Ga を含む 3 元系合金の状態図は報告例がほとんどないので新規準結晶の探索と同時に状態図の検討も行った。

1.6.2 Ga ベースの新規準結晶の可能性

表 1.2 から分かるように、これまでに見つかった準結晶は Al 系がほとんどである。また、1.4 にあるように準結晶はヒュームロザリー機構に基づいて安定化していると考えられている。これらのことから、Al と族が等しく（価電子数が等しく）、同じ族の中で最も原子半径の近い Ga を Al と置換することによって新規準結晶が得られるだろうと考えられる（表 1.6）。この考え方は実際の報告例と異なる点がある。それは表 1.3 から分かるように、これまで見つかった準結晶では主要元素でない元素の置換は行われているものの、Al と Ga のような主要元素の置換はほとんど行われていない。この点に着目したことは、本研究の新規性といえる。

表 1.6: 周期表 13 族元素の原子半径

	B	Al	Ga	In	Tl
原子半径(Å)	0.98	1.432	1.411	1.663	1.716

本研究では、Ga-Cu-Ru, Ga-Pd-Mn, Ga-Cu-Co, Ga-Ni-Hf の 4 つの系で新規準結晶の探索と状態図の検討を行った。以下にそれぞれの系について、その系の先行研究だけでなく、Ga 部分が Al となっている場合の合金系の状態図や先行研究も示す。

1.6.3 Ga-Cu-Ru (Al-Cu-Ru) 3 元合金系の先行研究

Al-Cu-Ru3 元合金系について、先行研究で状態図が報告されており、その特徴は広い正 20 面体準結晶相 (I 相) を持つことである (図 1.6)。

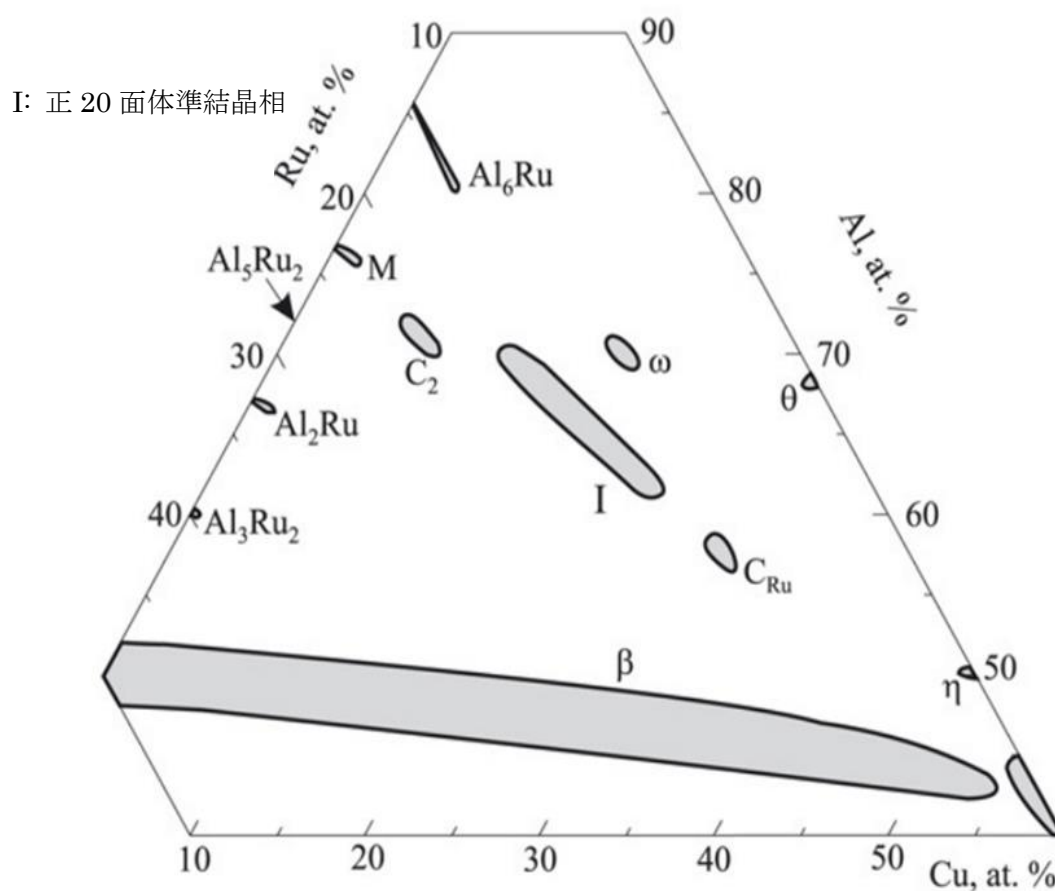


図 1. 6: Al-Cu-Ru3 元系状態図[6]

各温度における領域を積分して示している。

Ga-Cu-Ru3 元合金系については、状態図の報告も 3 元系合金の報告もないというのが現状である。

1.6.4 Ga-Pd-Mn (Al-Pd-Mn) 3 元合金系の先行研究

まず Al-Pd-Mn3 元合金系について、先行研究で状態図が報告されており、I 相に加えて正 10 角形相 (D 相) も確認できる (図 1.7)。

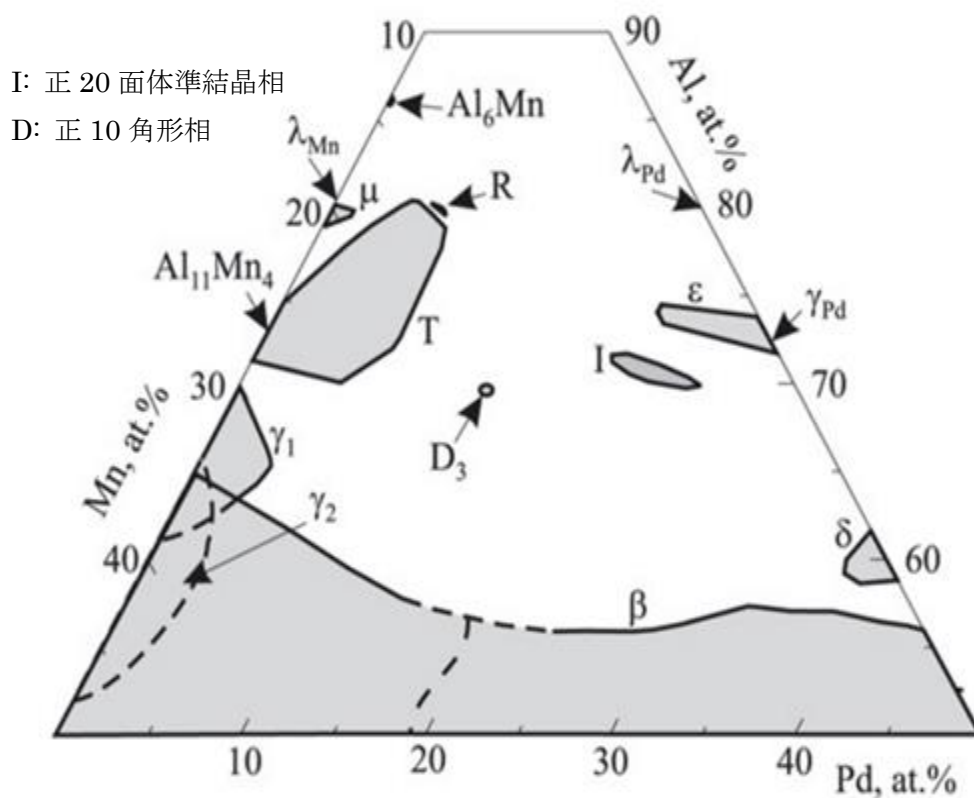


図 1. 7: Al-Pd-Mn3 元系状態図[6]

各温度における領域を積分して示している。

次に Ga-Pd-Mn3 元合金系について、状態図は報告されていないが、先行研究で準安定な正 20 面体準結晶が報告されている[12]。組成は $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ であり、Al 系における $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ と同じ組成であることは驚くべきことである。この正 20 面体準結晶は液体急冷で作製されており、図 1.8 に示すような DSC 測定 (示差走査熱量測定) 結果が見られる。また図 1.9 のような X 線回折測定結果を示す。

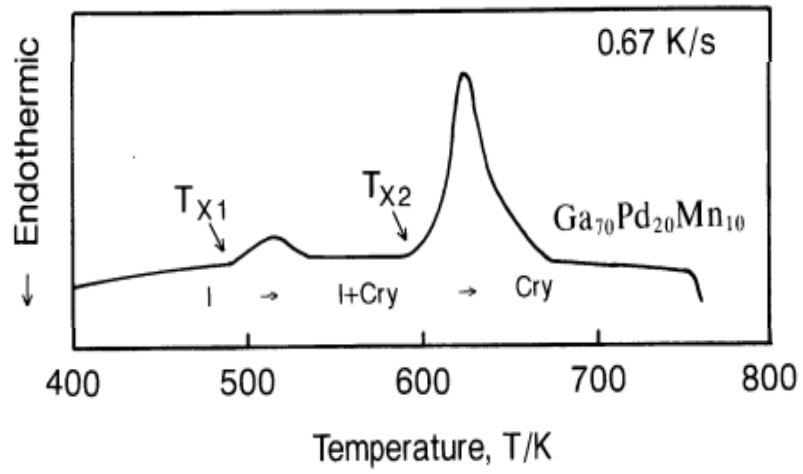


図 1. 8: $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ の DSC 測定結果[12]

500K を超えたあたりから I 相の一部が別の結晶に変化し 2 相に分かれ、600K を超えたあたりから I 相はすべてが結晶に変化し、700K 以上では I 相はなくなっている。

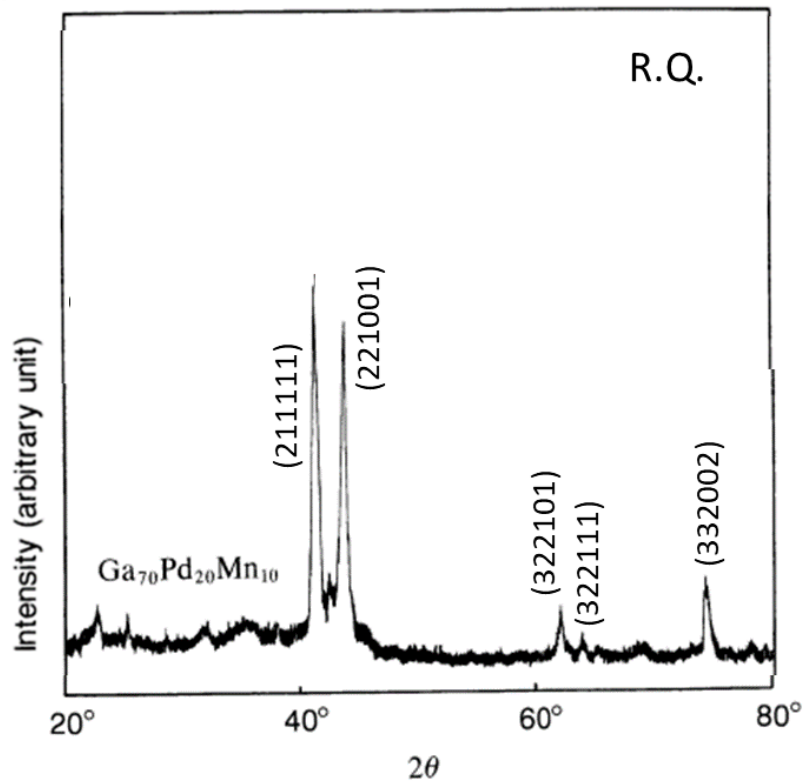


図 1. 9: $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ (I 相) の X 線回折測定結果[12]

1.6.5 Ga-Co-Cu (Al-Co-Cu) 3 元合金系の先行研究

まず Al-Co-Cu3 元合金系について、先行研究で状態図が報告されており、I 相は見られませんが、D 相が確認できる (図 1.10)。

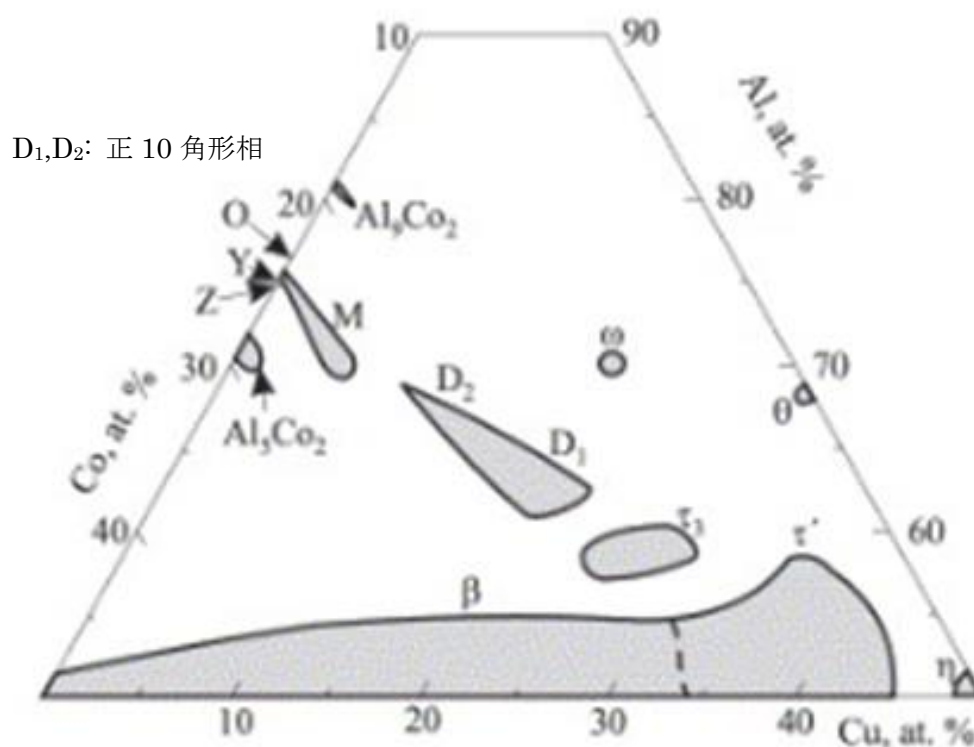


図 1. 10: Al-Co-Cu3 元系状態図[6]

各温度における領域を積分して示している。

次に Ga-Co-Cu3 元合金系について、状態図は報告されていないが、準結晶の存在が報告されている[13]。その時の仕込み組成と熱処理後の試料の EDX (エネルギー分散型 X 線分析) による測定結果を表 1.7 に示した。熱処理は 1300℃で 8 時間、水冷をしている。炉冷の場合 I 相が生成されない。それは DTA (示差熱分析装置) の測定結果からもうかがえる (図 1.11)。

表 1. 7: 仕込み組成と熱処理後の試料の EDX による組成分析結果[13]

仕込み組成	Ga ₅₀ Co ₂₅ Cu ₂₅
正 20 面体準結晶	Ga ₄₂ Co ₄₀ Cu ₁₈
正 10 角形準結晶	Ga ₄₃ Co ₄₇ Cu ₁₀
2/1,1/1 近似結晶	Ga ₄₄ Co ₄₄ Cu ₁₂
1/0,2/1 近似結晶	Ga ₄₅ Co ₄₇ Cu ₈
Tetragonal phase	Ga ₄₉ Co ₁₆ Cu ₃₅
FCC phase	Ga ₄₃ Co ₂₅ Cu ₃₂

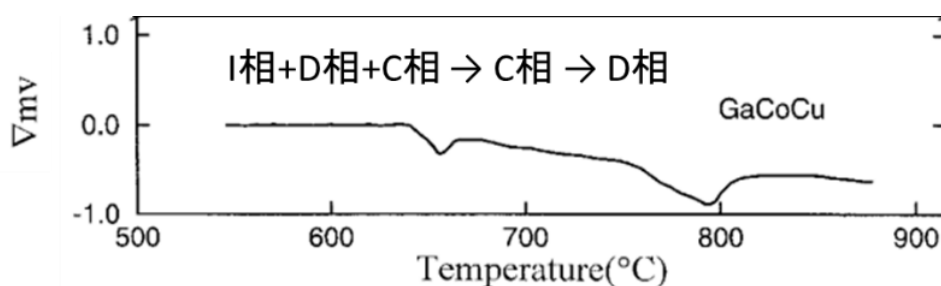


図 1. 11: DTA 測定結果[13]

I 相: 正 20 面体準結晶相, D 相: 正 10 角形準結晶相, C 相: 近似結晶相

1.6.6 Ga-Ni-Hf 3 元合金系の先行研究

まず Al-Ni-Hf3 元合金系についてだが、準結晶・近似結晶の報告はされていない。しかし、Ga-Ni-Hf3 元合金系について、1/1 近似結晶をはじめとする 3 元系合金の報告は多数ある。一方で状態図を作成したという研究報告は見当たらない。近似結晶について、組成は Ga_{3.85}Ni_{2.15}Hf であり、空間群は I23 であると認識されている[14]。しかしこれは 1/1 近似結晶が認識される前の研究であるため、この近似結晶については、試料作製に加えて構造解析を行うこととした。

1.6.7 本研究の目的

前項までの議論の結果を以下に簡潔にまとめる。

1. 準結晶の存在する系は限られており、結晶やアモルファスにある半導体や絶縁体の報告が準結晶ではなく、新しい準結晶が必要と考えられる。
2. 準結晶、とりわけ正 20 面体準結晶は Al 系で多く見つかっており、その安定性はヒュームロザリー機構に基づいている。
3. ヒュームロザリー機構に基づくと、Al を同じ族の Ga に置換できる可能性があり、そうならば新しい準結晶が得られることとなる。
4. Ga については 3 元系の状態図の報告がほとんどないので、同時に状態図の検討を行うこととした。

以上より、本研究の目的は Ga をベースとした新規準結晶の探索と状態図の検討とした。

第2章 試料作製と評価

2.1 緒言

これまでに準結晶・近似結晶試料の作製方法として、液体急冷法やアーク放電による溶解法などが用いられ、良質の単相試料の作製が行われてきた。本研究では、アーク放電による溶解法を用い、試料の作製を試みた。状態図を描くことができるように様々な組成で試料作製を行った。

2.2 実験方法

図 2.1 に実験手順のフローチャートを示す。試料作製及び評価に用いた各装置と測定原理は 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4 項にて記述する。また、4つの合金系について異なる点や詳細は 2.3 で述べる。

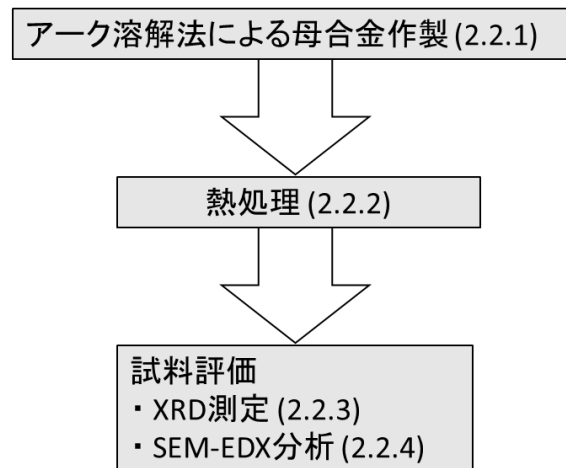


図 2. 1: 実験手順フローチャート

2.2.1 アーク溶解法による母合金作製

アーク溶解炉(日新技研製 NEV-ACD-05)にて母合金の作製を行った。3 元素のバルクまたは粉末試料を所定の組成に秤量する。3 つの試料が触れるように水冷銅ハース上にマウントした。装置内部を油回転ポンプで粗引きし、さらに油拡散ポンプで 60-90 分間真空引きを行った後に、Ar ガス(5.3×10^5 Pa)で置換した。その後、Ar ガス(5.3×10^5 Pa)雰囲気下で、30-50 A ほどの比較的弱い低電流でアーク溶解を行った。これは粉末原料の飛散を防ぐことと、Ga の揮発・飛散を防止するためである。また、試料の偏析防止と組成の均一化のために、反転後に再溶解させるプロセスを数回繰り返した。

2.2.2 試料の熱処理

アーク後の母合金を Ga-Ni-Hf のみタンタル箔（竹内金属箔粉工業株式会社）で包み、それ以外はそのまま石英管に入れる。内部の真空引きを行い、Ar ガスで置換を三回繰り返した。その後、酸水素バーナーで石英管を封じきった。この際、内部圧は 0.05 MPa とした。その後、石英管を電気炉に入れ、熱処理を行った。詳細な熱処理時間は 2.3 で述べる。

2.2.3 相同定 粉末 X 線回折(XRD:X-ray Diffraction)法

熱処理により得られた試料の一部を、超硬合金を用いて粗い粒に粉碎後、メノウ乳鉢を用いてさらに細かい粒の粉末に砕き、試料の相同定のために特性 X 線を用いた粉末 X 線回折実験を行った。装置は新領域基 盤棟共用の X 線回折装置（株式会社リガク製全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab）を用いた。線源は Cu 管球を利用し、Ni フィルターで $K\beta$ 線を除去した。測定条件等を表 2.1 に示す。

表 2.1: 粉末 X 線回折装置の測定条件

管電圧、管電流	40 kV - 30 mA
測定範囲	10 - 90 deg.
走査軸	2 θ / θ
サンプリング間隔	0.02 deg.
測定方法	連続
スキャンスピード	2.0 deg./min
発散スリット	0.5 deg.
散乱スリット	0.5 deg.
受光スリット	0.3 mm

2.2.4 相同定 走査電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察及びエネルギー分散型 X 線分光(EDX)分析

試料の微細組織観察は新領域基盤棟共用の走査電子顕微鏡（日本電子株式会社 JEM-2010F 電界放出型透過型電子顕微鏡）を用いて行った。組成分析には同装置付属のエネルギー分散型 X 線分光(EDX)装置を利用した。組成分析は、特性 X 線スペクトルのピークの積分強度を装置付属のソフトウェアを用いて評価した。ピーク積分強度を評価する特性 X 線として、アルミニウム、銅、マンガンは K 線、ルテニウムは L 線を用いた。測定試料の表面はアルミナ粉末(0.3 μm)での研磨により鏡面加工した。

2.3 各合金系における実験方法の詳細

2.3.1 Ga-Cu-Ru3 元系

原料に表 2.2 記載の金属を用いた。熱処理時間は 800 $^{\circ}\text{C}$ で 48 時間、熱処理後は炉冷により冷却した。図 2.2 にあるような 14 点の仕込み組成で行った。具体的な仕込み組成は表にして結果に載せた。（他 3 つの合金系も同様に表にして第 3 章の結果に載せている。）

表 2. 2: Ga, Cu, Ru の単体原料と製造元

単体原料	純度	製造元
ガリウム（粒状）	99.9%	高純度化学
銅（粉末）	99.9%	高純度化学
ルテニウム（粉末）	99.95%	レアメタリック

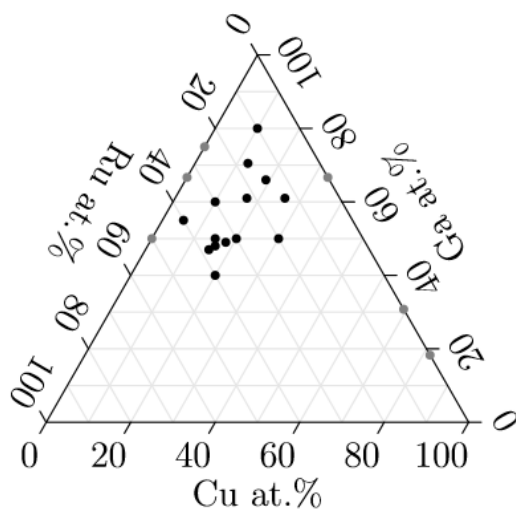


図 2. 2: Ga-Cu-Ru の仕込み組成 (黒点)

灰色の 6 点 Ga_3Ru , Ga_2Ru , GaRu , Ga_2Cu , Cu_9Ga_4 , $\text{Cu}(\text{Ga})$ は既知の 2 元系合金相

2.3.2 Ga-Pd-Mn3 元系

原料に表 2.3 記載の金属を用いた。熱処理時間は 400 °C で 72 時間、熱処理後は炉冷により冷却した。図 2.3 にあるような 7 点の仕込み組成で行った。

表 2. 3: Ga, Pd, Mn の単体原料と製造元

単体原料	純度	製造元
ガリウム (粒状)	99.9%	高純度化学
パラジウム (粉末)	99.9%	田中貴金属工業
マンガン (粉末)	99.9%	高純度化学

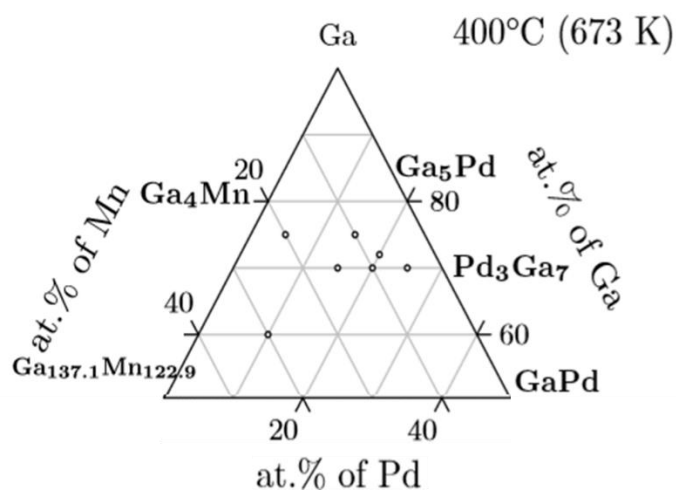


図 2. 3: Ga-Pd-Mn の仕込み組成

2.3.3 Ga-Co-Cu₃ 元系

原料に表 2.4 記載の金属を用いた。熱処理時間は 1000 °C で 24 時間、熱処理後は炉から取り出した後すぐに石英管ごと水にいれる、水冷により冷却した。図 2.4 にあるような 11 点の仕込み組成で行った。

表 2. 4: Ga, Co, Cu の単体原料と製造元

単体原料	純度	製造元
ガリウム（粒状）	99.9%	高純度化学
コバルト（粒状）	99.96%	レアメタリック
銅（粉末）	99.9%	高純度化学

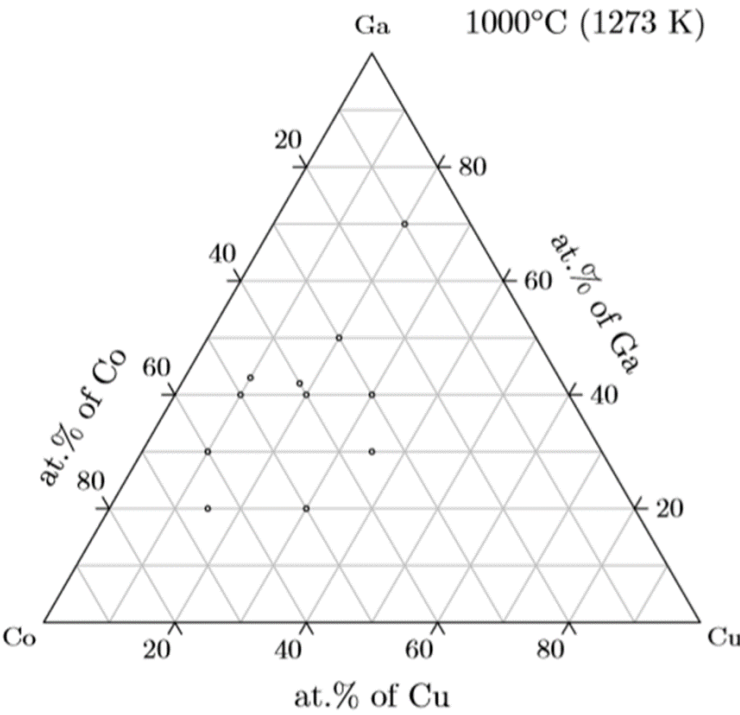


図 2. 4: Ga-Co-Cu の仕込み組成

2.3.4 Ga-Ni-Hf₃ 元系

原料に表 2.5 記載の金属を用いた。熱処理時間は 800 °C で 48 時間、熱処理後は炉から取り出した後すぐに石英管ごと水にいれる、水冷により冷却した。図 2.5 にあるような 8 点の仕込み組成で行った。

表 2. 5: Ga, Ni, Hf の単体原料と製造元

単体原料	純度	製造元
ガリウム（粒状）	99.9%	高純度化学
ニッケル（粉末）	99.99%	高純度化学
ハフニウム（粉末）	98%	高純度化学

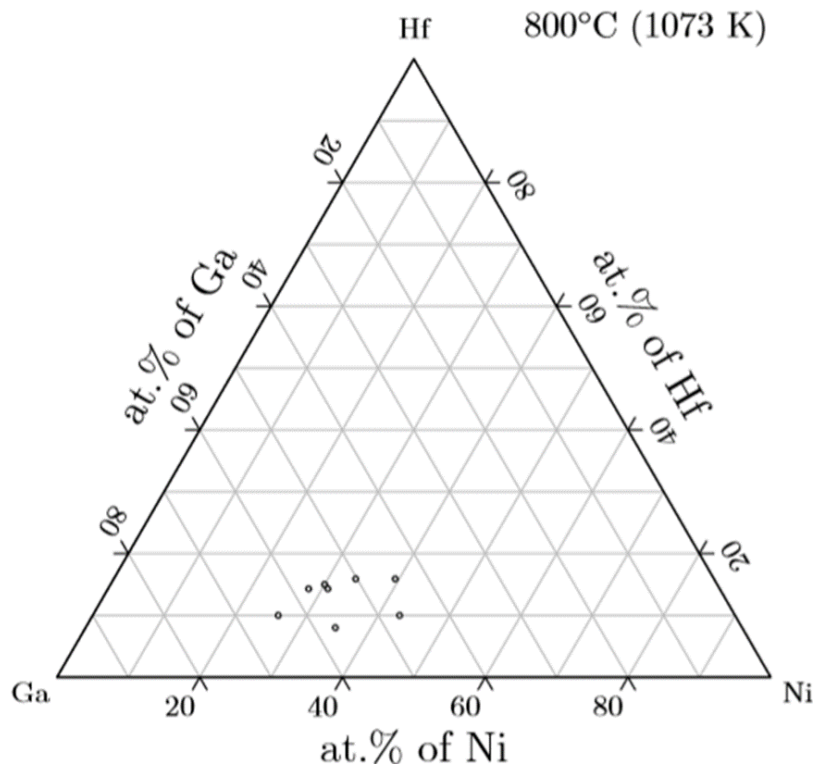


図 2. 5: Ga-Ni-Hf の仕込み組成

第 3 章 結果と考察

3.1 緒言

本章では、4 つの系それぞれについて、XRD・SEM/EDX の結果をもとに状態図を作成した結果を示す。

3.2 Ga-Cu-Ru₃ 元系

3.2.1 仕込み組成とアーク溶解における試料評価

アーク溶解後の試料作製の結果を以下の表 3.1 に示す。収率はアーク溶解後の母合金の質量をアーク溶解前の Ga, Cu, Ru の仕込み原料の質量の和で割ったものである。Cu(Ga)は Cu に Ga が固溶した固溶体を表している。アーク溶解後の試料は XRD 法でのみ評価を行った。その結果が図 3.1 である。ただし、#0 は乳鉢で完全に粉碎できなかったため XRD 法での評価は断念した。これらの XRD パターンはすべて既往の 2 元系合金で解釈のできるものであった。

表 3. 1: 仕込み組成とアーク溶解後の収率・相同定の結果

試料 No.	仕込み組成	収率, %	相同定の結果
#0	Ga ₈₀ Cu ₁₀ Ru ₁₀	94.1	—
#1	Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇	91.1	Ga ₃ Ru, Ga ₂ Ru, Ga ₂ Cu
#1'	Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇	87.3	Ga ₃ Ru, Ga ₂ Ru, Ga ₂ Cu
#2	Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃	92.4	Ga ₃ Ru, Ga ₂ Ru, Ga ₂ Cu
#2'	Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃	82.2	Ga ₃ Ru, Ga ₂ Ru, Ga ₂ Cu
#3	Ga ₆₆ Cu ₁₉ Ru ₁₅	97.6	Ga ₃ Ru, Ga ₂ Ru, Ga ₂ Cu
#4	Ga ₆₁ Cu ₁₇ Ru ₂₂	97.4	Ga ₂ Cu, Ga ₂ Ru, Cu ₉ Ga ₄
#5	Ga ₆₀ Cu ₁₀ Ru ₃₀	94.4	GaRu, Ga ₂ Ru, Cu ₉ Ga ₄
#6	Ga ₅₀ Cu ₃₀ Ru ₂₀	95.4	GaRu, Ga ₂ Ru, Cu ₉ Ga ₄
#7	Ga ₄₀ Cu ₂₀ Ru ₄₀	96.6	GaRu
#8	Ga ₅₅ Cu ₅ Ru ₄₀	95.2	GaRu, Ga ₂ Ru
#9	Ga ₄₈ Cu ₁₆ Ru ₃₆	95.0	GaRu, Ga ₂ Ru, Cu(Ga)
#10	Ga ₄₇ Cu ₁₄ Ru ₃₈	96.8	GaRu
#11	Ga ₅₀ Cu ₂₀ Ru ₃₀	94.2	GaRu, Ga ₂ Ru
#12	Ga ₅₀ Cu ₁₅ Ru ₃₅	97.3	GaRu, Ga ₂ Ru
#13	Ga ₄₉ Cu ₁₈ Ru ₃₃	97.0	GaRu, Ga ₂ Ru

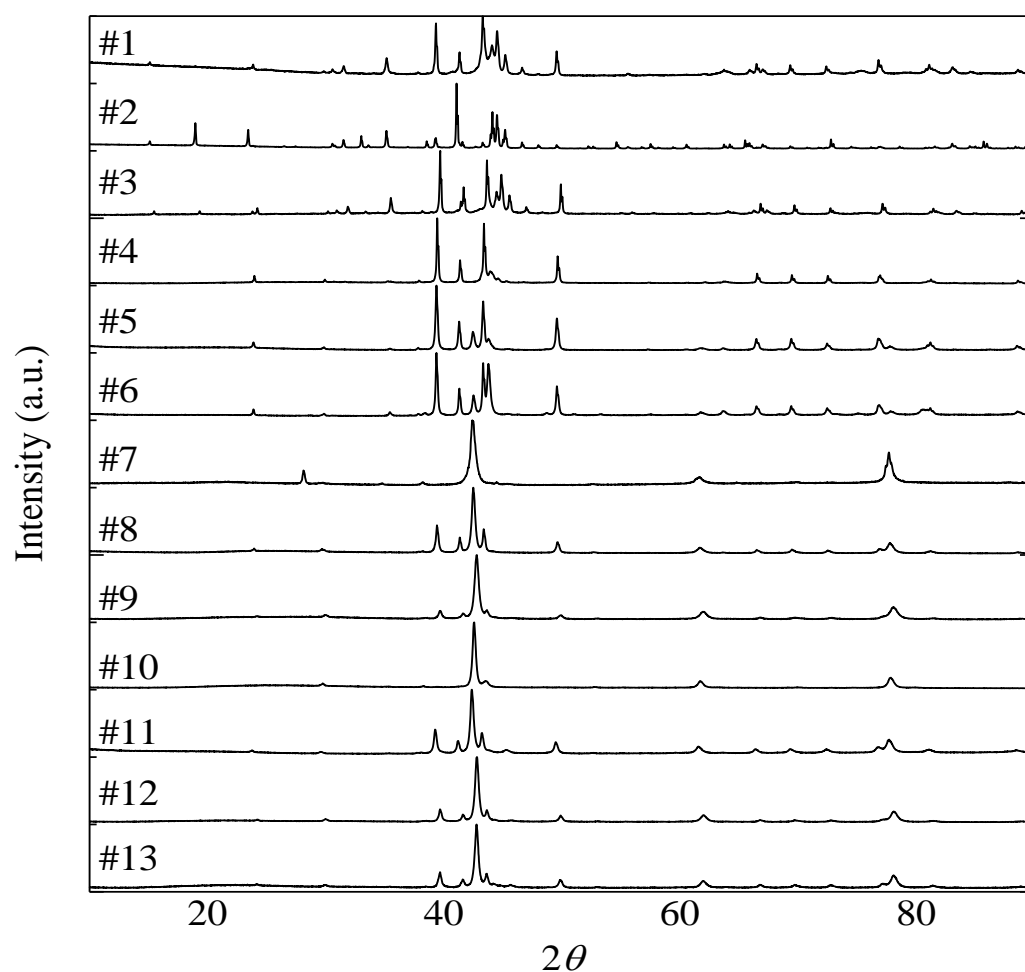


図 3.2. 1: Ga-Cu-Ru 試料のアーク溶解後（熱処理前）の XRD パターン

3.2.2 様々な熱処理温度での試料の作製結果

仕込み組成 $\text{Ga}_{70.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ru}_{17}$ (#1, #1') と $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_{13}$ (#2, #2') については Al-Cu-Ru 系における正 20 面体準結晶相に対応する領域に属するため、温度による変化を観察するために 300 °C, 500 °C, 800 °C で熱処理を行った。熱処理時間は $\text{Ga}_{70.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ru}_{17}$ (#1, #1') と $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_{13}$ (#2, #2') で同じであり、表 3.2 にその詳細を示した。#1, #2 に関しては、アーク溶解後に試料を割り、2 通りの温度で熱処理をした。XRD パターンから（図 3.2, 図 3.3）、いずれの熱処理温度でも出てくる相は同じであった。想定していたような正 20 面体準結晶は生成しなかった。

表 3. 2: 温度と熱処理時間

温度 °C	熱処理時間
300	1 ヶ月
500	150 時間
800	48 時間

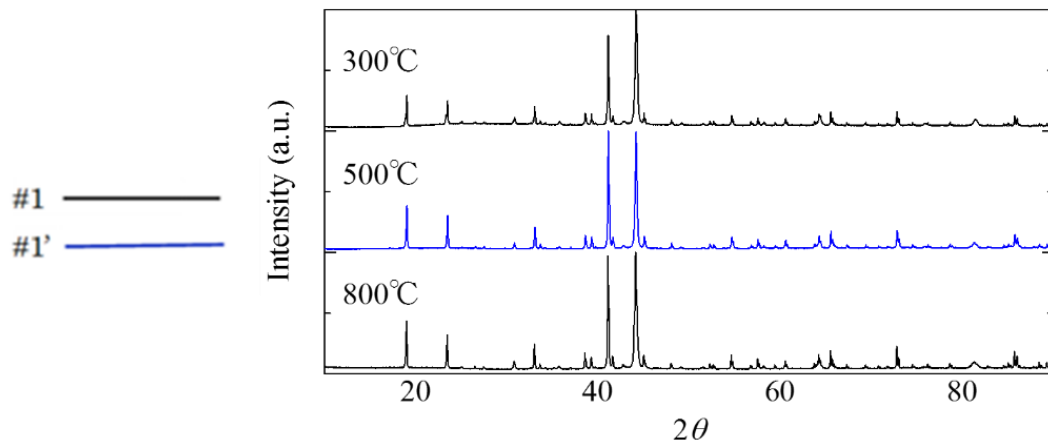


図 3.2. 2: 様々な熱処理温度での $\text{Ga}_{70.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ru}_{17}$ XRD パターン

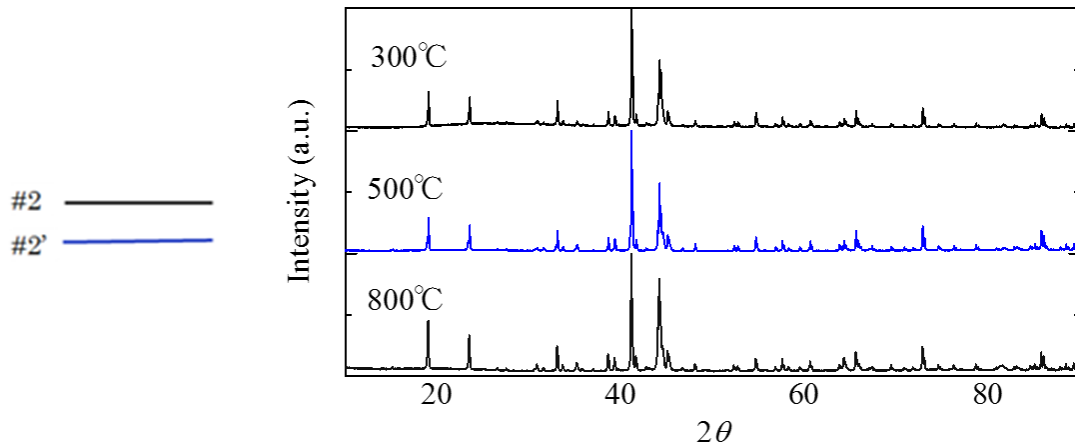


図 3.2. 3: 様々な熱処理温度での $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_{13}$ XRD パターン

3.2.3 各試料の熱処理後の試料評価

#1, #1', #2, #2'以外の試料はすべて 800 °C で熱処理した。XRD および SEM/EDX 観察より相同定の結果をまとめたものが表 3.3 である。

表 3. 3: 熱処理条件と熱処理後の相同定の結果

試料番号	仕込み組成	熱処理条件	相同定の結果
#0	Ga ₈₀ Cu ₁₀ Ru ₁₀	800 °C/48 h	Ga, Ga ₃ Ru, Ga ₂ Cu
#1	Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇	800 °C/48 h 300 °C/1 ヶ月	Ga ₃ Ru, Cu ₉ Ga ₄ , Ga ₂ Cu
#1'	Ga _{70.5} Cu _{12.5} Ru ₁₇	500 °C/150 h	Ga ₃ Ru, Cu ₉ Ga ₄ , Ga ₂ Cu
#2	Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃	800 °C/48 h 300 °C/1 ヶ月	Ga ₃ Ru, Cu ₉ Ga ₄ , Ga ₂ Cu
#2'	Ga ₆₁ Cu ₂₆ Ru ₁₃	500 °C/150 h	Ga ₃ Ru, Cu ₉ Ga ₄ , Ga ₂ Cu
#3	Ga ₆₆ Cu ₁₉ Ru ₁₅	800 °C/72 h	Ga ₃ Ru, Cu ₉ Ga ₄ , Ga ₂ Cu
#4	Ga ₆₁ Cu ₁₇ Ru ₂₂	800 °C/48 h	Ga ₃ Ru, Ga ₂ Ru, Cu ₉ Ga ₄
#5	Ga ₆₀ Cu ₁₀ Ru ₃₀	800 °C/48 h	Ga ₂ Ru, Cu(Ga)
#6	Ga ₅₀ Cu ₃₀ Ru ₂₀	800 °C/48 h	Ga ₂ Ru, Cu(Ga)
#7	Ga ₄₀ Cu ₂₀ Ru ₄₀	800 °C/48 h	GaRu, Cu(Ga), Ru
#8	Ga ₅₅ Cu ₅ Ru ₄₀	800 °C/48 h	GaRu, Ga ₂ Ru
#9	Ga ₄₈ Cu ₁₆ Ru ₃₆	800 °C/72 h	GaRu, Ga ₂ Ru
#10	Ga ₄₇ Cu ₁₄ Ru ₃₈	800 °C/48 h	GaRu, Cu(Ga)
#11	Ga ₅₀ Cu ₂₀ Ru ₃₀	800 °C/48 h	Ga ₂ Ru, Cu(Ga), 新規相
#12	Ga ₅₀ Cu ₁₅ Ru ₃₅	800 °C/72 h	Ga ₂ Ru, Cu(Ga), 新規相
#13	Ga ₄₉ Cu ₁₈ Ru ₃₃	800 °C/72 h	新規相

以下各試料について、析出した相によって分けたうえで、XRD 及び SEM/EDX の結果を説明する。今節の XRD の結果はすべて 800 °C のものである。

#0 $\text{Ga}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{10}$

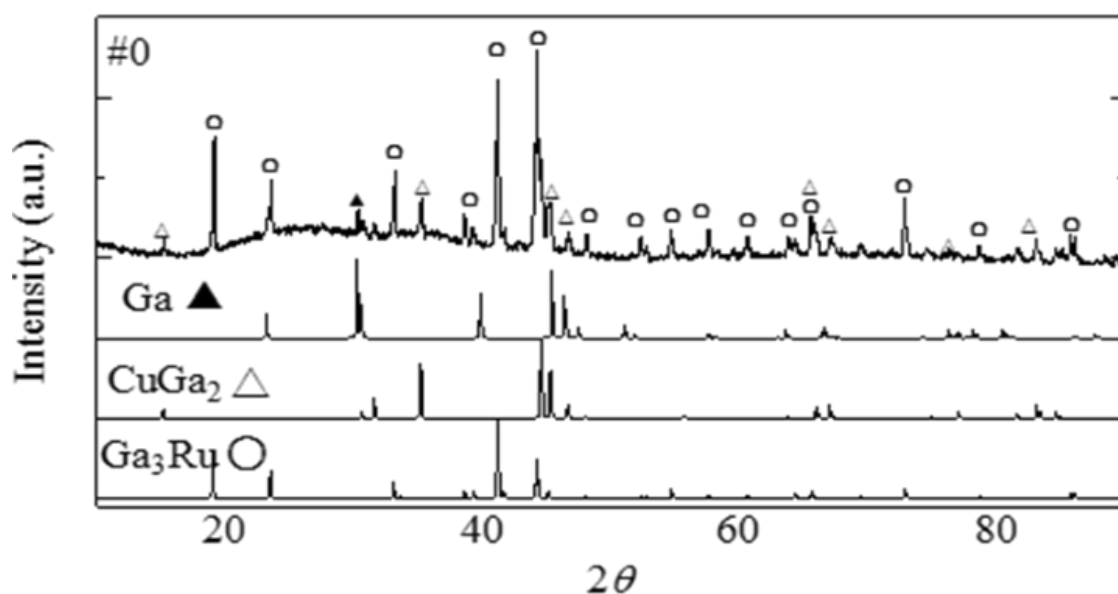


図 3.2. 4: $\text{Ga}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{10}$ XRD パターン

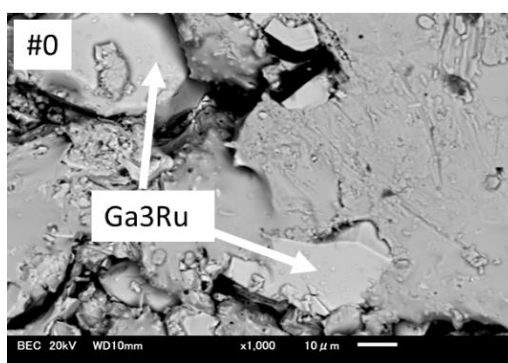


図 3.2. 5: $\text{Ga}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{10}$ 反射電子像

この試料は粉末にできなかったため、XRD は塊のままで観察した。SEM も、合金の融点に対応して樹脂に接着する過程で溶けてしまい、研磨ができなかったため、鏡面研磨にせず測定した。EDX 分析で Ga と Ga_2Cu が区別できなかったのだが、これは 800 °C においては Ga と Ga_2Cu が液体相であるため、室温に戻しても相がはっきりと分離しなかったためだと考えられる。

#1 $\text{Ga}_{70.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ru}_{17}$, #2 $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_{13}$, #3 $\text{Ga}_{66}\text{Cu}_{19}\text{Ru}_{15}$

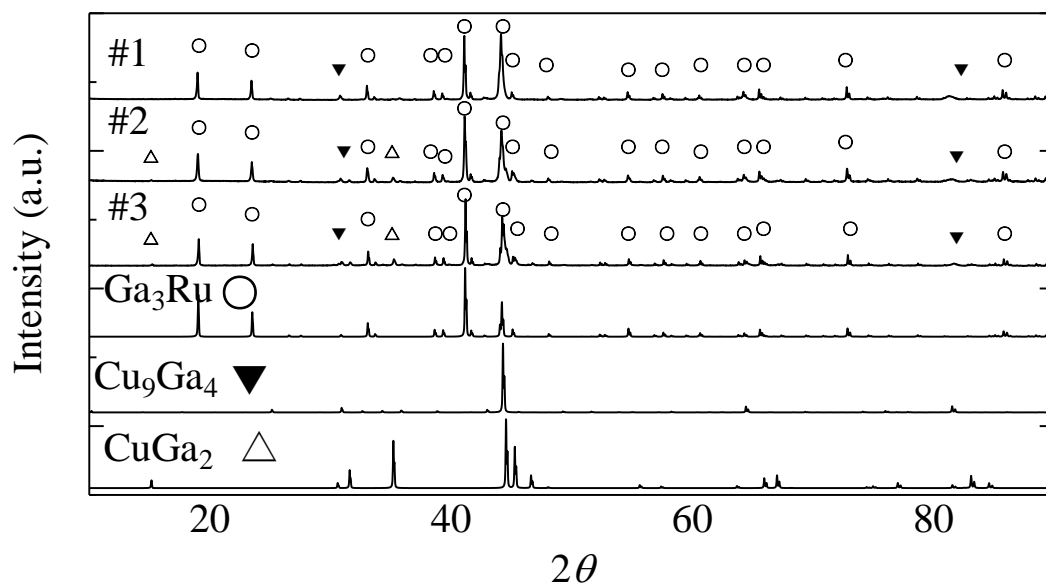


図 3.2. 6: $\text{Ga}_{70.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ru}_{17}$, $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_{13}$, $\text{Ga}_{66}\text{Cu}_{19}\text{Ru}_{15}$ XRD パターン

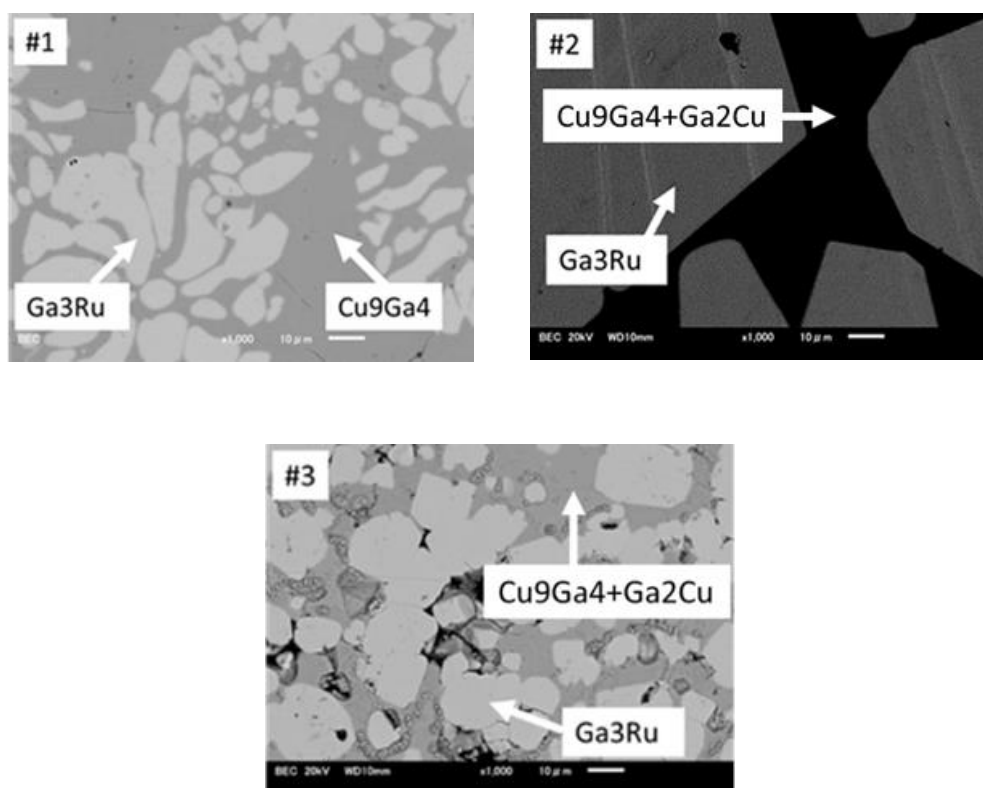


図 3.2. 7: $\text{Ga}_{70.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ru}_{17}$, $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_{13}$, $\text{Ga}_{66}\text{Cu}_{19}\text{Ru}_{15}$ 反射電子像

#2,#3 については、XRD パターンは Ga_3Ru と Cu_9Ga_4 と Ga_2Cu の 3 相だが、EDX 分析によって Cu_9Ga_4 と Ga_2Cu を区別することはできなかった。これは#0 のときと同じで、 800°C において Ga と Ga_2Cu が液体であるため、室温においても相が明確に分離しなかったためだと考えられる。

#4 $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{17}\text{Ru}_{22}$

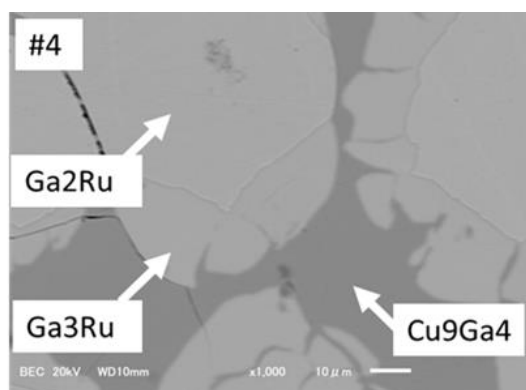


図 3.2. 8: $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{17}\text{Ru}_{22}$ XRD パターン

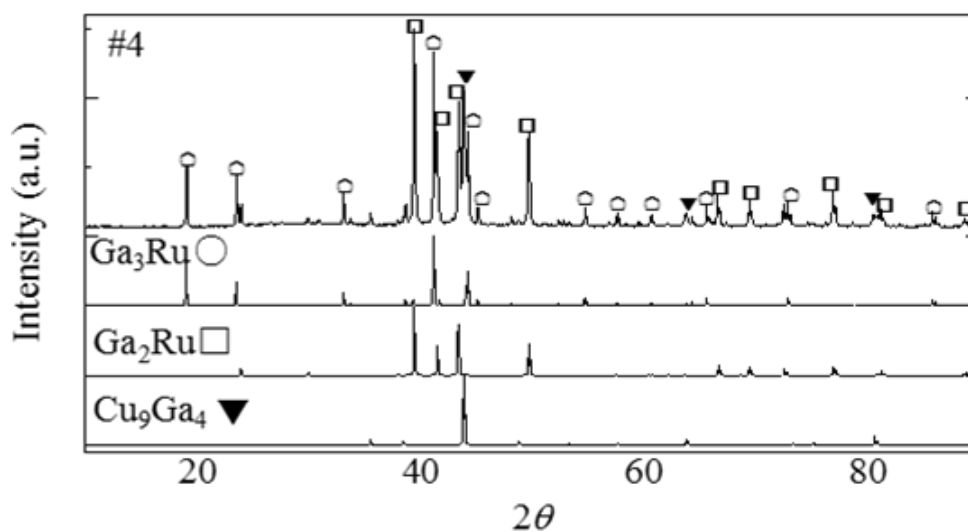


図 3.2. 9: $\text{Ga}_{61}\text{Cu}_{17}\text{Ru}_{22}$ 反射電子像

#5 $\text{Ga}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{30}$, #6 $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ru}_{20}$

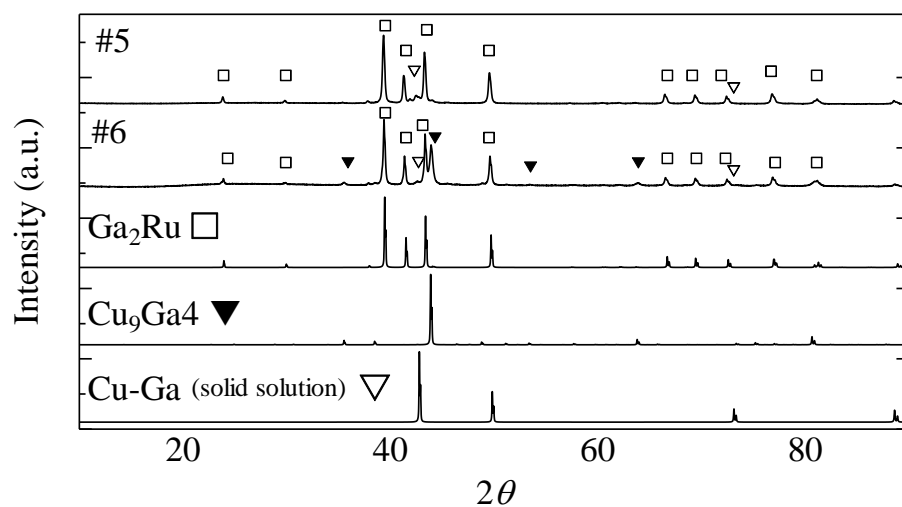


図 3.2. 10: $\text{Ga}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{30}$, $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ru}_{20}$ XRD パターン

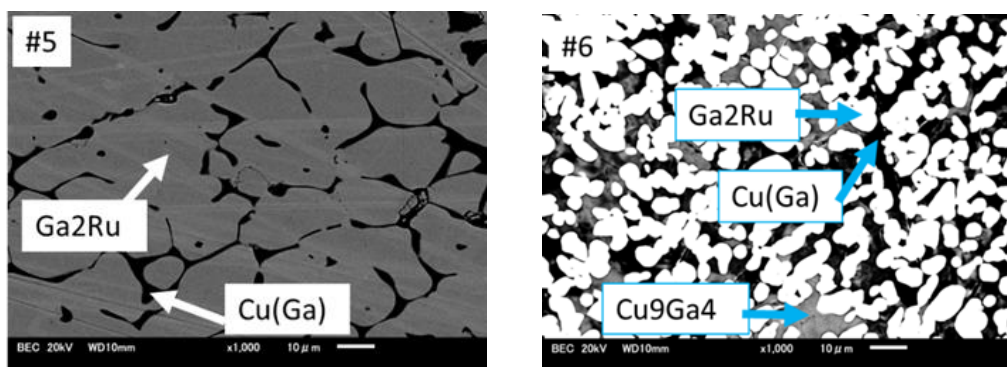


図 3.2. 11: $\text{Ga}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Ru}_{30}$, $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ru}_{20}$ 反射電子像

#7 $\text{Ga}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{40}$

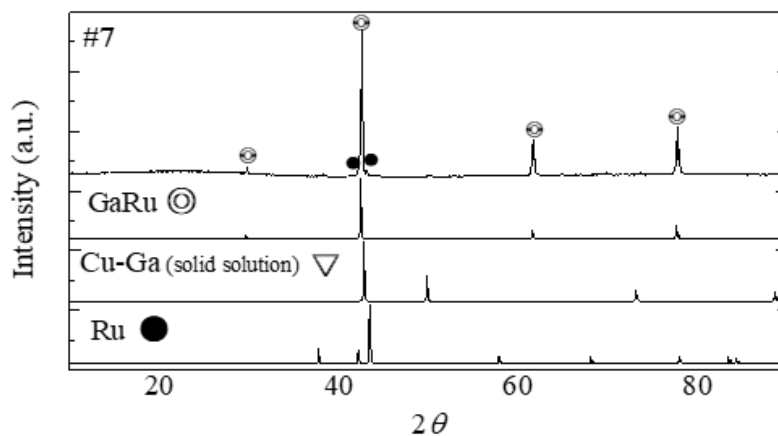


図 3.2. 12: $\text{Ga}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{40}$ XRD パターン

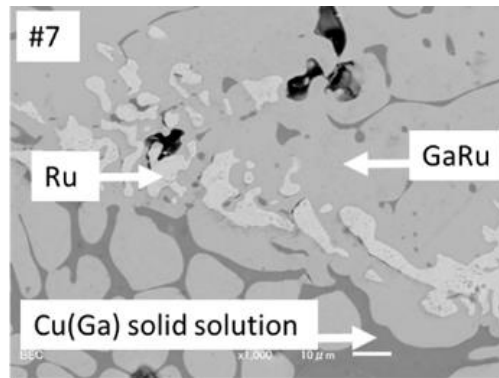


図 3.2. 13: Ga₄₀Cu₂₀Ru₄₀ 反射電子像

この試料は熱処理後粉砕することができなかったので、バルクによって XRD パターンを測定した。XRD パターンからは明確な Cu(Ga)は確認できなかったが、SEM で確認できたのでこの 3 相からなると解釈される。

#8 Ga₅₅Cu₅Ru₄₀, #9 Ga₄₈Cu₁₆Ru₃₆

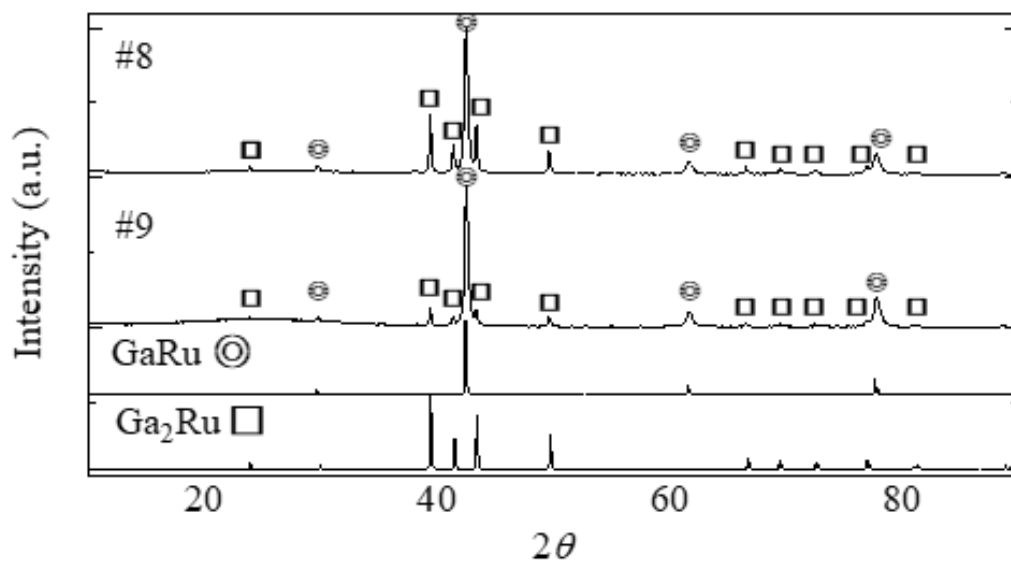


図 3.2. 14: Ga₅₅Cu₅Ru₄₀, Ga₄₈Cu₁₆Ru₃₆XRD パターン

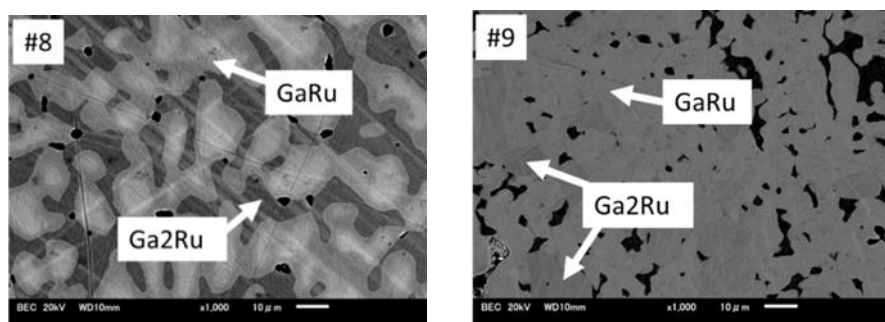


図 3.2. 15: $\text{Ga}_{55}\text{Cu}_5\text{Ru}_{40}$, $\text{Ga}_{48}\text{Cu}_{16}\text{Ru}_{36}$ 反射電子像

#10 $\text{Ga}_{47}\text{Cu}_{14}\text{Ru}_{38}$

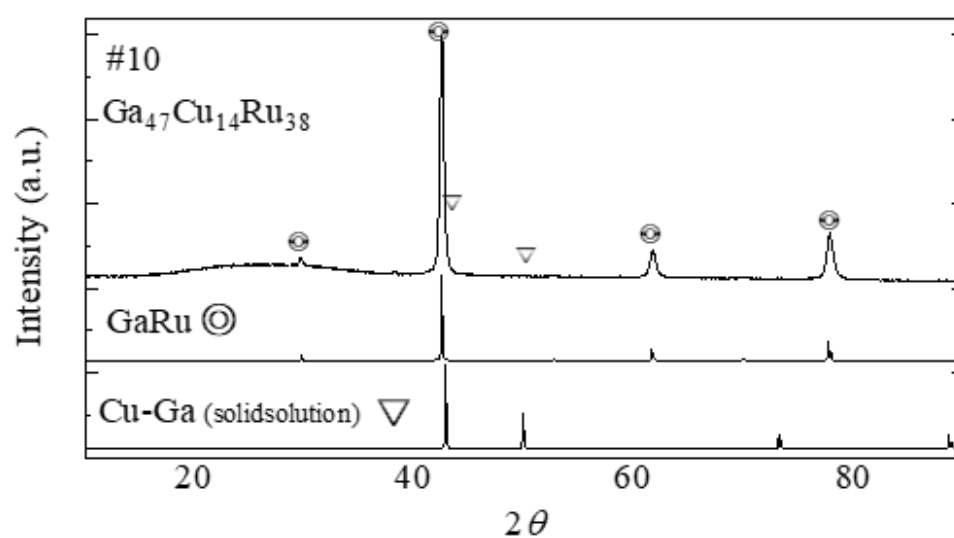


図 3.2. 16: $\text{Ga}_{47}\text{Cu}_{14}\text{Ru}_{38}$ XRD パターン

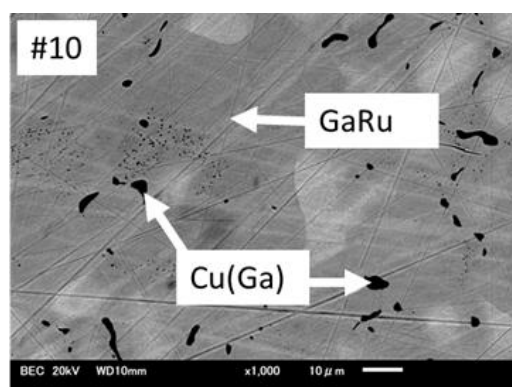


図 3.2. 17: $\text{Ga}_{47}\text{Cu}_{14}\text{Ru}_{38}$ 反射電子像

#11 $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{30}$, #12 $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ru}_{35}$, #13 $\text{Ga}_{49}\text{Cu}_{18}\text{Ru}_{33}$

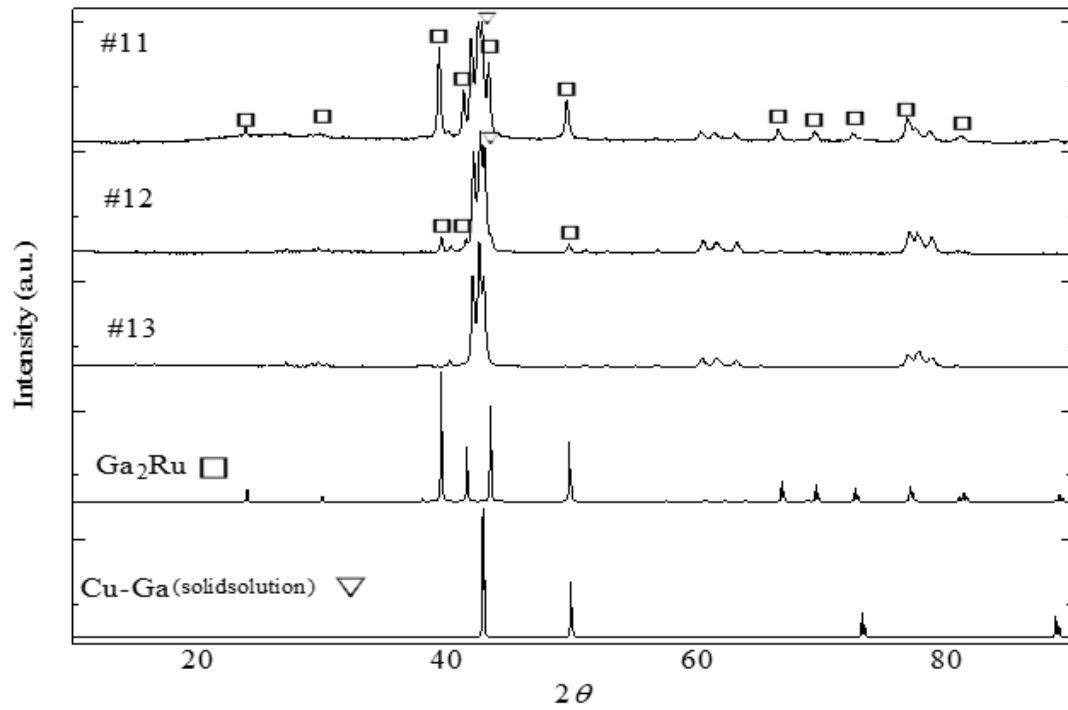


図 3.2. 18: $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{30}$, $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ru}_{35}$, $\text{Ga}_{49}\text{Cu}_{18}\text{Ru}_{33}$ XRD パターン

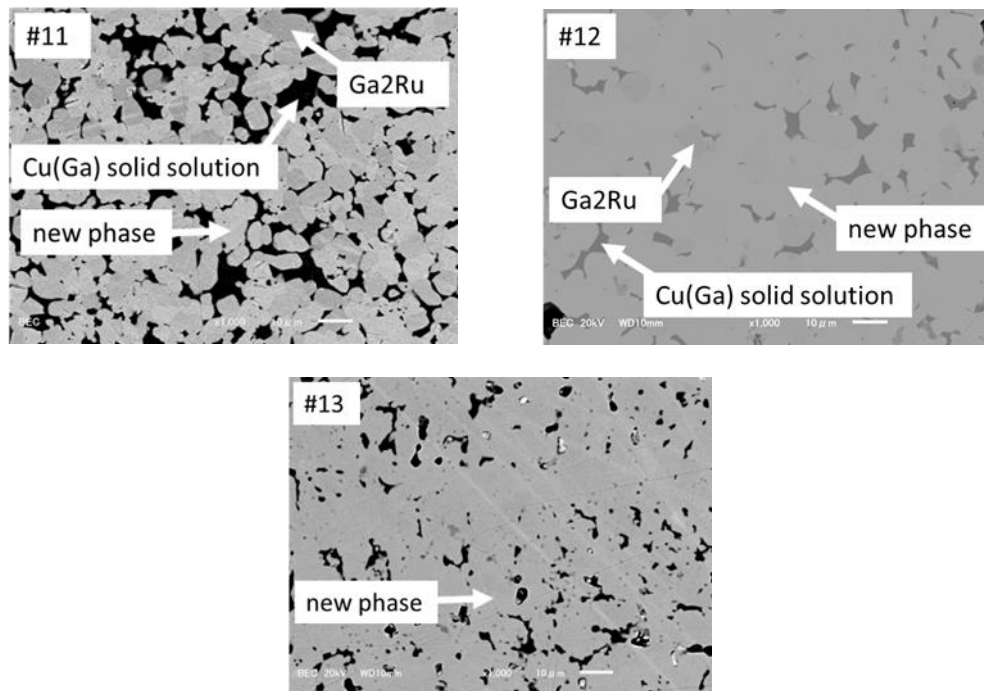


図 3.2. 19: $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{30}$, $\text{Ga}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ru}_{35}$, $\text{Ga}_{49}\text{Cu}_{18}\text{Ru}_{33}$

#13 の XRD パターンは近傍の Ga_2Ru 相および $\text{Cu}(\text{Ga})$ 相でも解釈できなかった。また、他の既知の 2 元合金相の XRD パターンとも比較したが一致しなかった。加えて EDX 分析でも #13 試料では 1 相しか確認できなかった。これらの結果は、#13 は新規合金相の単相だと考えられる。これらの立場に立って、#11 および #12 の XRD パターンおよび SEM/EDX から、#11, #12 にも新規相が生成したと考えられる。この新規相については構造解析などを行った。新規相についての詳しい説明は第 4 章で行う。

3.2.4 状態図の検討

ここで状態図をどのように作成したかを説明する。

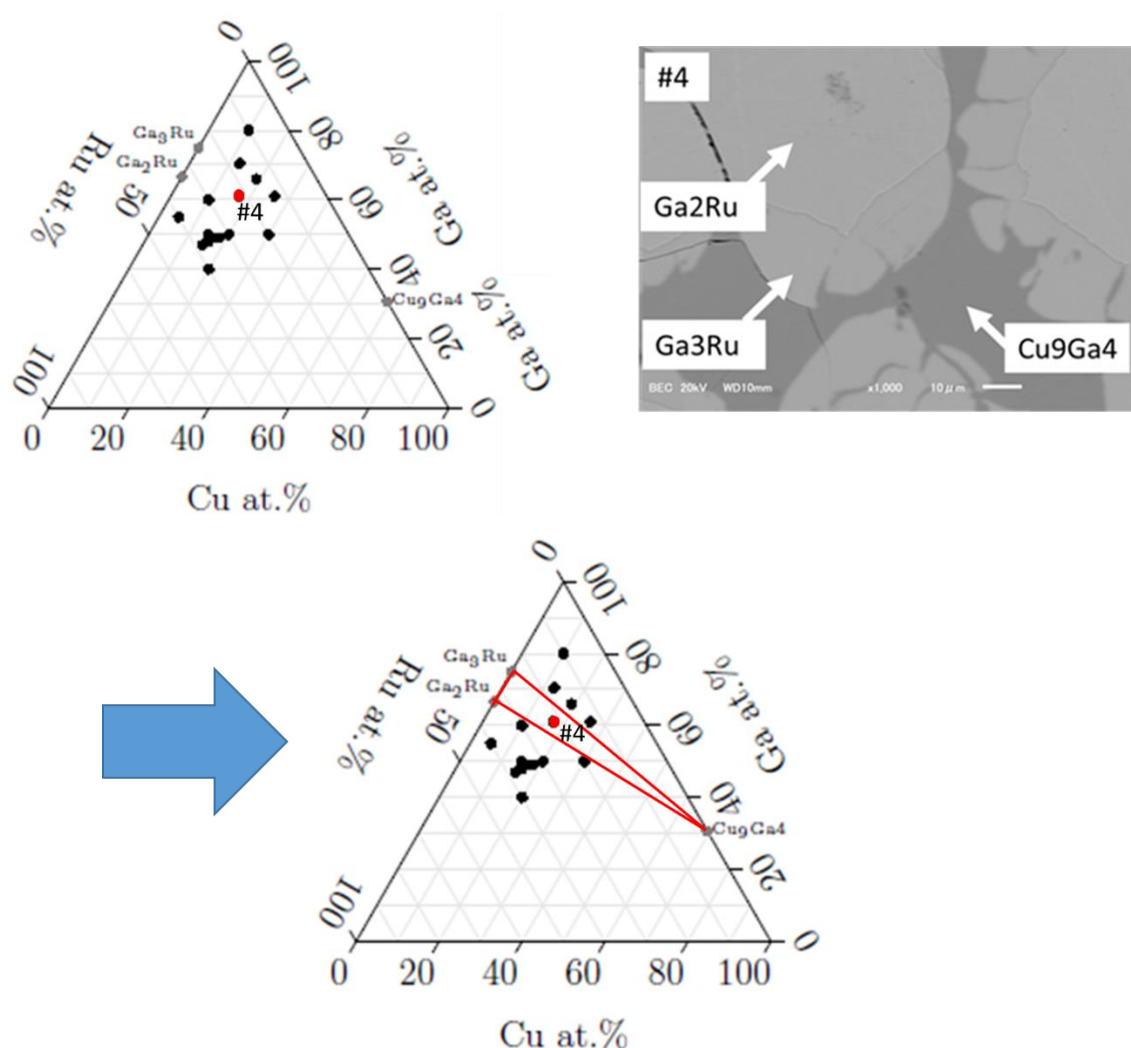


図 3.2. 20: 状態図の線の引き方の参考図

図 3.2.20 のように #4 の試料で Ga_3Ru , Ga_2Ru , Cu_9Ga_4 の 3 相ができたとする。その場合 Ga_3Ru , Ga_2Ru , Cu_9Ga_4 の 3 点を打ち三角形を作るようにして線を引く。EDX で分析した場合は分析値に対してそれぞれ点を打つので、各相が幅を持つこととなる。このことは次に

載せる Ga-Cu-Ru 系の状態図を見ると分かるだろう。また、Ga-Co-Cu 系において線が引かれていないのは Ga-Co や Ga-Cu の組成範囲が広いためである。

実験結果から、800 °Cにおける Ga-Cu-Ru 系状態図は図 3.2.20 のようになると考えられる。Al-Cu-Ru 系状態図（図 1.6）における I 相の部分で灰色で塗ってあるが、Ga-Cu-Ru 系で I 相を確認することはできなかった。図 3.20 中の τ は新規相を示しており、EDX 分析結果の $\text{Ga}_{47.8}\text{Cu}_{14.0}\text{Ru}_{38.2}$ を採用した。これは標準試料を使って測定したものである。の新規相については第 4 章で詳しく説明する。

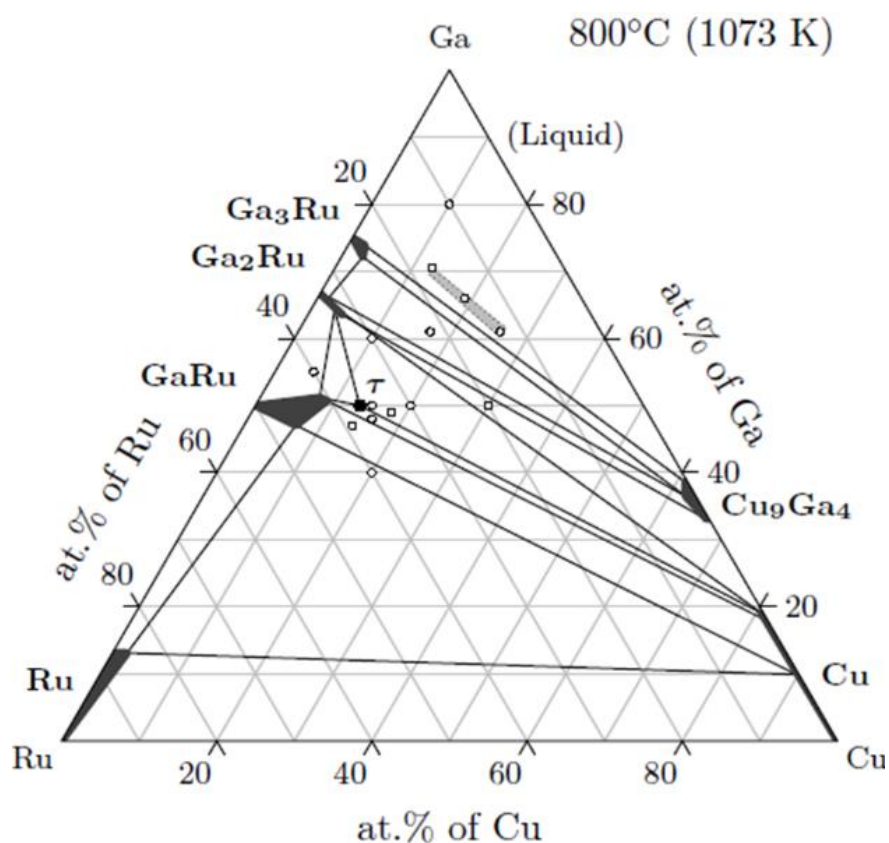


図 3.2. 21: Ga-Cu-Ru 系状態図

3.3 Ga-Pd-Mn3 元系

3.3.1 仕込み組成とアーク溶解後の収率

アーク溶解後の収率を以下の表 3.4 に示す。収率はアーク溶解後の母合金の質量をアーク溶解前の Ga, Pd, Mn の仕込み原料の質量の和で割ったものである。空欄部分の収率は測っていない。

表 3. 4: 仕込み組成とアーク溶解後の収率

試料 No.	仕込み組成	収率, %
#1	Ga ₇₀ Pd ₁₅ Mn ₁₅	84.7
#2	Ga ₇₅ Pd ₁₅ Mn ₁₀	95.6
#3	Ga ₇₂ Pd ₂₀ Mn ₈	95.4
#4	Ga ₇₀ Pd ₂₅ Mn ₅	93.8
#5	Ga ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀	—
#6	Ga ₇₅ Pd ₅ Mn ₂₀	—
#7	Ga ₆₀ Pd ₁₀ Mn ₃₀	—

3.3.2 異なる温度での試料の熱処理結果

仕込み組成 Ga₇₅Pd₁₅Mn₁₀ (#2) と Ga₇₀Pd₂₅Mn₅ (#4) については、温度による変化を観察するために 400 °C, 600 °C で熱処理を行った。熱処理時間は Ga₇₅Pd₁₅Mn₁₀ (#2) と Ga₇₀Pd₂₅Mn₅ (#4) で同じであり、表 3.5 にその詳細を示した。XRD パターンから (図 3.3.1, 図 3.3.2)、いずれの熱処理温度でも既存の 2 元系合金相により説明される。#4 の 600 °C の試料に 4 相目の GaPd が見られるが、熱処理を続けても新たな相が出てくるわけではないと考え、熱処理を続けることはしなかった。どの試料でも想定していたような正 20 面体準結晶は生成しなかった。

表 3. 5: 温度と熱処理時間

温度 °C	熱処理時間
400	72 時間
600	144 時間

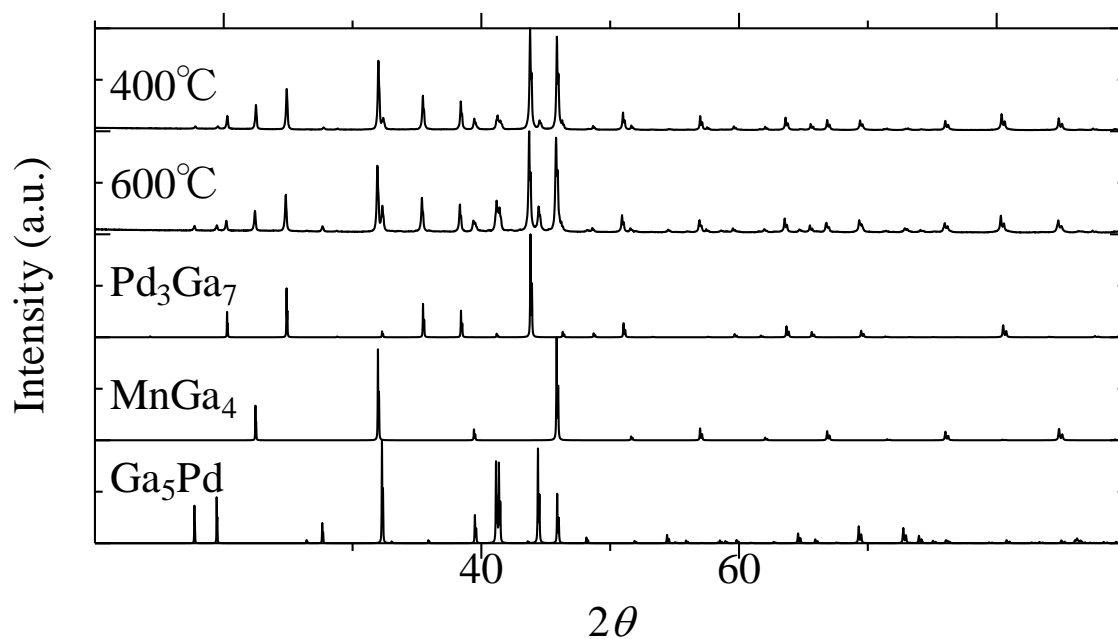


図 3.3. 1: 2 種類の熱処理温度での $\text{Ga}_{75}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{10}$ XRD パターン

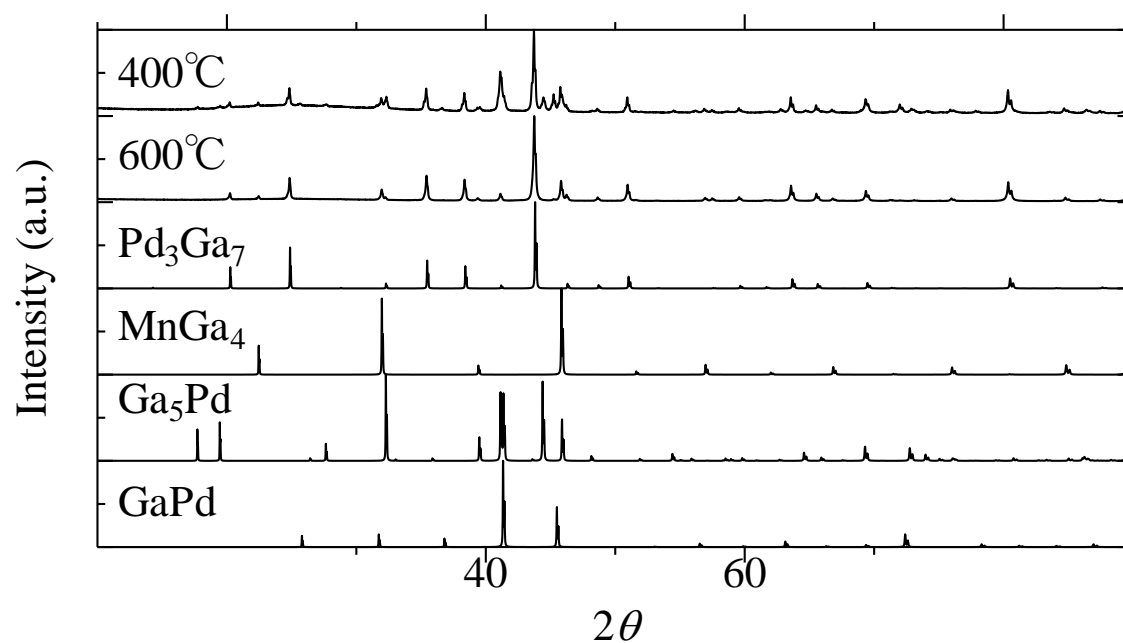


図 3.3. 2: 2 種類の熱処理温度での $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{25}\text{Mn}_5$ XRD パターン

3.3.3 各試料の熱処理後の試料評価

#2, #4 以外の試料はすべて 400 °C で熱処理した。XRD により相同定の結果をまとめたものが表 3.6 である。

表 3. 6: 熱処理条件と相同定の結果

試料番号	仕込み組成	熱処理条件	相同定の結果
#1	Ga ₇₀ Pd ₁₅ Mn ₁₅	400 °C/72 h	Pd ₃ Ga ₇ , MnGa ₄ , Ga ₅ Pd
#2	Ga ₇₅ Pd ₁₅ Mn ₁₀	400 °C/72 h 600 °C/144 h	Pd ₃ Ga ₇ , MnGa ₄ , Ga ₅ Pd
#3	Ga ₇₂ Pd ₂₀ Mn ₈	400 °C/72 h	Pd ₃ Ga ₇ , MnGa ₄ , Ga ₅ Pd
#4	Ga ₇₀ Pd ₂₅ Mn ₅	400 °C/72 h 600 °C/144 h	Pd ₃ Ga ₇ , MnGa ₄ , Ga ₅ Pd
#5	Ga ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀	400 °C/72 h	Pd ₃ Ga ₇ , MnGa ₄ , GaPd
#6	Ga ₇₅ Pd ₅ Mn ₂₀	400 °C/72 h	Pd ₃ Ga ₇ , MnGa ₄ , Ga ₅ Pd
#7	Ga ₆₀ Pd ₁₀ Mn ₃₀	400 °C/72 h	Ga _{137.1} Mn _{122.9} , MnGa ₄ , GaPd

以下各試料について、析出した相によって分けたうえで、XRD の結果を説明する。今節の XRD の結果はすべて 400 °C のものである。

#1 $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}$, #2 $\text{Ga}_{75}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{10}$, #3 $\text{Ga}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_8$, #4 $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{25}\text{Mn}_5$,
 #5 $\text{Ga}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$, #6 $\text{Ga}_{75}\text{Pd}_5\text{Mn}_{20}$

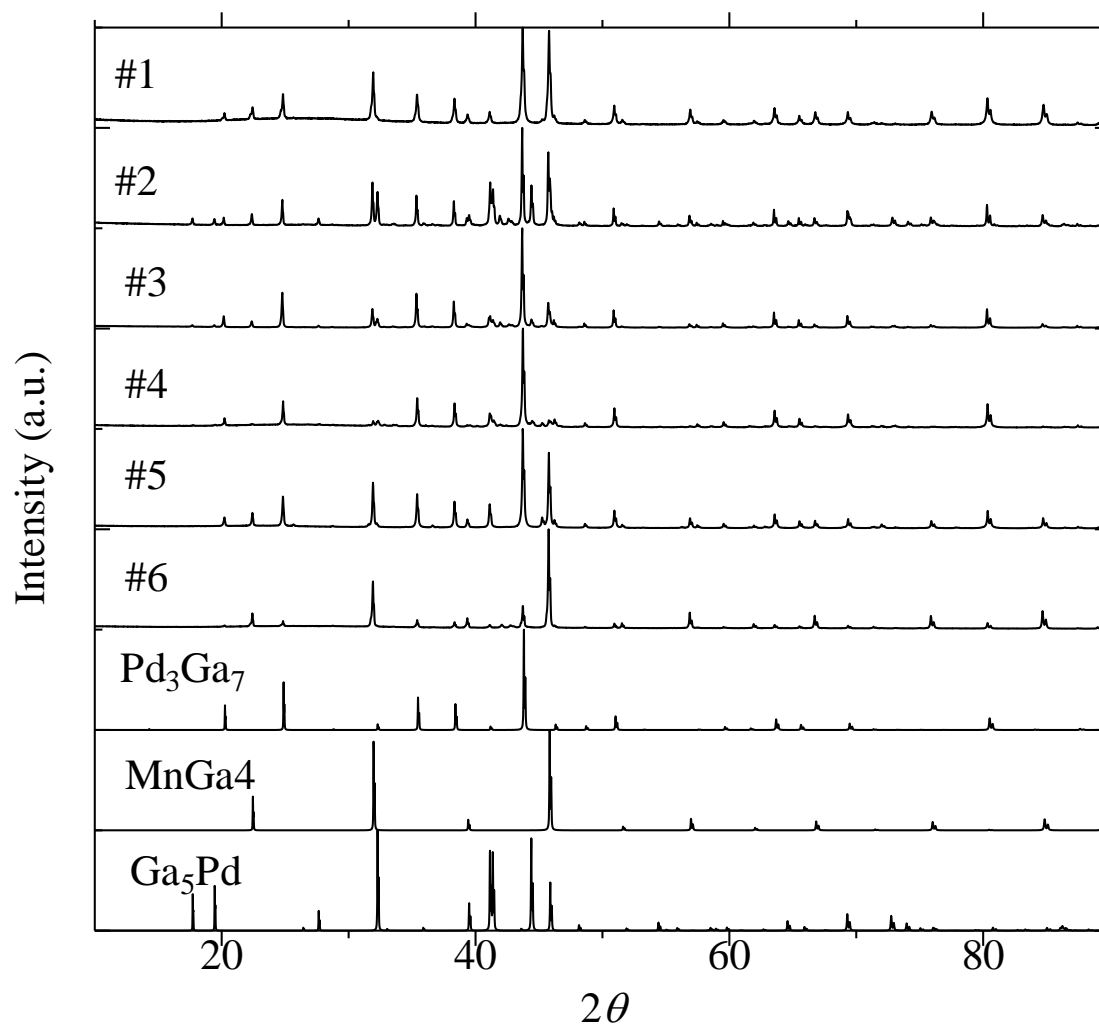


図 3.3 3: #1~#6 XRD パターン

仕込み組成を考慮すると#1, #5 からも、#4 の 600°C の試料のように GaPd が生成されるように思われるが、実際は収率が悪かったからか予想通りにはならなかった。どの試料からも想定していたような正 20 面体準結晶は生成しなかった。

#7 $\text{Ga}_{60}\text{Pd}_{10}\text{Mn}_{30}$

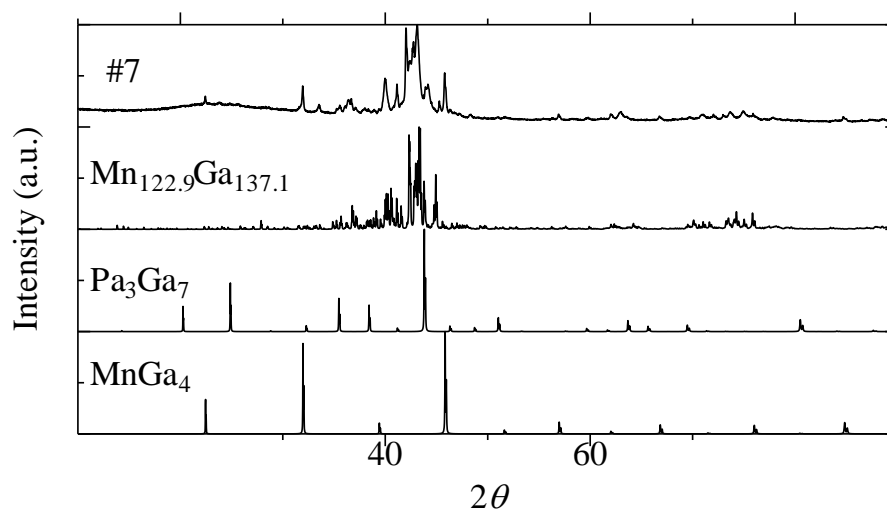


図 3.3. 4: $\text{Ga}_{60}\text{Pd}_{10}\text{Mn}_{30}$ XRD パターン

3.3.4 状態図の検討

実験結果から、 400°C における Ga-Pd-Mn 系状態図は図 3.3.5 のようになると考えられる。 Al-Pd-Mn 系状態図 (図 1.7) における I 相の部分で灰色で塗ってあるが、 Ga-Pd-Mn 系で安定な I 相を確認することはできなかった。

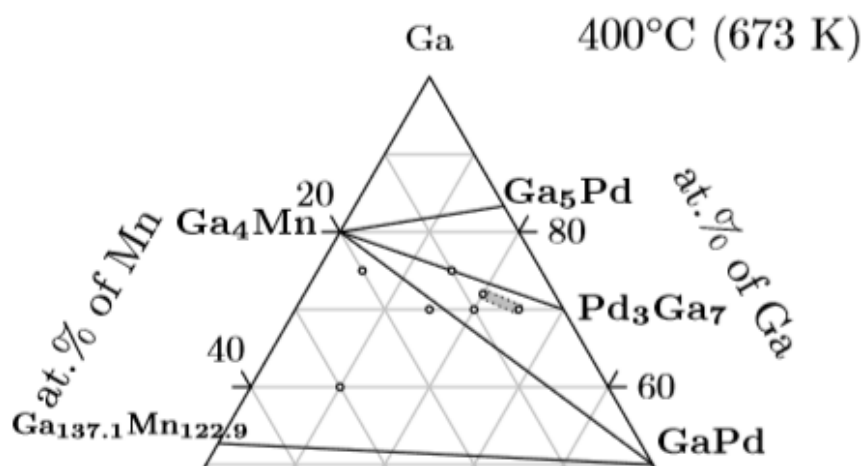


図 3.3. 5: Ga-Pd-Mn 系状態図

3.4 Ga-Co-Cu₃ 元系

3.4.1 仕込み組成とアーク溶解後の収率

アーク溶解後の収率を以下の表 3.7 に示す。収率はアーク溶解後の母合金の質量をアーク溶解前の Ga, Co, Cu の仕込み原料の質量の和で割ったものである。空欄部分の収率は、アークで破裂したので測っていない。

表 3.7: 仕込み組成とアーク溶解後の収率

試料 No.	仕込み組成	収率, %
#1	Ga ₅₀ Co ₂₅ Cu ₂₅	—
#2	Ga ₄₂ Co ₄₀ Cu ₁₈	95.1
#3	Ga ₄₃ Co ₄₇ Cu ₁₀	95.6
#4	Ga ₄₀ Co ₅₀ Cu ₁₀	91.9
#5	Ga ₄₀ Co ₄₀ Cu ₂₀	92.7
#6	Ga ₄₀ Co ₃₀ Cu ₃₀	91.2
#7	Ga ₃₀ Co ₃₅ Cu ₃₅	91.2
#8	Ga ₂₀ Co ₅₀ Cu ₃₀	94.9
#9	Ga ₇₀ Co ₁₀ Cu ₂₀	91.9
#10	Ga ₂₀ Co ₆₅ Cu ₁₅	—
#11	Ga ₃₀ Co ₆₀ Cu ₁₀	88.9

3.4.2 様々な熱処理温度での試料の熱処理結果

仕込み組成 Ga₅₀Co₂₅Cu₂₅ (#1) と Ga₄₃Co₄₇Cu₁₀ (#3) については、温度による変化を観察するために 1000 °C, 1150 °C で熱処理を行った。Ga₃₀Co₃₅Cu₃₅ (#7) は 1000 °C, 1300 °C で熱処理を行った。表 3.5 に熱処理時間の詳細を示した。XRD パターンから、(図 3.4.1, 図 3.4.2, 図 3.4.3) 温度を変えても同じ相が出てくると分かる。どの試料でも先行研究にあるような正 20 面体準結晶は生成しなかった。

表 3.8: 温度と熱処理時間

温度 °C	熱処理時間
1000	17 時間
1150	20 時間
1300	20 時間

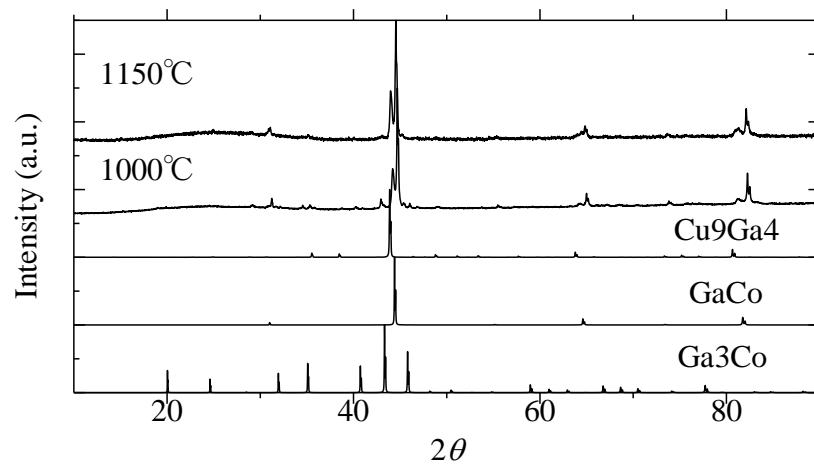


図 3.4. 1: 2 種類の熱処理温度での $\text{Ga}_{50}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}$ XRD パターン

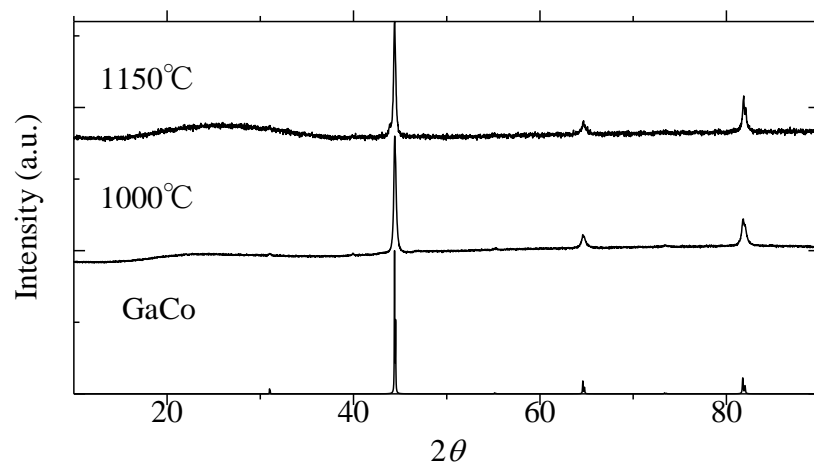


図 3.4. 2: 2 種類の熱処理温度での $\text{Ga}_{49}\text{Co}_{47}\text{Cu}_{10}$ XRD パターン

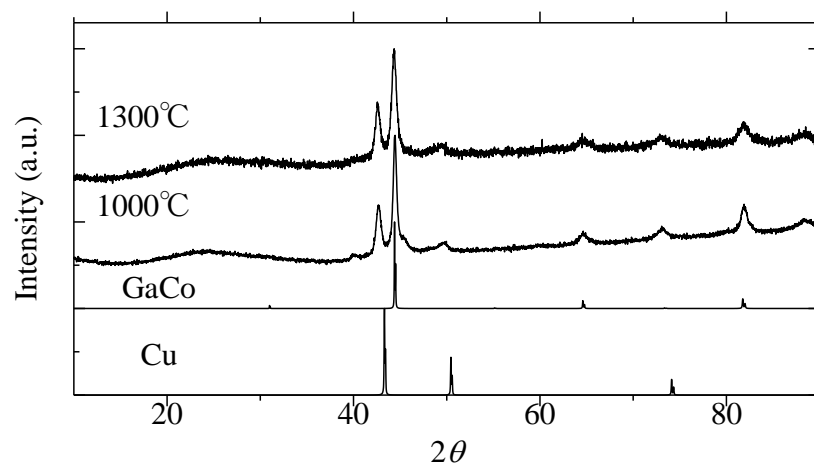


図 3.4. 3: 2 種類の熱処理温度での $\text{Ga}_{30}\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}$ XRD パターン

3.4.3 各試料の熱処理後の試料評価

#1, #3, #7 以外の試料はすべて 1000 °C で熱処理した。XRD および SEM/EDX 観察により相同定の結果をまとめたものが表 3.9 である。Co(Cu)は、Co に Cu が固溶していることを表している。その影響により、以下に示す XRD パターンのなかで実験データとリファレンスのピーク位置に少し差が出ている。

表 3. 9: 熱処理条件と相同定の結果

試料番号	仕込み組成	熱処理条件	相同定の結果
#1	Ga ₅₀ Co ₂₅ Cu ₂₅	1000 °C/17 h 1300 °C/20 h	GaCo, Ga ₃ Co, Cu ₉ Ga ₄
#2	Ga ₄₂ Co ₄₀ Cu ₁₈	1000 °C/17 h	GaCo
#3	Ga ₄₃ Co ₄₇ Cu ₁₀	1000 °C/17 h 1300 °C/20 h	GaCo
#4	Ga ₄₀ Co ₅₀ Cu ₁₀	1000 °C/17 h	GaCo
#5	Ga ₄₀ Co ₄₀ Cu ₂₀	1000 °C/17 h	GaCo, Co(Cu)
#6	Ga ₄₀ Co ₃₀ Cu ₃₀	1000 °C/17 h	GaCo, Cu ₉ Ga ₄
#7	Ga ₃₀ Co ₃₅ Cu ₃₅	1000 °C/17 h 1300 °C/20 h	GaCo, Co(Cu)
#8	Ga ₂₀ Co ₅₀ Cu ₃₀	1000 °C/17 h	Co (Cu)
#9	Ga ₇₀ Co ₁₀ Cu ₂₀	1000 °C/17 h	Ga, Ga ₂ Cu
#10	Ga ₂₀ Co ₆₅ Cu ₁₅	1000 °C/17 h	Co (Cu)
#11	Ga ₃₀ Co ₆₀ Cu ₁₀	1000 °C/17 h	GaCo

以下各試料について、析出した相によって分けたうえで、XRD および SEM/EDX 観察の結果を説明する。今節の XRD の結果はすべて 1000 °C のものである。

#9 $\text{Ga}_{70}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{20}$

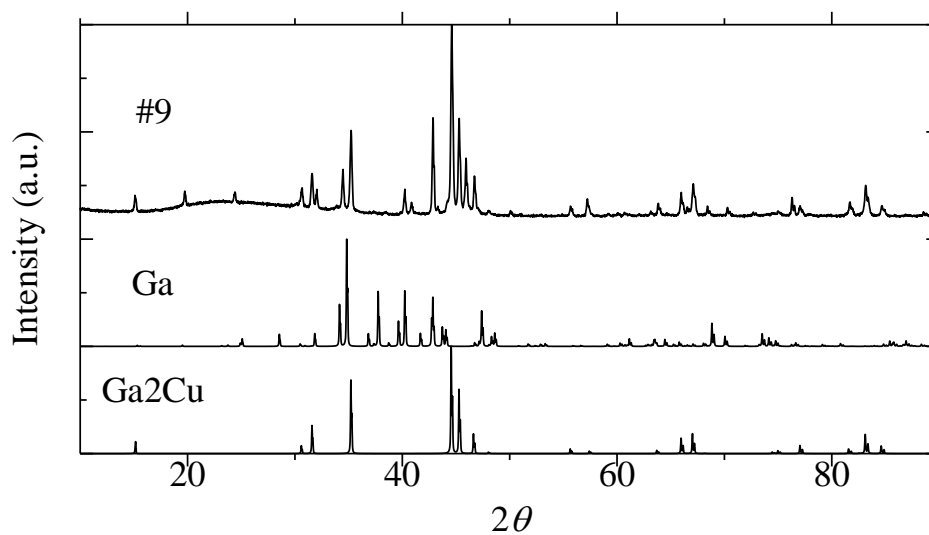


図 3.4. 4: $\text{Ga}_{70}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{20}$ XRD パターン

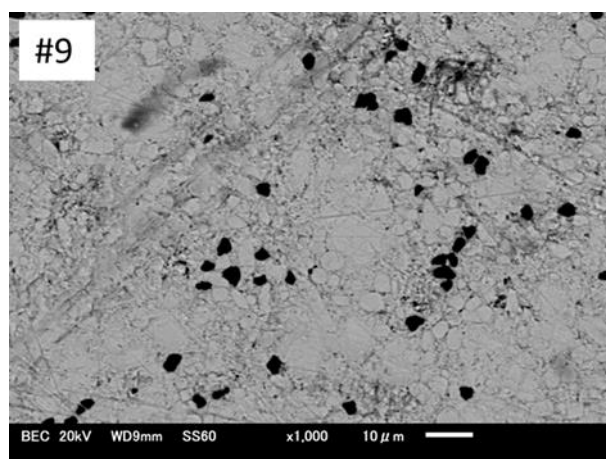


図 3.4. 5: $\text{Ga}_{70}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{20}$ 反射電子像

Ga も Ga_2Cu も 800 °C で溶けているため、反射電子像で相の見分けはつかなかったものの、XRD パターンと EDX の点分析の結果から、この 2 相であるといえる。

#1 $\text{Ga}_{50}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}$

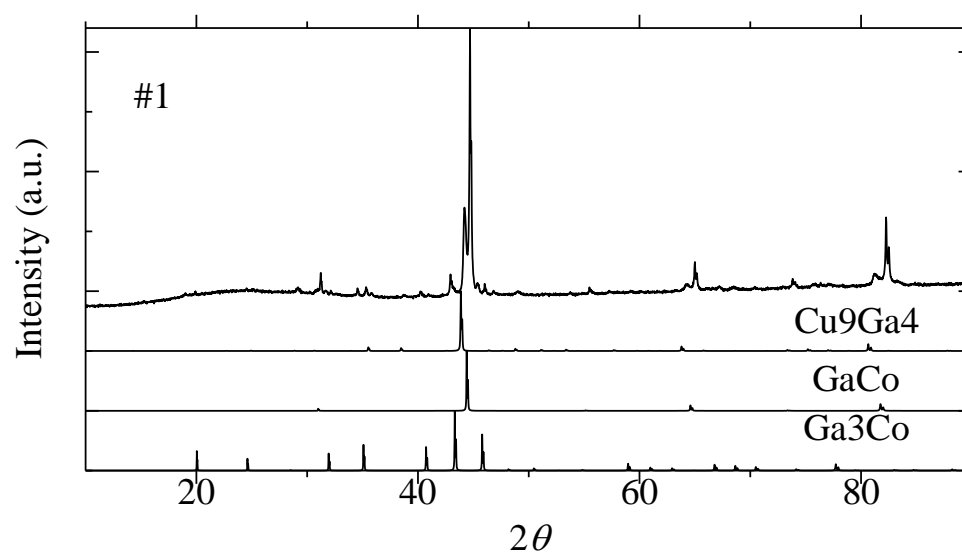


図 3.4. 6: $\text{Ga}_{50}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}$ XRD パターン

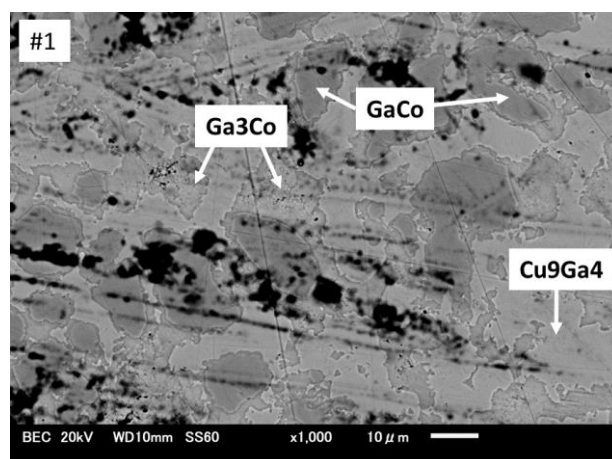


図 3.4. 7: $\text{Ga}_{50}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}$ 反射電子像

#2 $\text{Ga}_{42}\text{Co}_{40}\text{Cu}_{18}$, #3 $\text{Ga}_{43}\text{Co}_{47}\text{Cu}_{10}$, #4 $\text{Ga}_{40}\text{Co}_{50}\text{Cu}_{10}$, #11 $\text{Ga}_{30}\text{Co}_{60}\text{Cu}_{10}$

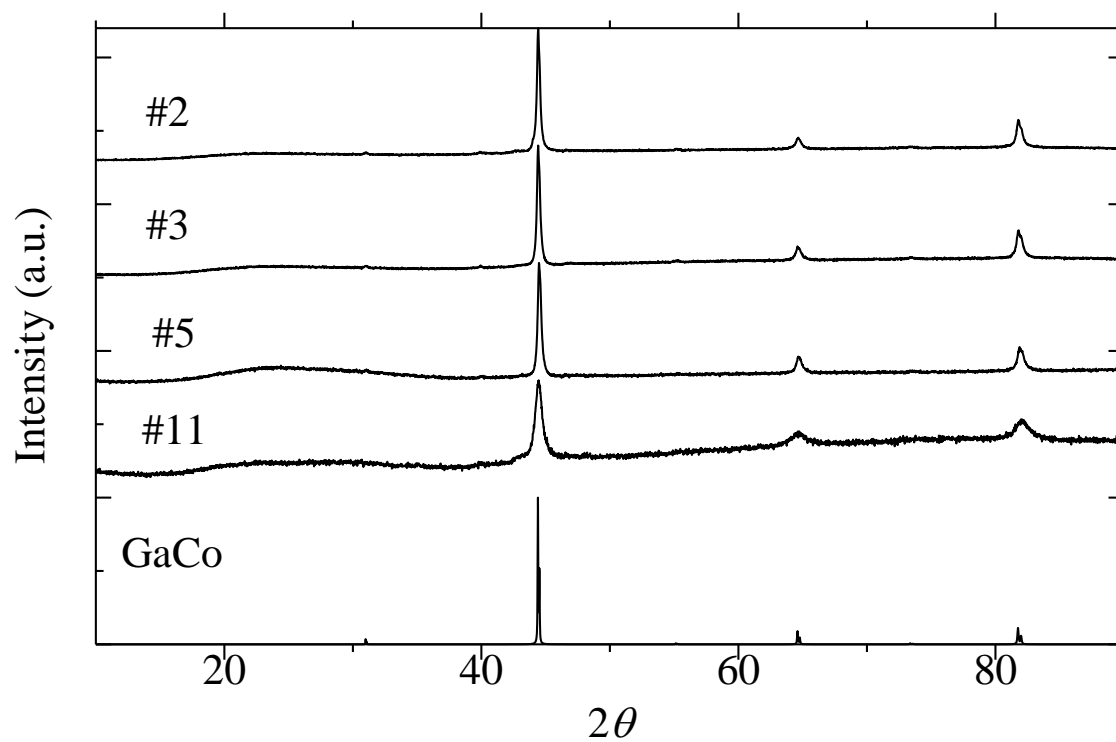


図 3.4. 8: #2, #3, #4, #11 XRD パターン

#5 $\text{Ga}_{40}\text{Co}_{40}\text{Cu}_{20}$, #7 $\text{Ga}_{30}\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}$

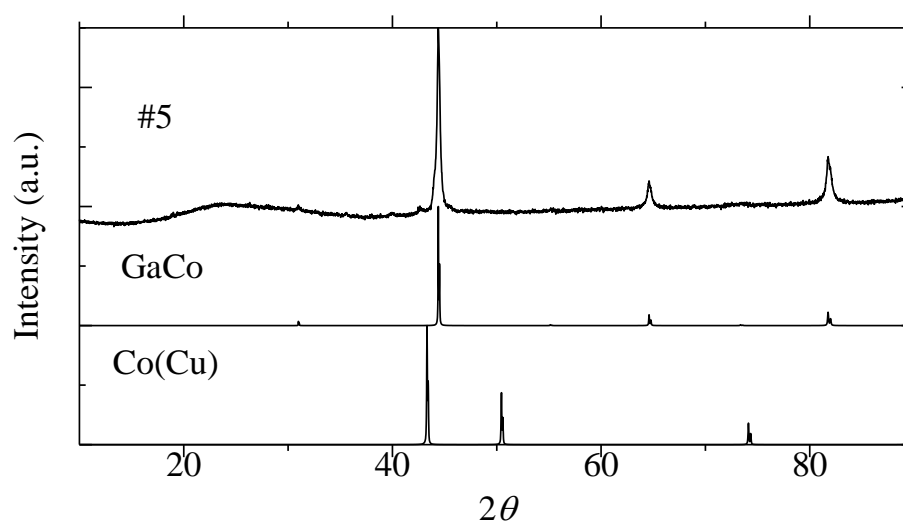


図 3.4. 9: $\text{Ga}_{40}\text{Co}_{40}\text{Cu}_{20}$ XRD パターン

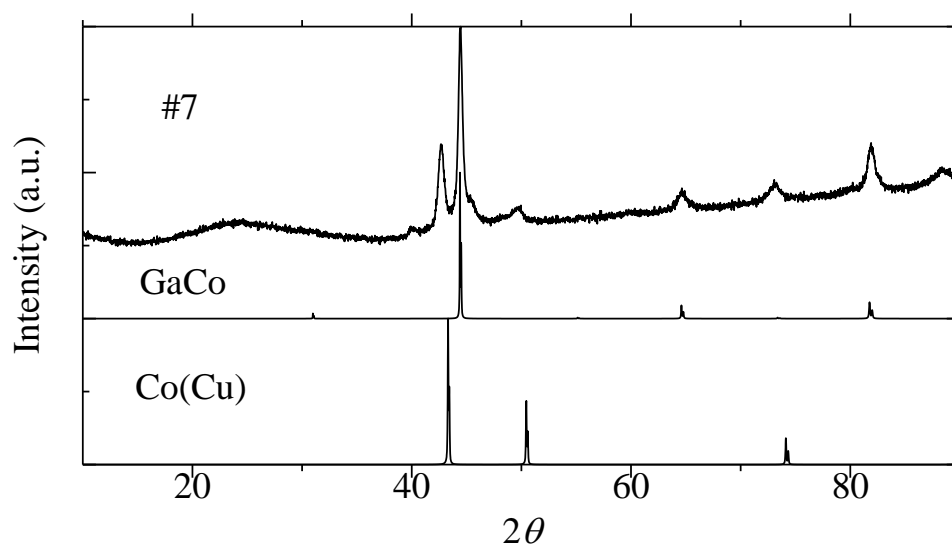


図 3.4. 10: $\text{Ga}_{30}\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}$ XRD パターン

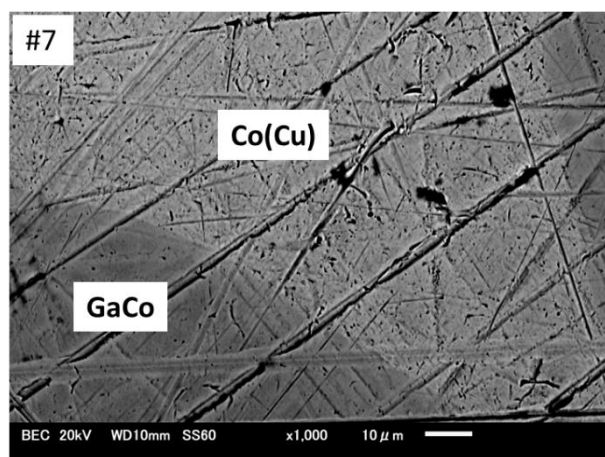


図 3.4. 11: $\text{Ga}_{30}\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}$ 反射電子像

EDX による点分析の結果、2 相に分かれていることが分かった。また、GaCo も Co(Cu) も組成領域が広いことも分かった。

#6 $\text{Ga}_{40}\text{Co}_{30}\text{Cu}_{30}$

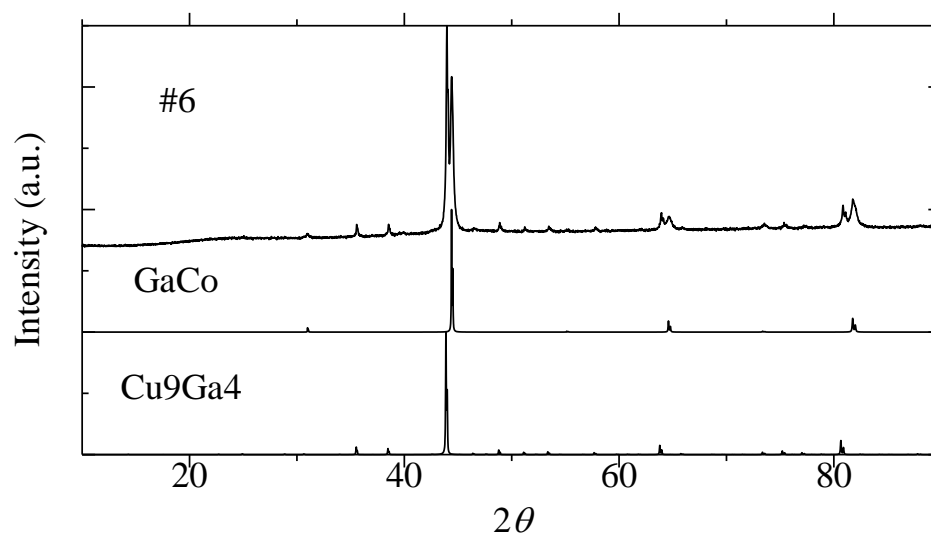


図 3.4. 12: $\text{Ga}_{40}\text{Co}_{30}\text{Cu}_{30}$ XRD パターン

#8 $\text{Ga}_{20}\text{Co}_{50}\text{Cu}_{30}$, #10 $\text{Ga}_{20}\text{Co}_{65}\text{Cu}_{15}$

この2つの試料は砕くことができなかったので塊のまま XRD 測定を行った。#10 の試料は試料ホルダーの Al を検出してしまっている。

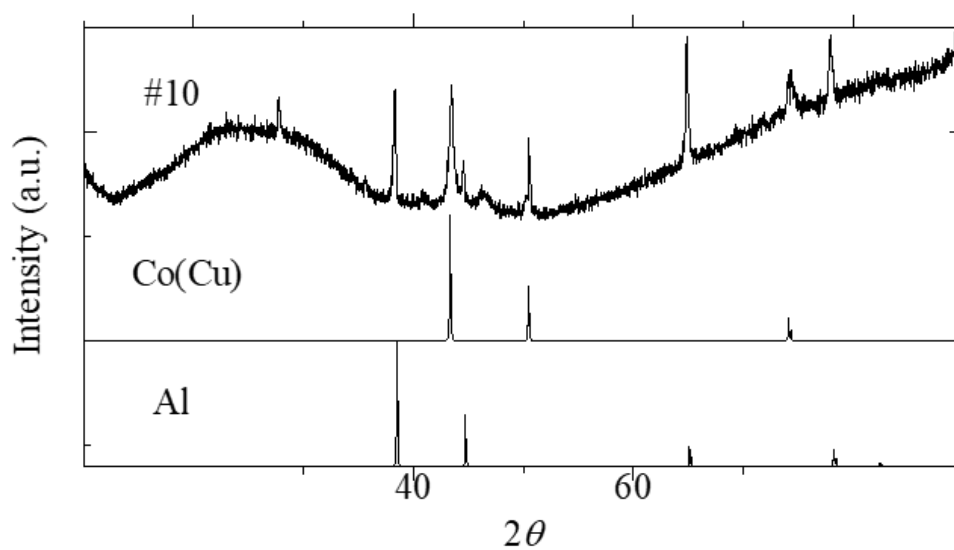


図 3.4. 13: $\text{Ga}_{20}\text{Co}_{65}\text{Cu}_{15}$ XRD パターン

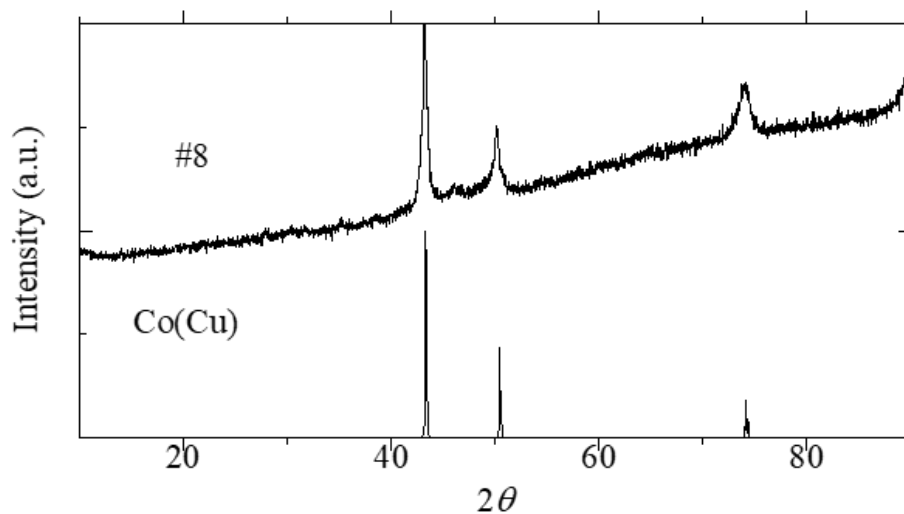


図 3.4. 14: $\text{Ga}_{20}\text{Co}_{50}\text{Cu}_{30}$ XRD パターン

3.4.4 状態図の検討

実験結果から、1000 °Cにおける Ga-Co-Cu 系状態図は図 3.4.15 のようになると考えられる。GaCo と Co(Cu)が広い組成領域を持つことが分かる。先行研究における準結晶相は見られなかった。

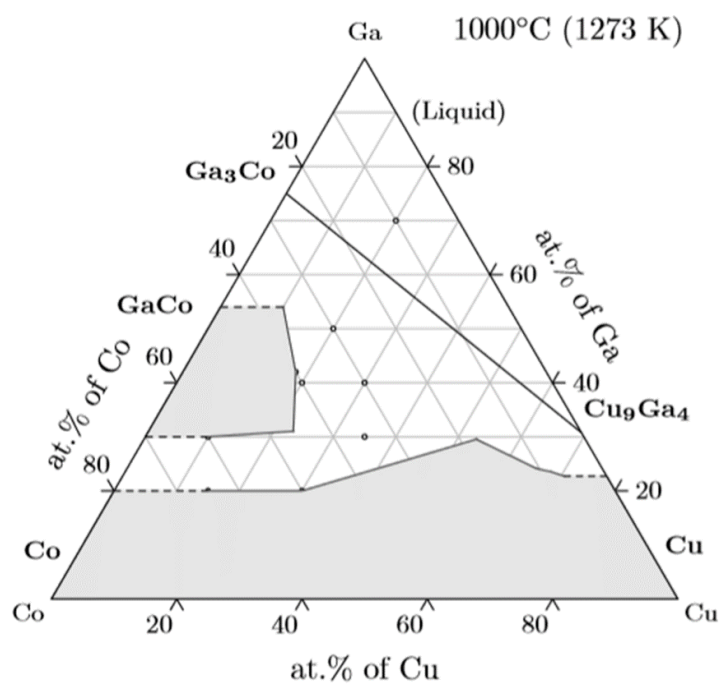


図 3.4. 15: Ga-Co-Cu 系状態図

ここで、これまでに紹介している[13]の先行研究とはまた別の先行研究について紹介し、比較・検討する。下の図 3.4.16 がその先行研究における Ga-Co-Cu 系状態図である[15]。

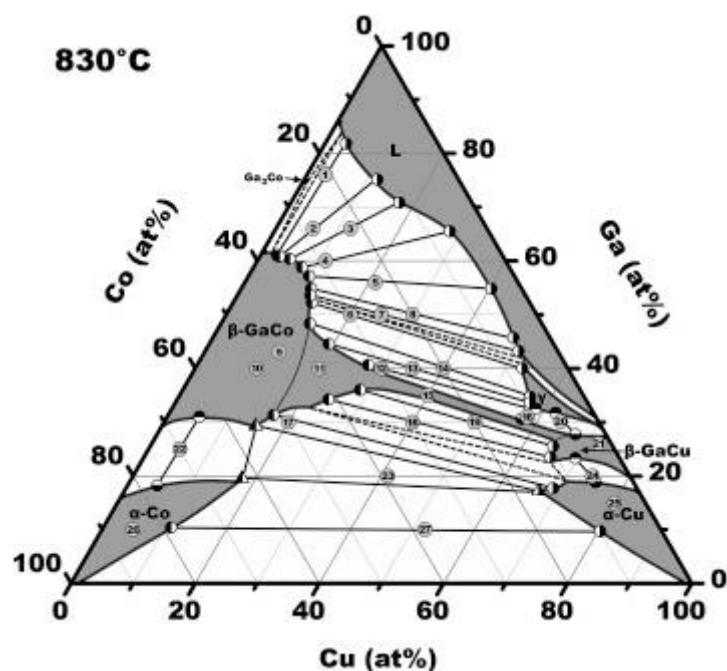


図 3.4. 16: 先行研究における Ga-Co-Cu 系状態図

本研究とは温度の違いがあるが、この論文においても準結晶の探索を目的としていて、準結晶の発見には至らなかったという結論に至っている。図 3.4.15 と図 3.4.16 の状態図の比較では大きな違いはないことが分かる。図 3.4.16 の方が細かく組成領域を決めているものの、存在する化合物とその組成領域はほとんど同じである。従って、この 3 元系に準結晶が存在しないという結論も妥当性があるように思われる。

3.5 Ga-Ni-Hf3 元系

3.5.1 仕込み組成とアーク溶解後の収率

アーク溶解後の収率を以下の表 3.10 に示す。収率はアーク溶解後の母合金の質量をアーク溶解前の Ga, Ni, Hf の仕込み原料の質量の和で割ったものである。#5~#8 は、すでにアーク溶解したものを豊田理研の石政先生より譲り受けたものである。#4 はアーク溶解中に破裂してしまったが、熱処理はほかの試料と同じように行った。

表 3. 10: 仕込み組成とアーク溶解後の収率

試料 No.	仕込み組成	収率. %
#1	Ga ₆₄ Ni ₂₆ Hf ₁₀	91.5
#2	Ga ₅₇ Ni ₃₅ Hf ₈	81.5
#3	Ga ₅₅ Ni ₃₀ Hf ₁₅	87.8
#4	Ga ₄₇ Ni ₄₃ Hf ₁₀	71.9
#5	Ga _{54.9} Ni _{30.8} Hf _{14.3}	—
#6	Ga ₅₆ Ni _{28.1} Hf _{14.3}	—
#7	Ga _{50.2} Ni _{33.9} Hf _{15.9}	—
#8	Ga _{44.67} Ni _{39.44} Hf _{15.89}	—

3.5.2 様々な熱処理温度での試料の作製結果

#5~#8 の試料については、温度による変化を観察するために 800 °C, 900 °C, 1000 °C で熱処理を行った。表 3.11 に熱処理時間の詳細を示した。XRD パターンから、(図 3.5.1, 図 3.5.2, 図 3.5.3, 図 3.5.4) 近似結晶のピークがもっともはっきり出ている 800 °C で熱処理を行うことにした。

表 3. 11: 温度と熱処理時間

温度 °C	熱処理時間
800	48 時間
900	48 時間
1000	24 時間

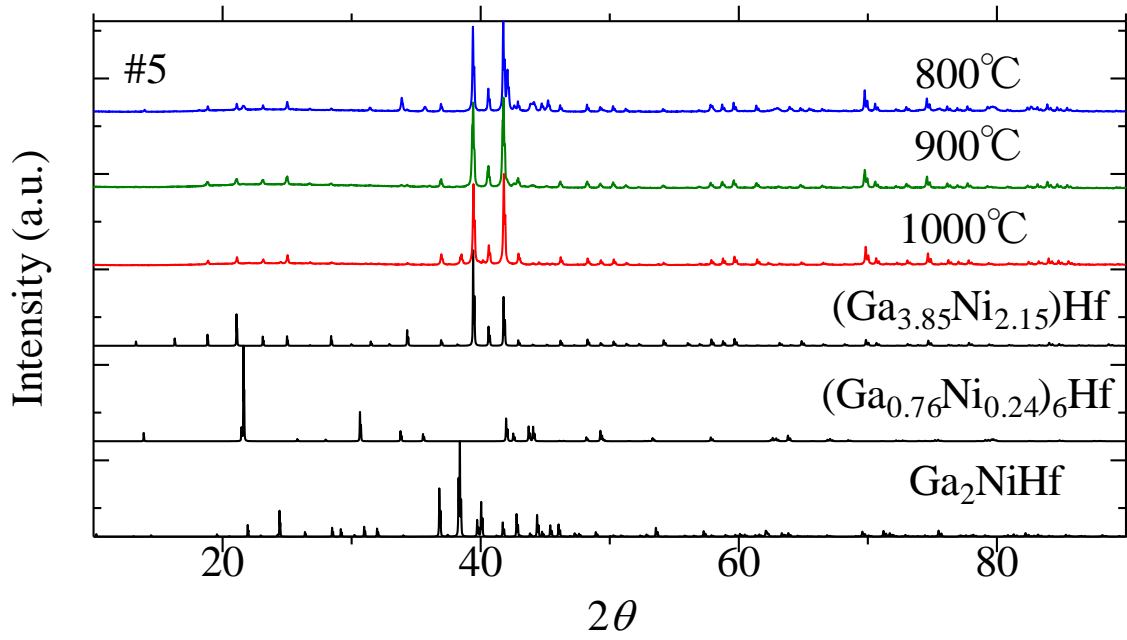


図 3.5. 1: 様々な熱処理温度での $\text{Ga}_{54.9}\text{Ni}_{30.8}\text{Hf}_{14.3}$ XRD パターン

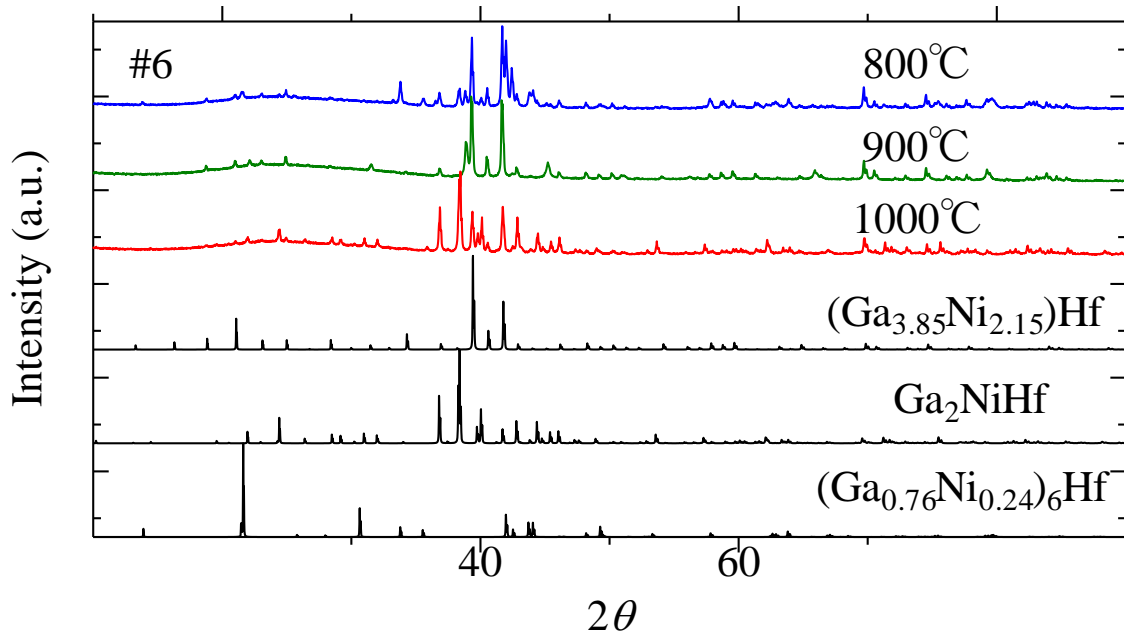


図 3.5. 2: 様々な熱処理温度での $\text{Ga}_{56}\text{Ni}_{28.1}\text{Hf}_{14.3}$ XRD パターン

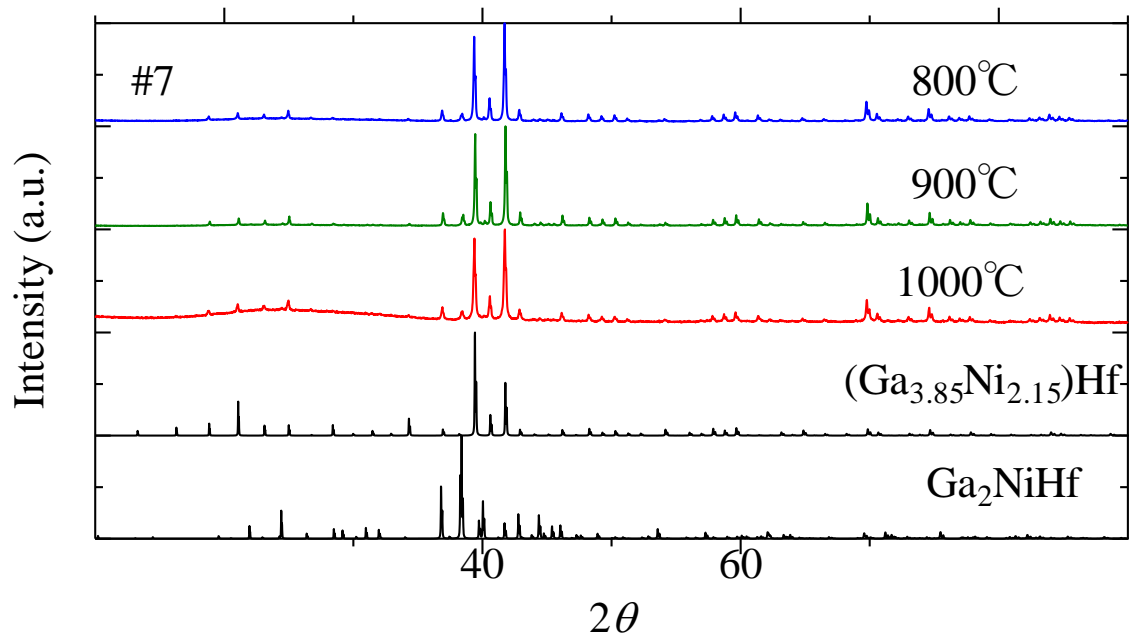


図 3.5. 3: 様々な熱処理温度で $\text{Ga}_{50.2}\text{Ni}_{33.9}\text{Hf}_{15.9}$ XRD パターン

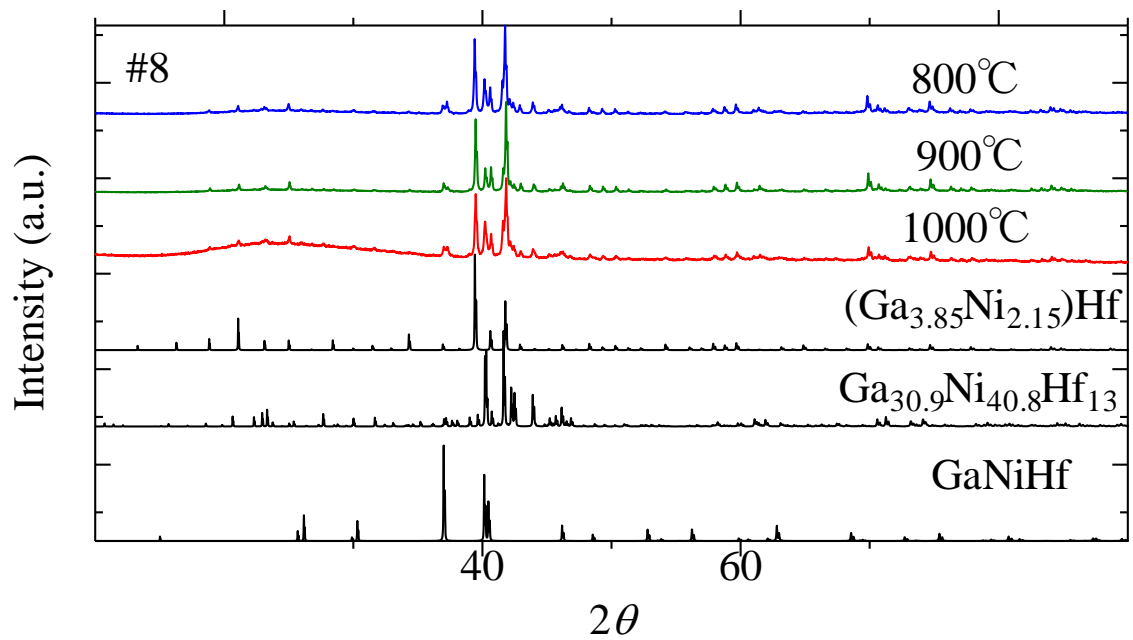


図 3.5. 4: 様々な熱処理温度での $\text{Ga}_{44.67}\text{Ni}_{39.44}\text{Hf}_{15.89}$ XRD パターン

3.5.3 各試料の熱処理後の試料評価

#5~#8 以外の試料はすべて 1000 °C で熱処理した。XRD および SEM/EDX 観察により相同定の結果をまとめたものが表 3.12 である。近似結晶を赤で示している。

表 3.12: 熱処理条件と相同定の結果

試料番号	仕込み組成	熱処理条件	相同定の結果
#1	Ga ₆₄ Ni ₂₆ Hf ₁₀	800 °C/48 h	Ga ₃ Ni ₂ , (Ga _{0.76} Ni _{0.24}) ₆ Hf
#2	Ga ₅₇ Ni ₃₅ Hf ₈	800 °C/48 h	Ga ₅ HfNi, Ga ₃ Ni ₂ , (Ga _{0.76} Ni _{0.24}) ₆ Hf
#3	Ga ₅₅ Ni ₃₀ Hf ₁₅	800 °C/48 h	(Ga _{3.85} Ni _{2.15})Hf, (Ga _{0.76} Ni _{0.24}) ₆ Hf, Ga ₂ NiHf
#4	Ga ₄₇ Ni ₄₃ Hf ₁₀	800 °C/48 h	Ga _{30.9} Ni _{40.8} Hf ₁₃ , Ga ₃ Ni ₂
#5	Ga _{54.9} Ni _{30.8} Hf _{14.3}	800 °C/48 h	(Ga _{3.85} Ni _{2.15})Hf, (Ga _{0.76} Ni _{0.24}) ₆ Hf, Ga ₂ NiHf
		900 °C/48 h	
		1000 °C/24 h	
#6	Ga ₅₆ Ni _{28.1} Hf _{14.3}	800 °C/48 h	(Ga _{3.85} Ni _{2.15})Hf, (Ga _{0.76} Ni _{0.24}) ₆ Hf, Ga ₂ NiHf
		900 °C/48 h	
		1000 °C/24 h	
#7	Ga _{50.2} Ni _{33.9} Hf _{15.9}	800 °C/48 h	(Ga _{3.85} Ni _{2.15})Hf, Ga ₂ NiHf
		900 °C/48 h	
		1000 °C/24 h	
#8	Ga _{44.67} Ni _{39.44} Hf _{15.89}	800 °C/48 h	(Ga _{3.85} Ni _{2.15})Hf, Ga _{30.9} Ni _{40.8} Hf ₁₃ , GaNiHf
		900 °C/48 h	
		1000 °C/24 h	

以下各試料について、析出した相によって分けたうえで、XRD および SEM/EDX 観察の結果を説明する。今節の XRD の結果はすべて 800 °C のものである。

#1 $\text{Ga}_{64}\text{Ni}_{26}\text{Hf}_{10}$

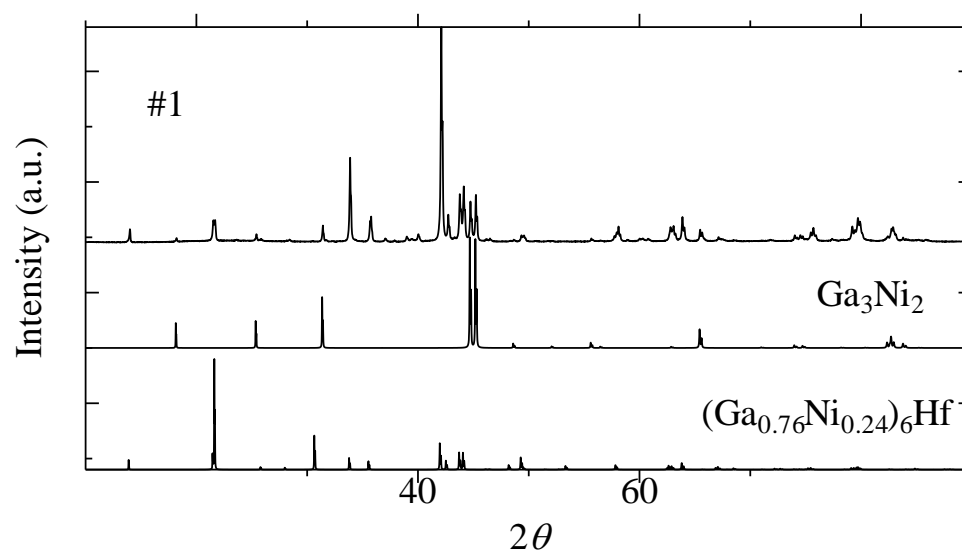


図 3.5. 5: $\text{Ga}_{64}\text{Ni}_{26}\text{Hf}_{10}$ XRD パターン

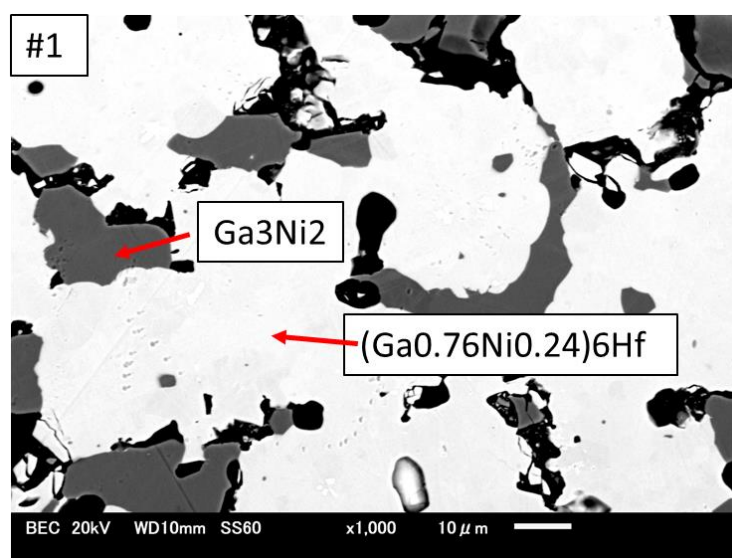


図 3.5. 6: $\text{Ga}_{64}\text{Ni}_{26}\text{Hf}_{10}$ 反射電子像

#2 $\text{Ga}_{57}\text{Ni}_{35}\text{Hf}_8$

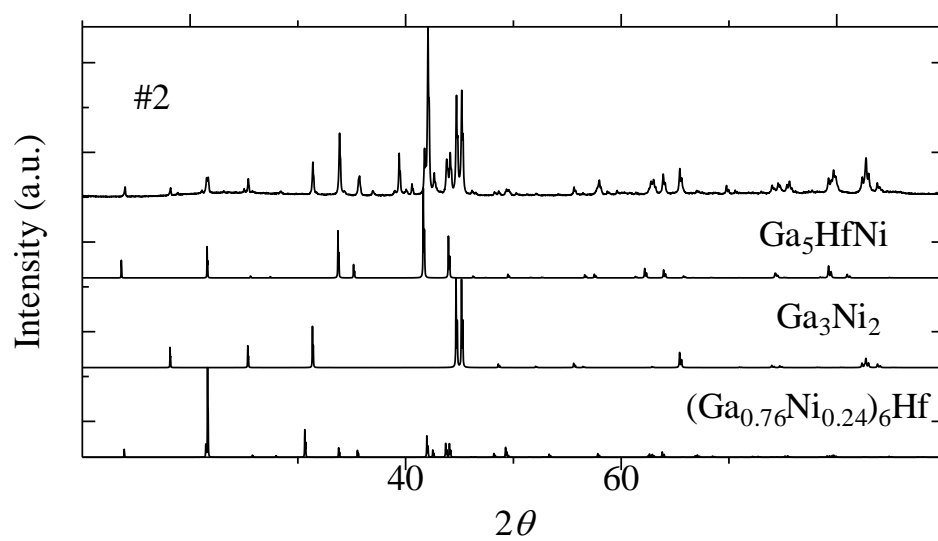


図 3.5. 7: $\text{Ga}_{57}\text{Ni}_{35}\text{Hf}_8$ XRD パターン

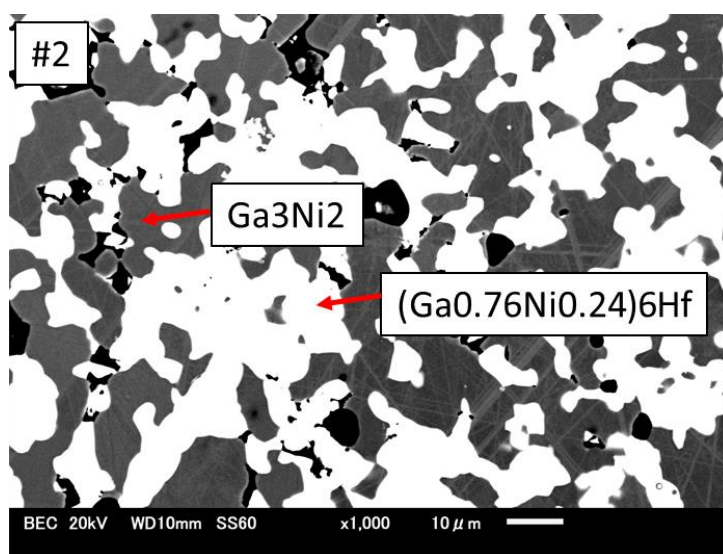


図 3.5. 8: $\text{Ga}_{57}\text{Ni}_{35}\text{Hf}_8$ 反射電子像

#4 $\text{Ga}_{47}\text{Ni}_{43}\text{Hf}_{10}$

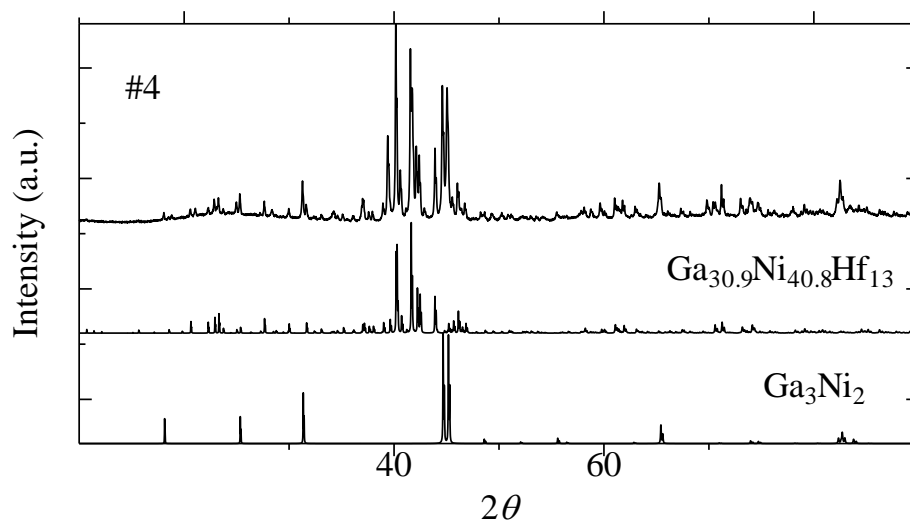


図 3.5. 9: $\text{Ga}_{47}\text{Ni}_{43}\text{Hf}_{10}$ XRD パターン

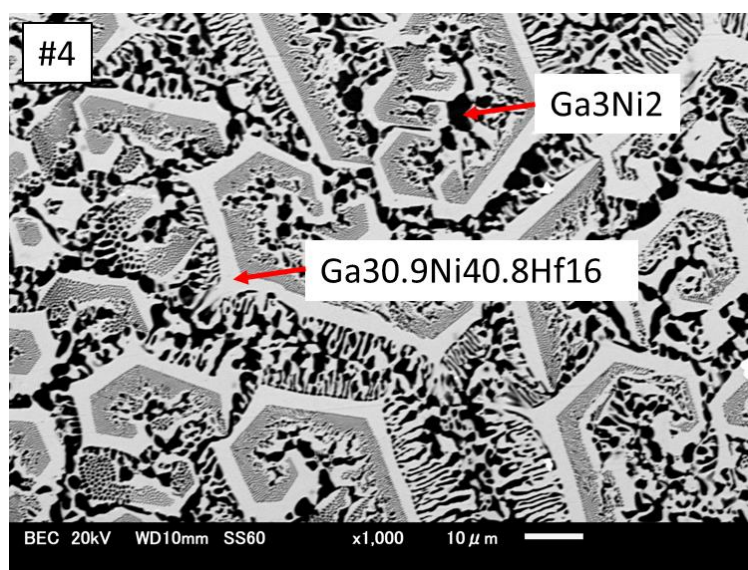


図 3.5. 10: $\text{Ga}_{47}\text{Ni}_{43}\text{Hf}_{10}$ 反射電子像

網目状の部分は $\text{Ga}_{30.9}\text{Ni}_{40.8}\text{Hf}_{13}$ と Ga_3Ni_2 が混ざり合った状態。

#3 $\text{Ga}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Hf}_{15}$, #5 $\text{Ga}_{54.9}\text{Ni}_{30.8}\text{Hf}_{14.3}$, #6 $\text{Ga}_{56}\text{Ni}_{28.1}\text{Hf}_{14.3}$

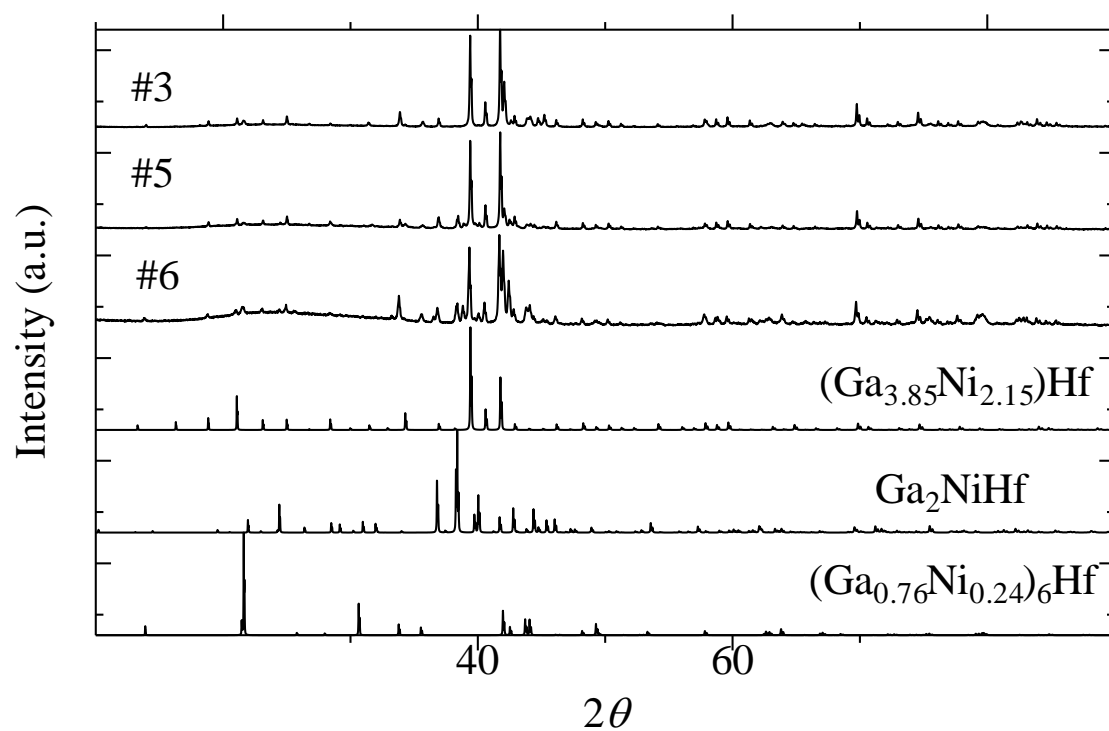


図 3.5. 11: #3, #5, #6 XRD パターン

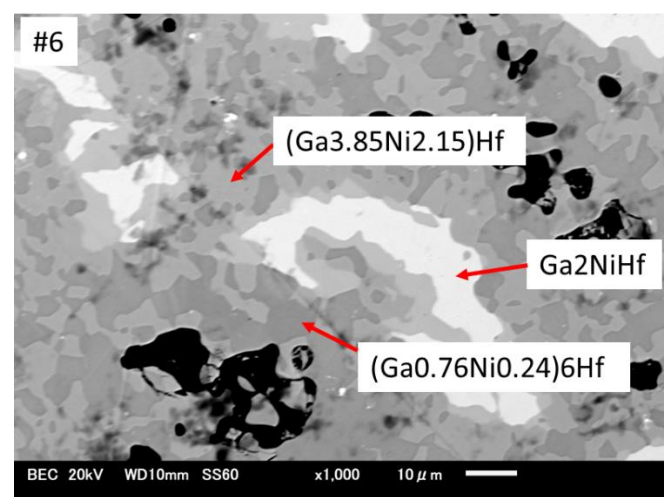
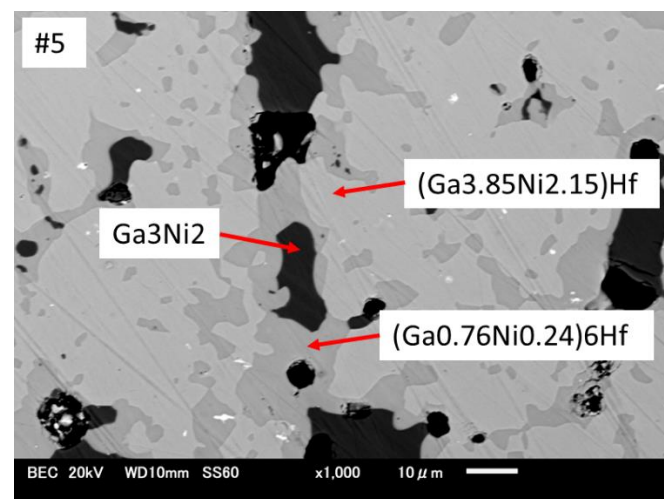
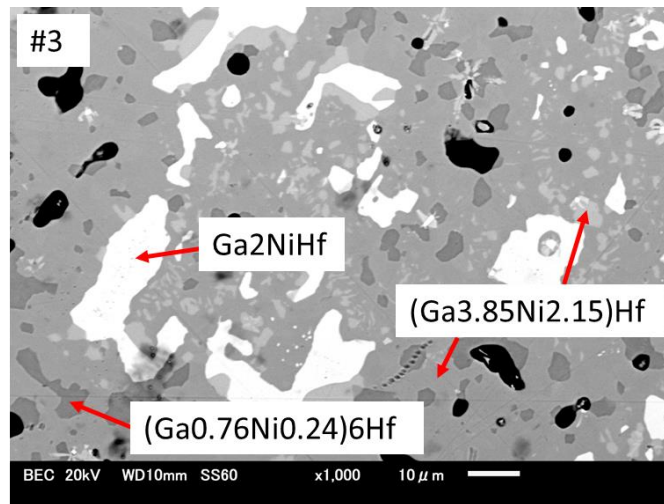


図 3.5. 12: #3, #5, #6 反射電子像

#7 $\text{Ga}_{50.2}\text{Ni}_{33.9}\text{Hf}_{15.9}$

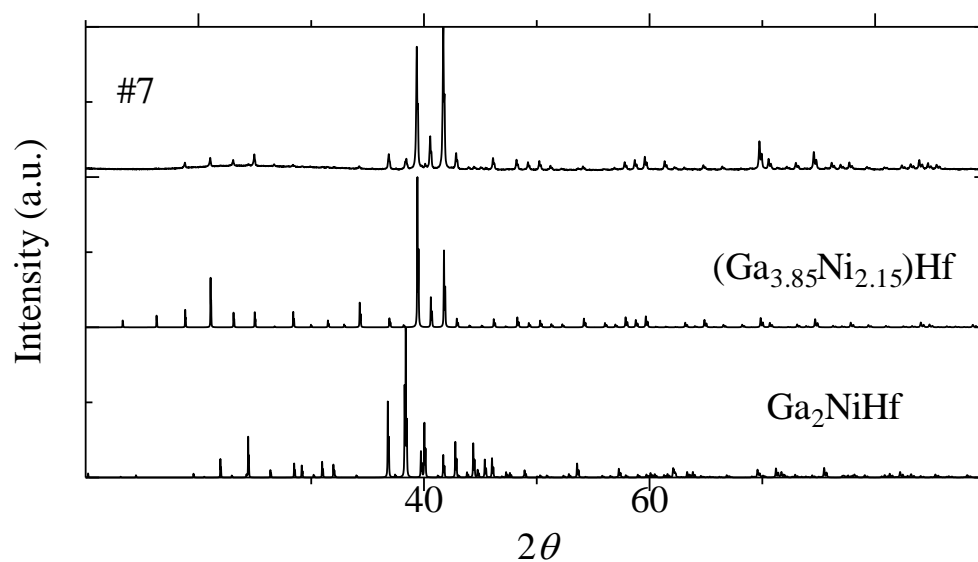


図 3.5. 13: $\text{Ga}_{50.2}\text{Ni}_{33.9}\text{Hf}_{15.9}$ XRD パターン

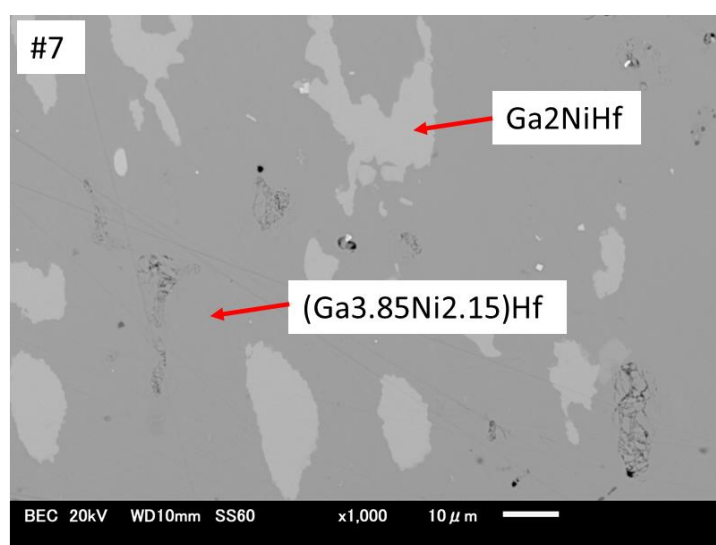


図 3.5. 14: $\text{Ga}_{50.2}\text{Ni}_{33.9}\text{Hf}_{15.9}$ 反射電子像

#8 $\text{Ga}_{44.67}\text{Ni}_{39.44}\text{Hf}_{15.89}$

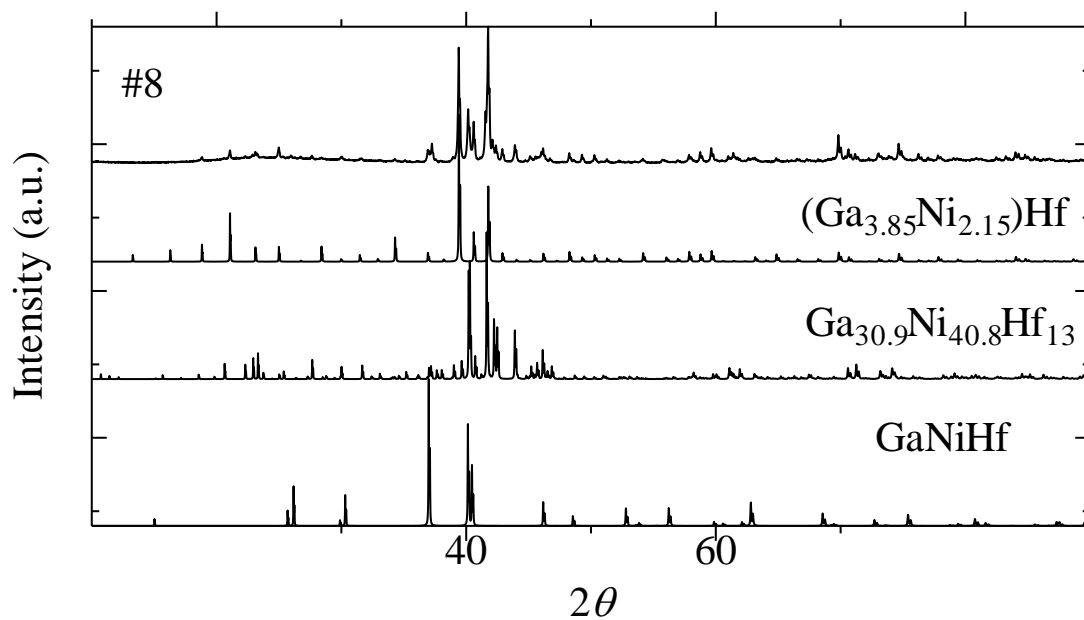


図 3.5. 15: $\text{Ga}_{44.67}\text{Ni}_{39.44}\text{Hf}_{15.89}$ XRD パターン

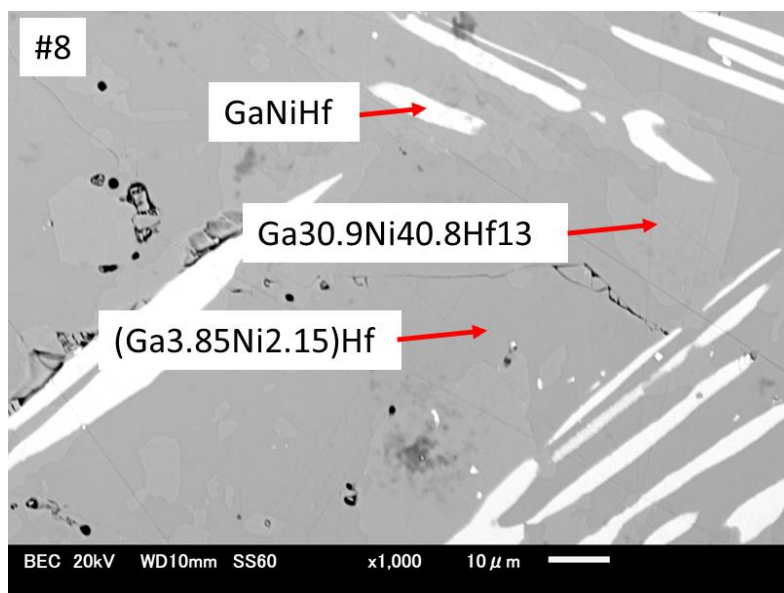


図 3.5. 16: $\text{Ga}_{44.67}\text{Ni}_{39.44}\text{Hf}_{15.89}$ 反射電子像

3.5.4 状態図の検討

実験結果から、800 °Cにおける Ga-Ni-Hf 系状態図の一部は図 3.5.17 のようになると考えられる。既知の近似結晶は作製することができたが、準結晶相は見つからなかった。しかし、状態図を作成することができたので、近似結晶の単相性の高い試料を作製し、リートベルト解析によって構造解析を行うことにした。

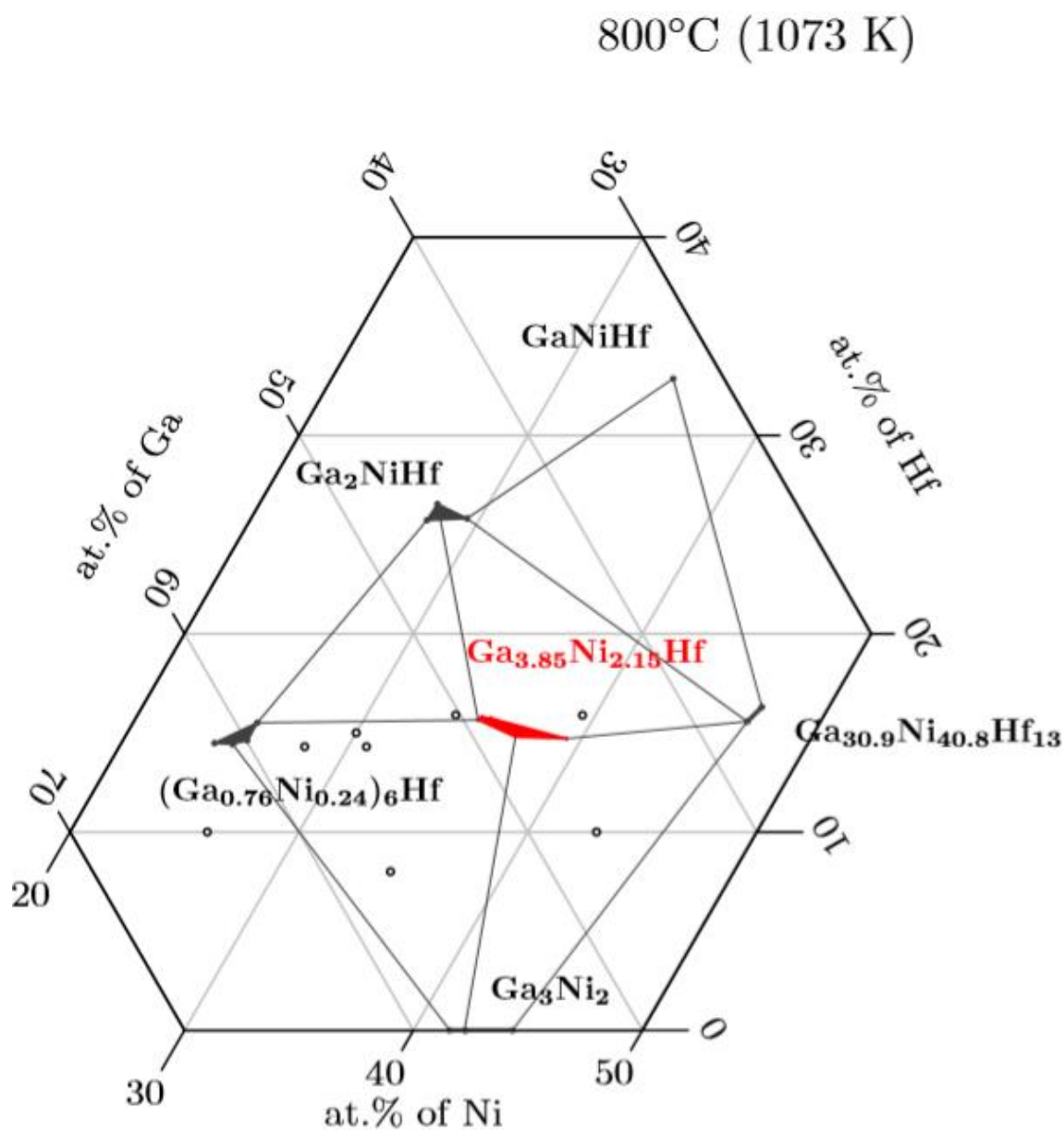


図 3.5. 17: Ga-Ni-Hf 系状態図

3.6 まとめと考察

・ Ga-Cu-Ru, Ga-Pd-Mn, Ga-Co-Cu, Ga-Ni-Hf 系について、各温度における状態図を作成することができた。先行研究と実験の結果をまとめたものが表 3.13 である。今回目的としていた新規準結晶を得ることはできなかった。

表 3.13: 先行研究と実験結果

	先行研究	実験結果
Ga-Cu-Ru 系	—	状態図(800 °C)、新規 3 元相
Ga-Pd-Mn 系	I 相*	状態図(400 °C)
Ga-Co-Cu 系	I 相*, D 相, 近似結晶相	状態図(1000 °C)
Ga-Ni-Hf 系	近似結晶相	状態図(800 °C)、近似結晶相

*準安定

I 相: 正 20 面体準結晶相

D 相: 正 10 角形相

・ Ga-Cu-Co 系において新規 3 元相を見つけることができた。この詳しい説明は第 4 章で行う。

・ Ga-Ni-Hf 系の状態図を得ることができたので、近似結晶の単相性の高い試料を作製し、構造解析をすることにした。この詳しい説明は第 4 章で行う。

・ 今回の実験ではどの系においても安定な準結晶相を見つけることはできなかった。Al 系に見られる他の合金系も見つからなかったことから、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。あるいは、Ga と Al の置換においてヒュームロザリー則が当てはまらない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で固体中の安定な原子配置も異なるということが考えられる。

第 4 章 Ga-Cu-Ru 系の新規 3 元合金の構造・安定性と Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶の構造モデル改良

4.1 Ga-Cu-Ru 系の新規 3 元合金の構造

新規 3 元合金相 (τ 相) は、Ga-Cu-Ru 系の唯一の三元相である。図 4.1 に $\text{Ga}_{49}\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{18}$ の仕込み組成での粉末 XRD パターンを示す (表 3.3 の #13)。XRD および SEM での測定によって 2 元合金相が表れていないことは第 3 章の結果で確認できる。すべての XRD ピークは、 $a = 11.80 \text{ \AA}$, $b = 6.04 \text{ \AA}$, $c = 3.07 \text{ \AA}$ を有する斜方晶格子に帰属することが分かる。 $h + k = 2n + 1$ (n は整数) のピークは体系的に除去されているため、ブラベー格子は C 底心の斜方格子になる。この相が立方晶 GaRu 相の Cu の溶解度限界に非常に近い位置にあることを考慮すると、その格子定数は GaRu の $4 \times 2 \times 1$ セルサイズにほぼ等しいと分かる (図 4.3, $a = 3.010$)。したがって、 τ 相の基本的な結晶構造は、立方晶 GaRu (β 相) の構造と非常に似ていると考えられる。

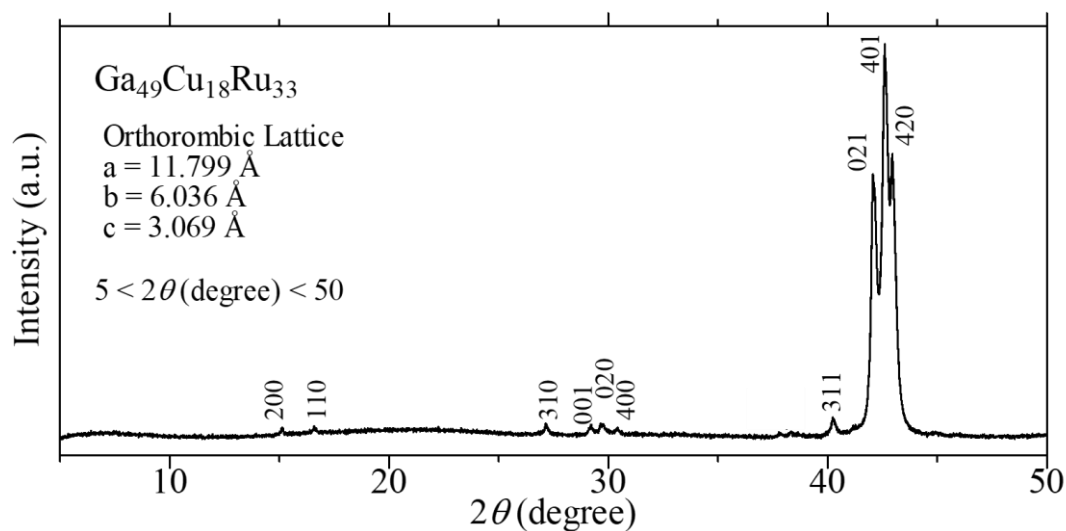


図 4. 1: 仕込み組成 $\text{Ga}_{49}\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{18}$ の XRD パターン

図 4(a)は、 $4a \times 2a \times a$ 斜方晶格子の $[110]$ 軸に沿った τ 相の選択領域電子回折(SAED)パターンを示す[16]。主なブラッグピークに加えて、計算上の $[210]$ 軸に沿った β 相の SAED パターンと同様のピークに加えて (図 4 (b)参照)、 $\bar{h}h0$ で説明される超格子反射がはっきりと観察される。図 4 (a) では三角形で示されている。 $[001]$ に沿った超格子反射はない。この結果は上記の X 線回折データと一致している。すなわち、 τ 相は β 相に対して $4 \times 2 \times 1$ のセルサイズを有する斜方晶系格子であることが明確である。

上記のデータから、 τ 相の構造モデルを構築した (図 4.3)。モデル構造では、Ga 骨格は τ 相と β 相で本質的に同じだが Cu と Ru 原子は τ 相では C 底心対称の関係で秩序化されている。このモデルでは、化学組成は $\text{Ga}_{50}\text{Ru}_{37.5}\text{Cu}_{12.5}$ であり、これは EDX によって測定された $\text{Ga}_{50}\text{Ru}_{37}\text{Cu}_{13}$ の組成とよく一致している。

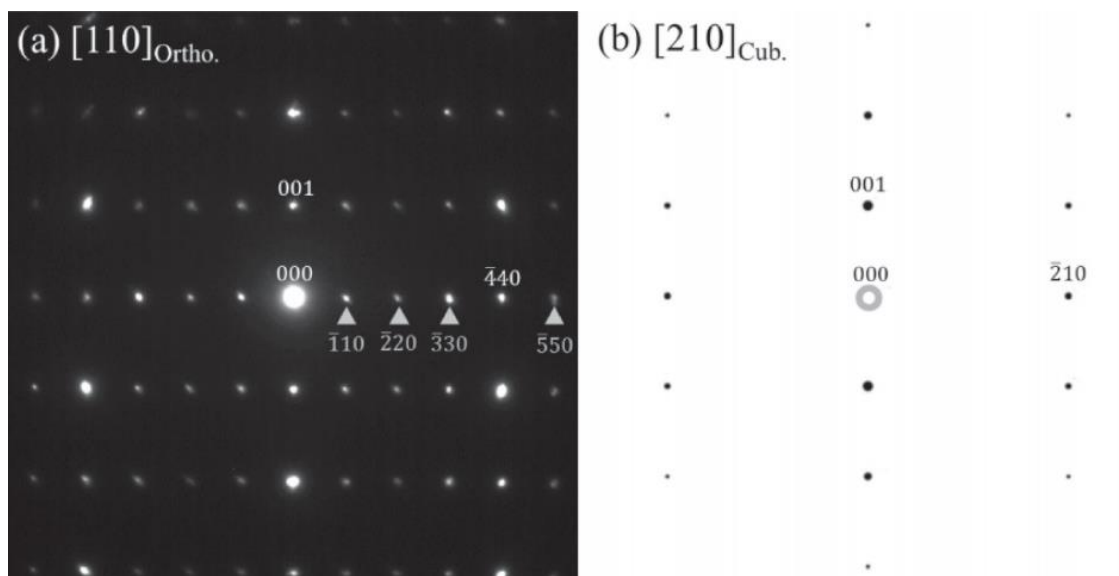


図 4. 2: τ 相(a)と β 相(b)の SAED パターン

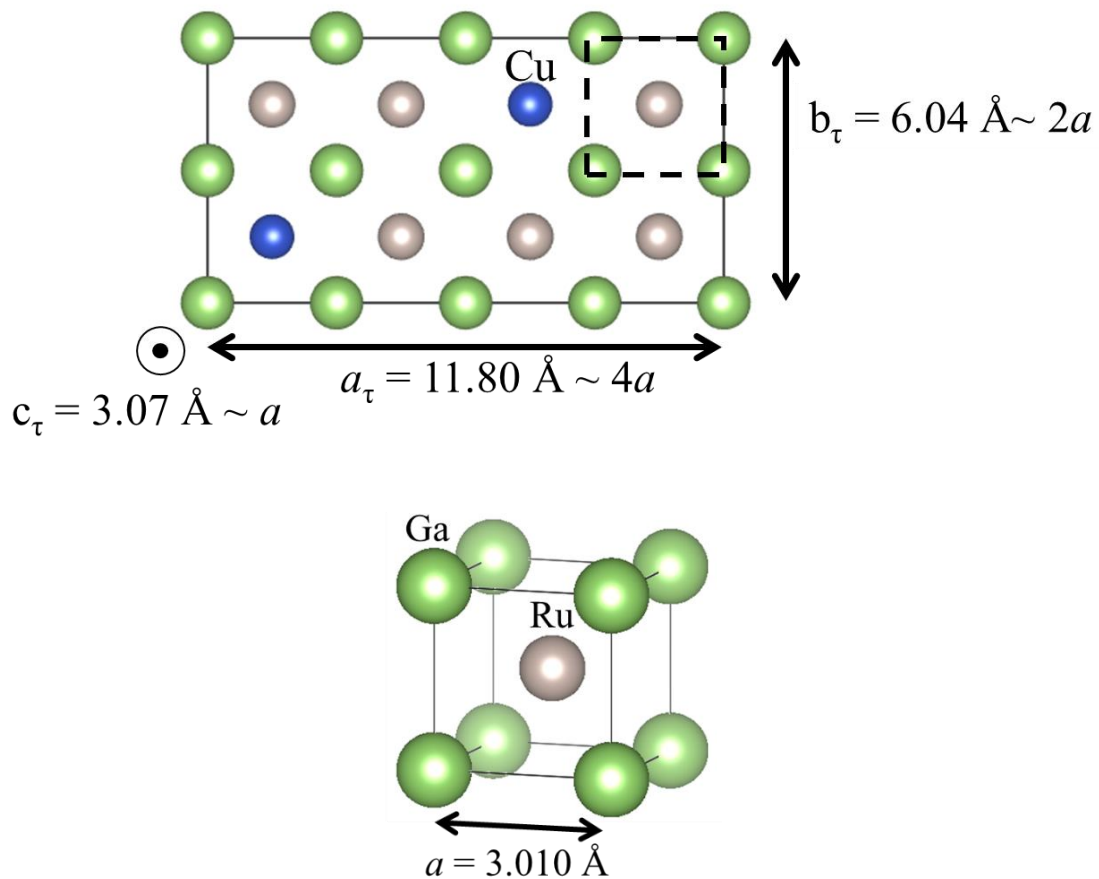


図 4. 3: τ 相の構造と β 相の構造

構造モデルは VESTA によって視覚化した[17]。黄緑の球は Ga、ベージュの球は Ru、青の球は Cu をそれぞれ表している。

4.2 Ga-Cu-Ru 系の新規 3 元合金の安定性

図 4.4 は、様々な温度で 72 時間熱処理した試料 #13 の XRD パターンを示す。1073 K のデータは図 3.2.18 と同じデータで、単相を示しています。試料を 1173 K で熱処理すると、 β 相は他の二元相なしに完全に単一立方晶 β 相に変化する。その後の低温熱処理 (973 K) により、 β 相は可逆的に τ 相に変化する。 β 相の DSC (ここには示されていない) は 1150 K 付近に吸熱ピークを示しており、このことは規則・不規則相転移がこの温度で起こることを裏付けている。

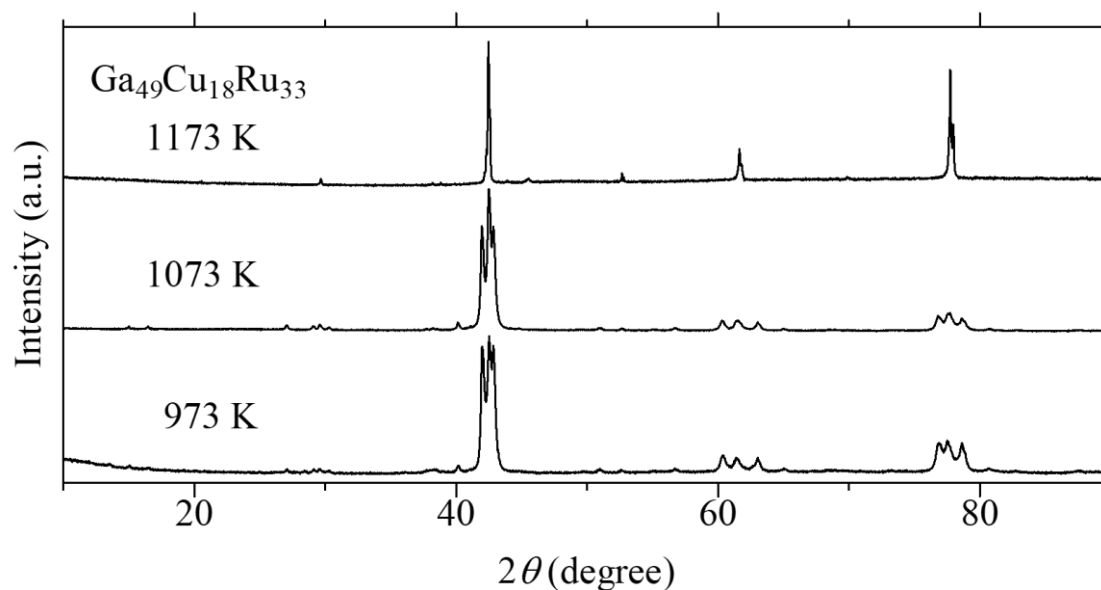


図 4. 4: τ 相の温度依存性

4.3 Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶の構造モデル改良

Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶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。第 1 章にもあるように、現在考えられている Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶の構造モデルは蔡型クラスターが認識される前の研究であるため、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。本研究では、Markiv 等の Ga-Ni-Hf 系 1/1 近似結晶の構造モデル[18]の改良のために So モデルとの比較を試みた[21]。第 3 章にあるように状態図を作成することができたので、改めて近似結晶のほぼ単相を作製した。解析の手段としては粉末 X 線回折パターンに基づく Rietveld 解析によって構造モデルの精密化を行った。解析に用いる粉末回折データの取得には実験室系装置を利用した。本章では Ga-Ni-Hf1/1 近似結晶を Rietveld 法により構造の精密化を行った結果を記述する。

4.3.1 Rietveld 解析の原理

Rietveld 解析の原理を簡単に説明する。本研究では RIETAN-FP [19]を用いた Rietveld 解析によって GaNiHf1/1 立方晶近似結晶の構造モデルの精密化を行った。Rietveld 解析は 1969 年に Rietveld により角度分散中性子回折における全パターンフィッティング手法として考案されたものであるが[20]、現在は X 線回折にも応用されている。Rietveld 解析では扱うパラメーターの数が多いために、はじめに初期結晶構造としてある程度信頼できるモデルを与え、その結晶構造パラメーター及びプロファイルパラメーターを精密化する。

4.3.2 Markiv モデルと So モデルの比較

Markiv モデルの空間群は $I\bar{2}3$ 、So モデルの空間群は $Im\bar{3}$ で、蔡型のクラスターを有する。So モデルというのは、肖先生の AlPdSc1/1 立方晶近似結晶の構造をベースに考えたもので、Al を Ga に、Pd を Ni に、Sc を Hf にそれぞれ置換したモデルのことである。Al と Ga、Pd と Sc は同族であり Sc と Hf は組成がほとんど同じなので、これと同じ構造である可能性は大いにあると考えられる。実際には、Ga と Ni がディスオーダーしている方がフィッティングしたのでこの実験では 1:1 で置換してはいない。Rietveld 解析の結果を図 4.5、図 4.6 に示す。 R_{wp} は信頼度因子であり、この値が 1 に近いほどフィッティングがうまくいったことを表す。パラメーターの精密化の結果、Markiv モデルで信頼度因子 $R_{wp} = 20.603$ 、So モデルで信頼度因子 $R_{wp} = 19.662$ が得られた。現時点では So モデルの方がわずかながら妥当性があるという結果に至った。

表 4.1 と表 4.2 に結晶構造パラメーターを記載した。原子変位パラメーター B は占有率等のパラメーターと相関が強く、またすべてのサイトの B を個別な可変パラメーターとして解析を行うと、負の値や以上に大きな値など物理的に意味のないパラメーターを与えるため、同一元素のサイトで同じ B の値となるようにするなどの条件を課した。占有率も負の値となるようなときは固定したうえで解析をし、物理的に意味のあるパラメーターとして解析した。

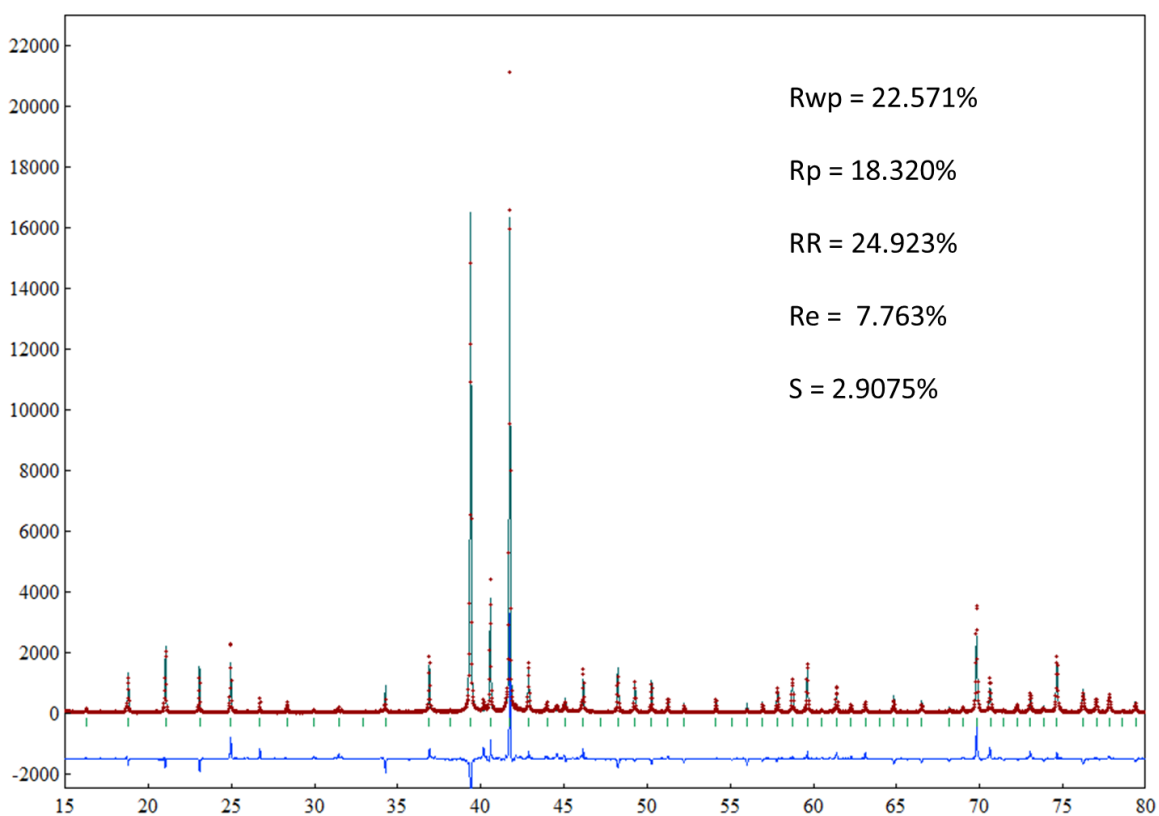


図 4. 5: Markiv モデルによる GaNiHf1/1 近似結晶の Rietveld 解析の結果

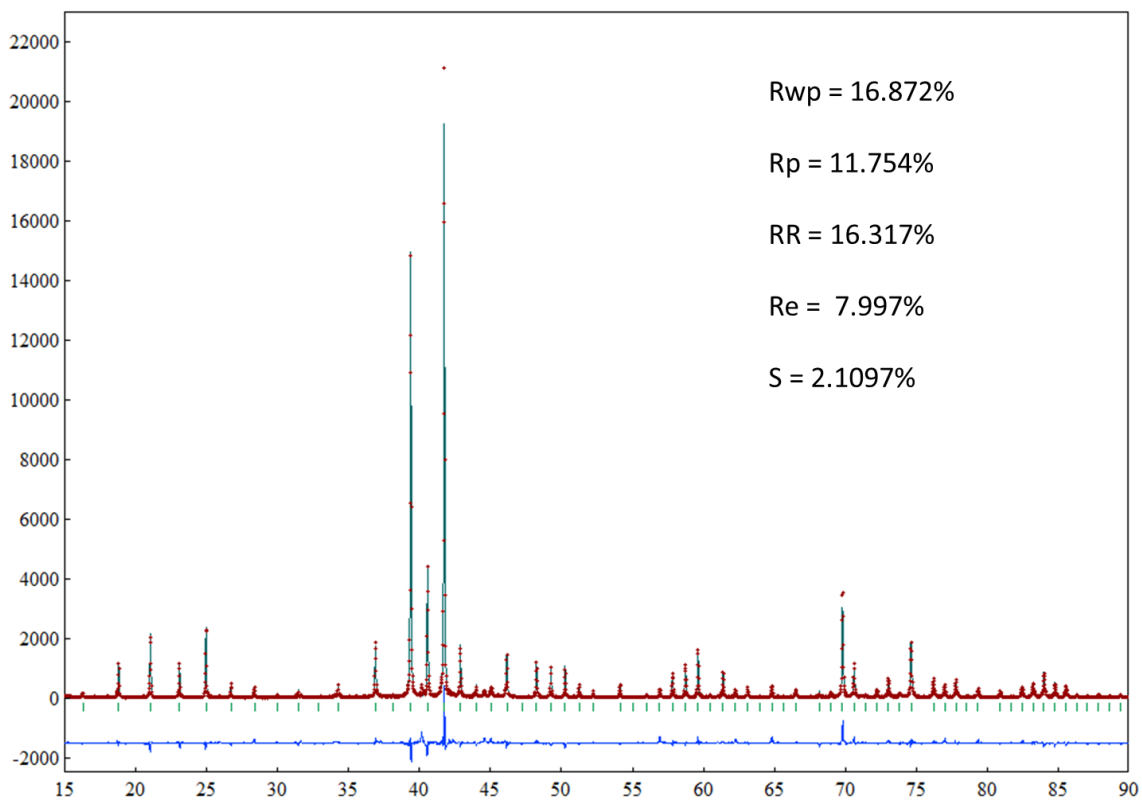


図 4. 6: So モデルによる GaNiHf1/1 近似結晶の Rietveld 解析の結果

表 4. 1: Markiv モデルによるリファイン後の結晶構造パラメーター

空間群 $I23$ 格子定数 13.3253 \AA

密度 $\rho = 10.774247 \text{ cm}^{-3}$ 組成 $\text{Ga}_{57.04}\text{Ni}_{30.46}\text{Hf}_{12.5}$

原子種	占有率	x	y	z	原子変位パラメーター $B_{\text{iso}}(\text{\AA})$
Ga/Ni1	0.472/0.528	0.125165	0.125165	0.125165	0.1
Ga/Ni2	0.649/0.351	0.84086	0.84086	0.84086	0.1
Ga/Ni3	0.603/0.397	0.444309	0.444309	0.444309	0.1
Ga/Ni4	0.379/0.621	0.0	0.598864	0.0	0.179482
Ga/Ni5	0.64/0.36	0.295625	0.5	0.0	0.1
Ga/Ni6	0.968/0.032	0.199719	0.118434	0.336501	0.1
Ga/Ni7	0.744/0.256	0.796172	0.888761	0.661325	0.1
Ga/Ni8	0.64/0.36	0.992308	0.401854	0.357094	0.1
Ga/Ni9	0.618/0.382	1.51065E-3	0.22685	9.55201E-2	0.660465
Hf1/Hf	1.0	0.0	0.186315	0.30369	0.1

表 4. 2: So モデルによるリファイン後の結晶構造パラメーター

空間群 $Im\bar{3}$, 格子定数 13.3253 \AA

密度 $\rho = 10.20468 \text{ cm}^{-3}$ 組成 $\text{Ga}_{55.46}\text{Ni}_{31.2}\text{Hf}_{13.3}$

原子種	占有率	x	y	z	原子変位パラメーター $B_{\text{iso}}(\text{\AA})$
Ga/Ni1	0.64/0.36	0.20152	0.0	0.5	1.0
Ga/Ni2	0.64/0.36	0.0	0.394069	0.355296	0.5
Ga/Ni3	0.64/0.36	0.112352	0.335452	0.202691	0.5
Ga/Ni4	0.64/0.36	0.399785	0.0	0.0	0.5
Ga/Ni5	0.64/0.36	0.0	0.238228	9.23671E-2	3.44313
Ga/Ni6	0.64/0.36	0.170378	0.170378	0.170378	0.5
Ga/Ni7	0.213/0.12	0.0	8.09764E-2	7.36357E-2	0.929133
Hf	1.0	0.0	0.183887	0.30321	0.5

第 5 章 総括

状態図を作成した 4 つの系は、実際の実験の時系列と同じ順に紹介している。どこかで準結晶・近似結晶がみつければ、それを参考にしてまた新たな系で準結晶・近似結晶を見つけることができるのではないかと考えていた。**Ga-Cu-Ru** 系は最初の実験ということで試験的な意味が大きかったものの、**Ga-Pd-Mn** 系は正 20 面体準安定相が報告されており、また **Ga-Co-Cu** 系は正 10 角形安定相が報告されていたので、状態図を作成する中で準結晶・近似結晶が見つかる可能性が高いのではないかと考えていた。実際には準結晶・近似結晶を見つけることができなかったものの、**Ga-Cu-Ru** 系において新規 3 元相を見つけることができたことは大きな意味があったと考えている。準結晶の研究において、新規準結晶の探索というテーマはそれほど多くなされていないので、状態図を作成したことにも意義はあったと考えている。

Ga-Ni-Hf 系については、近似結晶をはじめ既に多くの 3 元相が見つかった系ではあった。この系については、新規準結晶の探索と状態図の検討に加えて、近似結晶の構造モデルの改良を目的とした。予想していたように、より妥当性のある構造には至ったものの、 R_{wp} の値をみてもまだ構造を断定することはできないのが現状である。今後試料の組成・真密度を測定し、解析の精度をあげたいと考えている。あるいは単結晶を作製し単結晶構造解析をすることも検討中である。

謝辞

本研究を行うに当たり、多くの方々からご指導、ご助言いただきました。この場をお借りして、御礼を申し上げます。

指導教官の木村薫教授には、学部頃から大変お世話になりました。学部の際はまだ研究の要領についてほとんどつかめていない状態でしたが、修士の 2 年間を通して成長することができたと感じています。それはミーティングやプロGRESSでの、木村教授のご指導があったからにほかなりません。木村教授は実験手順や資料作成など、簡潔に、適切に私に指導くださいました。また、初めて会った時から親しく接していただいたことにも感謝しております。木村教授の優しさのおかげで楽しく研究生活を過ごすことができました。本当にありがとうございました。

助教の北原さんには、研究室の席が近いこともあり多くの面でお世話になりました。実験については、些細なことでも尋ねていたのととてもお時間をいただいてしまったと申し訳なく思う部分もあります。実験以外の面でも、なんでも困ったときに対応してくださったことに感謝しております。それ故、居室に北原さんがいることに安心感を覚えていました。学部頃からありがとうございました。同じく助教の桂さんにも、プロGRESSでの的確なアドバイスには感心するとともに、自分の発表の時は毎回感謝の気持ちでいっぱいでした。

現在 NIMS で勤めていらっしゃる元木村研 PD の廣戸さんには、研究の方針から、書類などの添削まで、大変お世話になりました。廣戸さんがいらっしゃらなければ研究を進めていくことができなかったと思います。NIMS に勤め始めてからも、お忙しい中、時には基盤棟まで足を運び指導してくださったことに感謝しております。私は頼りなかったと思いますが、いつも熱心にやさしく指導くださりありがとうございました。

秘書の中野さんは、いつも明るく接してくださいました。お話するのがとても楽しかったです。就活のときも、本田君なら絶対面接通るよと励ましてくれたのは嬉しかったですし、その言葉は心の支えになりました。事務手続きも含め、今までありがとうございました。

同期の岩崎君にもとてもお世話になりました。とても研究熱心で研究のことをきくと同期と思えないくらいなんでも答えてくれました。同期ということもあり、とても頼りにしていました。今ままでありがとう。これからもよろしく。たまに研究のこと聞かせてください。

同じく同期の酒井君にも感謝しています。同じ部屋だったこともありよく話しました。研究生活が酒井のおかげで楽しくなったのは間違いありません。会えてよかったです。ありがとう。これからもよろしく。

木村研のみなさまには 3 年間本当にお世話になりました。このように修論を仕上げるに至れてよかったです。ありがとうございました。

最後にここまで永く研究生活を支え自由に研究生活を送らせて頂きながら、温かく見守ってくれた両親に深く感謝します。

参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1977).
- [2] D. Levine and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. 53, 2477 (1977).
- [3] International Union of Crystallography 「Quasicrystal」
<http://reference.iucr.org/dictionary/Quasicrystal>
(2019 年 1 月 7 日 閲覧)
- [4] Chem-Station 「Quasicrystal」
<http://www.chem-station.com/blog/2011/10/2011-2.html>
(2019 年 1 月 7 日 閲覧)
- [5] D. Shechtman and I. Blech, Phys. Rev. Lett 53, 1951 (1984).
- [6] B. Grushko and T. Velikanova, CALPHAD 31, 217 (2007).
- [7] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, and T. J. Sato, Nature 408, 537 (2000).
- [8] H. Takakura, C. P. Gmez, A. Yamamoto, M. D. Boissieu, and A. P. Tsai, Nat. Mater. 6, 58 (2007).
- [9] W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals 35, 295 (1926).
- [10] N. F. Mott and H. Jones, "Properties of metals and alloys", chap. 7, Dover, New York (1956).
- [11] 蔡 安邦ら、日本金属学会会報, 28, 707 (1989).
- [12] Y. yokoyama, JIM 33, 10 (1992).
- [13] S. P. Ge and K. H. Kuo, PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS 75, 245 (1997).
- [14] V.Ya Markiv and N.M. Belyavina, Dopovidi akademiinauk ukrainskoi RSR, seiya B, 12, 30 (1983).
- [15] P. Priputen, M. Drienovsky, P. Noga, M. Kusy, I. Cernickova and J. Janovec, Journal of Alloys and Compounds 785, 1173 (2019)
- [16] T. Hiroto and K. Honda, Materials Transactions 61, 5 (2017).
- [17] K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).
- [18] V.Ya Markiv and N.M. Belyavina, Dopovidi akademiinauk ukrainskoi RSR, seiya B, 12, 30 (1983).
- [19] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130, 15 (2007).
- [20] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).
- [21] Yeong-Gi So and Masahiro Nagao, Journal of Alloys and Compounds 543, 7 (2012).