博士（工 学） 金 子 泰

学 位 論 文 題 名

# Zn-Mg-Sc 及び Cu-Ga-Mg-Sc 正二十面体準結晶の形成と構造に関する研究

## 学位論文内容の要旨

正二十面体準結晶は鋭い回折点を示すにもかかわらず、結晶では許されない回折対称性を示す。これは正二十面体準結晶が持つ準周期性と配向秩序に起因している。原子配列のフーリエ変換が $\delta$ 関数のセットからなり、それら $\delta$ 関数の位置を指数付けするための基本ベクトルが空間次元数よりも多いという性質を準周期性と呼ぶ(Levine 1986)。準周期性を満たす格子は準格子と呼ばれている(Mackay 1981)。正二十面体回折対称性を示す準格子として、2 種類の菱面体単位胞が準周期性と配向秩序を保ちながら空間を充填した 3 次元ペンローズ準格子が考えられている。正二十面体準結晶の構造モデルは、ペンローズ準格子とその内部に原子を装飾したものとして考えられ、6 次元超立方格子と関連付けることにより理解する事ができる（Elser 1985）。6 次元超立方格子の格子定数は準結晶の 6 次元格子定数と呼ばれている。結晶と同様に準結晶においても、特定の原子が特定の原子位置を占める傾向がある。特に、P 型（単純型）準格子を 2 つの F 型準格子に分解して、それらが区別されている構造を規則格子型と呼ぶ。このような準周期構造が実現される条件を調べる事は、準結晶研究における中心課題である。

準結晶の組成近傍に正二十面体対称クラスター（原子クラスター）が周期的に並んだ特別な結晶相が存在することが知られており、それは近似結晶と呼ばれている。準結晶の 6 次元格子定数と近似立方結晶の格子定数は、隣接する 2 つのフィボナッチ数を使って関係付けられる(Jaric 1990)。これまで正二十面体準結晶は、含まれる原子クラスターの違いから Mackay 型と Bergman 型の構造タイプに分類されてきた。原子クラスターと基となる元素には対応関係がある。すなわち、Mackay 型準結晶は Al 基合金系で、Bergman 型準結晶は Zn 基合金系で形成するとされてきた。このように構造タイプと準結晶の形成を支配する因子（構成元素、組成、原子半径比、平均価電子濃度 $e/a$）の間には関連があり、これらの関連性を調べる事は重要である。

本研究では、Mackay 型とも Bergman 型とも異なる正二十面体対称クラスターを含む $Zn_{85}Sc_{15}$ 立方晶（Andrusyak 1989）をもとに、新しい準結晶を探索した。その結果、新しい構造タイプと考えられる正二十面体準結晶を発見する事ができたので、形成条件（組成、温度）、安定性、構造について実験的に調べた。その結果をもとに準結晶の形成を支配する因子に関して他の準結晶系と比較し、準結晶の形成条件に関する新たな知見を得る事を目的とした。

本論文は全 8 章から構成されている。

第 1 章では研究の背景と目的を述べた。

第 2 章では正二十面体準結晶と近似結晶の構造について解説した後、正二十面体準結晶が平衡相として形成する合金系を概観した。次に、射影法により 6 次元超立方結晶から 3 次元準結晶と近似結晶の構造モデルを得る方法について述べた。$Zn_{85}Sc_{15}$ 立方晶と Cd 系準結晶の近似結晶で

ある $Cd_6Yb$ 立方晶に含まれる原子クラスターの関連性について説明した。

第 3 章では実験方法として試料作製及び試料の構造と組成の評価方法ついて説明した。

第 4 章では、Zn-Mg-Sc 正二十面体準結晶の形成と構造の特徴について述べた。$Zn_{85}Sc_{15}$ 立方晶に Mg 元素を添加した Zn-Mg-Sc 合金を作製し、粉末 X 線回折実験、電子線回折実験、EPMA 組成分析を行った結果、焼鈍温度 650～750 ℃、組成領域 $Zn_{100-x-y}Mg_xSc_y$ ($3 \leqq x \leqq 12$, $10 \leqq y \leqq 16$) で P 型正二十面体準結晶が形成する事が分かった。準結晶の粉末 X 線回折ピークは鋭く、この準結晶の構造完全性が高い事が分かった。長時間焼鈍により回折ピークの半値幅が減少した事は、この準結晶が平衡相である事を示していた。また、高分解能電子顕微鏡観察で得られた格子像からも、準周期的構造の形成を確認した。この準結晶の組成は $Zn_{80.5}Mg_{4.2}Sc_{15.3}$ 付近であり、Mg が減少すると $Zn_{85}Sc_{15}$ 型立方晶と共存する事が分かった。準結晶と立方晶の組成は近く、回折パターンの強度分布が類似していた。更に準結晶の 6 次元格子定数と近似立方結晶の格子定数は 2 つの隣接するフィボナッチ数($p$=1, $q$=1)を用いて関係付けられた。以上の結果から $Zn_{85}Sc_{15}$ 立方晶が本研究で発見された Zn-Mg-Sc 準結晶の 1/1 近似結晶である事が分かった。この事は Zn 基である Zn-Mg-Sc 準結晶が Bergman 型とは異なるタイプのクラスターを含む新しい準結晶である事を示している。

第 5 章では Zn-Mg-Sc 単準結晶の形成について述べた。組成が $Zn_{80.5}Mg_{4.2}Sc_{15.3}$ の合金を 835℃で溶解後、焼鈍温度 750℃まで徐冷した試料中に mm サイズの単準結晶が形成した事から、この準結晶がコングルエントメルトかそれに近い状態で Zn-Mg-Sc 合金系の状態図中に存在する事が分かった。

第 6 章では、Zn を Cu と Ga で置換した Cu-Ga-Mg-Sc 正二十面体準結晶の形成について述べた。$Cu_{48}Ga_{34}Mg_3Sc_{15}$ の組成において P 型正二十面体準結晶がほぼ単相で形成する事が分かった。また長時間焼鈍により準結晶の割合が増加し構造完全性も改善したことから、この準結晶も平衡相であると考えられた。更に、$Cu_{53}Ga_{33}Sc_{14}$ 立方晶(Markiv 1985)が Cu-Ga-Mg-Sc 準結晶の 1/1 近似結晶であり、$Zn_{85}Sc_{15}$ 近似結晶と類似構造であることを電子線回折実験、粉末 X 線回折実験の結果から示した。

第 7 章では、Zn-Mg-Sc と類似構造を持つ一連の正二十面体準結晶について、形成を支配している因子について考察した。始めに Zn-Mg-Sc 及び Cu-Ga-Mg-Sc 準結晶が類似構造であることを、回折パターンの強度分布の類似と近似結晶の構造の類似から示した。次に Zn-Mg-Sc、Cu-Ga-Mg-Sc、Cd 基及び Ag-In 基準結晶の近似結晶の構造が類似している事と形成を支配する因子に共通性が見られる事から、これらの準結晶が新しい構造タイプの一群を成している事が分かった。更に、これらの準結晶が sp 金属を基とし、1 個ないし 2 個の d 電子をもつ遷移金属を 15 ％程度含むという共通点を見出した。

本研究では、Mackay 型とも Bergman 型とも異なる原子クラスターを含む $Zn_{85}Sc_{15}$ 及び $Cu_{53}Ga_{33}Sc_{14}$ 近似結晶を出発点として、Mg元素の添加によりZn-Mg-Sc及びCu-Ga-Mg-Sc正二十面体準結晶を発見した。特に、Cu-Ga-Mg-Sc準結晶は初めてのCu基準結晶である。粉末X線回折法、電子線回折法、高分解能電子顕微鏡法、EPMA組成分析法を用いて詳細に調べた結果、これらの準結晶がP型に属し、高い構造完全性を有することが判明した。また、組成と焼鈍温度を組織的に変化させた準結晶形成条件に関する実験結果は、両準結晶が平衡相として形成することを示していた。構造完全性が高く、平衡相として形成するZn-Mg-Sc及びCu-Ga-Mg-Sc準結晶の発見により確立された一群の新しいタイプの準結晶の存在は、準結晶の形成条件と原子構造の解明の手がかりを与えるのみならず、物性研究の分野に新たな舞台を与えるものと考えられる。

# 学位論文審査の要旨

主　査　教　授　石　政　　勉

副　査　教　授　堤　　耀　広

副　査　教　授　山　谷　和　彦

学　位　論　文　題　名

# Zn-Mg-Sc 及び Cu-Ga-Mg-Sc 正二十面体準結晶の形成と構造に関する研究

1984年に発見された準結晶は、結晶ともアモルファスとも異なる固体状態であり、「規則的ではあるが周期的ではない特別の原子配置」を持っている。このような構造特異性は、固有の物理的・化学的性質を導くと期待されたので、新準結晶合金の探索、合成法、形成条件と安定化機構の解明、構造解析・構造評価、機械的及び電気・磁気的性質などの研究が精力的に行われてきた。その過程で、Al基合金やZn基合金の平衡相準結晶が発見され、それらの準結晶試料に基づいて構造の枠組みと原子配置の概略や、フェイゾンの自由度、フェルミエネルギー近傍の擬ギャップ、金属としては異常に大きな電気抵抗などの基礎物性が認識されるに至った。実用化をめざした今後の研究においては、準結晶の持つ構造特異性と構成元素の個性を結びつける事がキーポイントになると考えられる。その意味で、さらなる準結晶合金の探索と形成条件の研究は重要性を増してくると考えられる。本研究は、局所原子配置の観点において準結晶と類似性を持つ結晶（近似結晶）から出発して、微少量のMg金属の添加によって新しい構造タイプに属する準結晶を発見したものである。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、正二十面体準結晶の構造の特徴と形成条件に関する従来の知識を整理した。準結晶構造を高次元周期構造と関連付ける方法（高次元解析法）について述べた後に、正二十面体準結晶と近似結晶の構造関連性を説明した。また、両者に構造単位として含まれている正二十面体対称の原子クラスターについて述べた。次に、正二十面体準結晶が平衡相として形成する合金系を概観し、正二十面体準結晶の形成条件としてのHume-Rothery則について述べた。

第3章では、Zn-Mg-Sc及びCu-Ga-Mg-Sc合金試料の作製方法、熱処理方法、X線・電子線回折及び電子顕微鏡観察による構造評価法について述べた。

第4章では、Zn-Mg-Sc正二十面体準結晶の発見と、合金組成と温度領域の観点から調べた安定性に関する実験結果、回折実験による構造評価の結果について述べた。Zn-Mg-Sc準結晶は、特定の組成・温度領域で安定に存在する平衡相であること、単純型の構造を有すること、高い構造完全性を持つことが明らかとなった。さらに、Zn-Sc近似結晶とのX線回折強度の比較から、この準結晶はMackay型ともBergman型とも異なる原子クラ

スターを持つことを示した。これは、2000年にGuoらが見つけた一連のCd基準結晶と同型であること、すなわち新しい構造タイプに属することを意味している。

第5章ではZn-Mg-Sc単準結晶の合成法、および得られた単準結晶の構造評価の結果について述べた。

第6章では、Cu-Ga-Mg-Sc正二十面体準結晶の発見、合金組成と温度領域の観点から調べた安定性に関する実験結果、X線回折・電子線回折実験による構造評価の結果について述べた。Cu-Ga-Mg-Sc準結晶も平衡相であり、構造的にZn-Mg-Sc準結晶と非常に類似していること、すなわちZn-Mg-Sc準結晶のZnをCuとGaで置換したものとみなすことができる事を示した。この準結晶はCuをベース金属とする初めての合金である。

第7章では、新しい構造タイプに属する一連の準結晶の形成条件を整理した。これらの準結晶は、共通の近似結晶をベースとしていて同種の原子クラスターを構造単位として含むこと、構成元素の観点ではsp金属を基としd電子を1個含む遷移金属を15 at.%含む合金であること、さらに平均荷電子濃度がほぼ一定のHume-Rothery化合物であることなどの共通点を指摘した。

第8章では、結論を述べた。

本研究では、正二十面体対称の原子クラスターを含む結晶相を出発点として準結晶を探索し、Zn-Mg-Sc合金とCu-Ga-Mg-Sc合金において新しい構造タイプに属する準結晶を発見した。次に、これらの準結晶が平衡相であり、高い構造完全性を持っていることを実験的に明らかにした。これらの結果は、準結晶の形成条件に関する新たな知見を与えただけでなく、今後の物性研究にも寄与するものであり、金属結晶学および固体物理学の進展に貢献するものである。よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。