〔トピックスを追う〕

五回対称準結晶

名古屋大学・工学部 齋 藤 弥 八

1. はじめに

融体から急冷された Al-Mn 合金に正二十面体対称の電子回折図形を示す新しい相が, 1984 年秋, Shechtman らによって発見され¹⁾, 結晶学に興味深い問題を提供した. 正二十面体の点対称性(第 1 図)は周期的並進対称性と両立しないにもかか

第 1 図 正二十面体と対称軸.
 $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$.

わらず, 周期的結晶からの回折のように鋭い斑点から成る回折図形を与える(第 2 図). 今までにも, 金や銀などの fcc 金属の多重双晶粒子に 5 回対称の回折図形が観察されているが, Al-Mn 合金の 5 回対称性は多重双晶粒子のようなマクロな双

第 3 図 二次元ペンローズタイル張り.
2 種類の菱形を使って非周期的に平面を埋め尽くすことができる. 影を施した二つの領域は局所的に 5 回対称の構造をもつ. これらと同じ構造をもつ領域が他の場所にもいくつか見いだされる.

第 2 図 Al-Mn 準結晶からの電子回折図形. 入射電子は(a) 2 回対称軸, (b) 3 回対称軸, および(c) 5 回対称軸に平行. 2-FOLD, 3-FOLD および 5-FOLD で示した矢印は, それぞれ 2 回, 3 回および 5 回軸の方向を示す.

晶によるものではなく、原子配列の新しい秩序状態によるものであることが電子顕微鏡の高分解能像や暗視野像の観察などで確認されている。この原子配列の可能な解釈の一つとして、結合手の長距離方位規則と完全な準周期的 (quasi-periodic) 並進対称性をもった準結晶 (quasi-crystal) という新しい構造のカテゴリーが Levine と Steinhardt によって同じ年に提案され、計算から得られた回折図形が Al-Mn の正二十面体相からのものをよく再現していることが示された⁹⁾。

一方では、この発見の10年前に、非周期的にのみ空間を埋める幾何学図形の問題において、2種類の菱形によって局所的に5回対称をもつように二次元平面を埋めることが可能であることを Penrose が示した¹⁰⁾。第3図にペンローズタイル張りの一例を示す。このペンローズタイル張りの三次元空間への拡張を試み、結晶学と結び付けたのは Mackay である¹¹⁾。

このような幾何学上の発展による下地ができていたため、Shechtman らの正二十面体相の発見と相俟って、準結晶という新しい概念が急速に生まれてきた。準結晶は、周期性を前提とする固体論の基礎にも関わる重要な問題として急激な研究ブームを巻き起こした⁹⁾。今のところ既存物質にはない新しい物性は観察されず、原子構造、安定性、製法などに関する基礎研究が主である。本稿では今までに得られている原子構造、微細組織に関する知見を紹介する。

2. Al-Mn 準結晶の特徴

準結晶相はリボン試料 (数mm幅, 20-30 μ m厚) の中にカリフラワーに似た形態をもってデンドライト状に成長している。その準結晶粒の大きさは冷却速度にも依存するが、せいぜい2 μ m程度である。準結晶が生成され易い組成は Mn 濃度が10-20at %の範囲である。この濃度は融体における値であり、この範囲では常にfccのAl相が準結晶粒の周囲に共存している。Mn濃度の増加と共に準結晶相の体積比率も増加するが、20at % Mnを越えると、もう一つの準安定相、T相、が生成され始め、両相が競合するようになる。22.5at % Mnのとき、ほぼ単相の準結晶が得られるという実験結果から、この組成付近に化学量論組成があるとする考えもあるが⁹⁾、準結晶中の Mn 濃度は

融体中のその濃度によって18から23at %まで変化する⁹⁾、一つの粒子の中でさえ濃度の不均一が認められている⁹⁾。融体よりも Mn 濃度が高いことおよび組成に幅があることから、準結晶相はAlを外側へ排除しながら成長していることが推測される。また、準結晶への相変態は一次であることが粒子の成長形態からわかる。電子顕微鏡の明視野像には歪をもつ試料に特徴的なもやもやとしたコントラストが観察される。暗視野像には200-300Å程度の大きさの不規則な斑点コントラストが見られ、その明暗領域は結像に用いる反射によって変化する。平行度の良い電子線から得られた回折図形には、回折斑点が5回対称からずれていること、さらに、各反射が多くの細かい斑点から構成されていることが観察されている⁹⁾。これらの観察結果は、一つの準結晶粒が方位あるいは面間隔が微小にずれた200-300Åオーダーの小さなドメインから構成されていることを示している。高分解能X線回折からも100-300Åのコヒーレント長が得られており⁹⁾、電子回折からの結果と一致している。この歪が準結晶相に固有な性質か否かは未だ不明であるが、SiあるいはRuを数%添加することにより、回折斑点が鋭くなり、準結晶相が一樣なコントラストをもつとともに構造が安定化されるという報告がある¹⁰⁾。Al₆Mnの組成をもつ準結晶相は400°C1時間の焼鈍によって平衡相である斜方晶 Al₆Mnに変態する。この変態の前に構造緩和に起因する発熱反応が180°C付近から観察されている¹¹⁾。また、準結晶は結晶に比べ約1%密度が小さいことから欠陥の多い構造であると言える。

3. 準結晶の原子構造モデル

準結晶からの回折図形をみると、中心から回折斑点までの距離は次々と黄金比、 $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ 、をなしており、非整合 (incommensurate) 構造であることがわかる。電荷密度波や結晶表面上の吸着原子などの非整合相の構造解析には高次元の周期構造の低次元空間への投影という手法が利用されている。今問題としている準結晶の非整合構造は点対称性の幾何学的性質によるものであって、通常非整合構造における部分構造の周期の間の無理比関係によるものではない。しかし、高次元での対称性を問題にするという点では同じである。

三次元非整合構造の対称性は六次元空間群で与えられ、三次元ペンローズタイル張りは六次元の超立方格子の三次元空間への投影として求められると言われている。三次元ペンローズタイル張りは2種類の平行六面体によって組立てられる。これらの六面体は正二十面体の中心から頂点に向う12方向のベクトルから選んだ3本組によって規定され、六つの面は対角線の長さの比が黄金比に等しい合同な菱形になっている。この菱形の鋭角ばかりが集まる頂点をもつ六面体は鋭角菱立体、鈍角ばかりが集まる頂点をもつものは鈍角菱立体と呼ばれ⁹⁾、各頂点の立体角も二面角もすべて $\pi/5$ の整数倍という特徴をもつ。最近、小川により有限個の菱立体から成るタイル張りをを用いて頂点を頂点に変換する膨張・収縮操作が τ^3 の相似比で行えることが見い出された¹²⁾。この変換操作を無限に行えば、2種類の菱立体で空間を埋め尽くすことができる。平賀らは高分解能電子顕微鏡像と小川のタイル張りとを比較し、稜の長さが $4.8 \text{ \AA}$ の菱立体の頂点に重い原子、Mn、を配置した構造が観察像の特徴をよく再現することを見出した¹³⁾。彼らは Mn 原子を菱立体の頂点に置き、Al 原子を菱立体の稜の中央か、あるいは面心（鋭角菱立体には体心にも）に入れた二つのモデルを提案した。しかし、これらのモデルから得られる回折図形と実際の回折図形との一致は、頂点のみに原子を置いた場合よりも悪いと言われている⁹⁾。準結晶の基本骨格はペンローズタイル張りによって一義的に定まるが、それ以外の部分の構造には大きな自由度が残されており、必ずしも稜心あるいは面心に原子が位置するとは限らない。Sachdev らは、頂点以外に菱面の主対角線上の2箇所、鋭角菱立体の体対角線上の2箇所などに50%以下の

確率で原子が存在する構造を提案している¹⁴⁾。

上述の構造モデルは、三次元空間を無限に埋めることのできるペンローズタイル張りを構造の骨格にとり、それに原子を配置するという立場であるが、ペンローズタイル張りをみると、頂点の周囲には正二十面体対称の構造が形造られていることがわかる。そこで、局所的な構造秩序に注目する立場で考察してみる。Elser らは、Si を添加した Al-Mn 準結晶と構造上深い関連をもつ結晶相の $\alpha\text{-Mn}_{12}(\text{Al}, \text{Si})_{37}$ の構造は54原子から成る正二十面体クラスターの周期的規則配列したものと見なせることに着目し、準結晶相も二十面体クラスターが基本構造単位となっているという見解を述べている¹⁵⁾。この他に、遷移金属合金には正二十面体対称をもつクラスターが規則的に配列した構造をもつ Frank-Kasper 相と呼ばれる結晶がある。この Frank-Kasper 型の合金である $\text{Al}_{32}(\text{Zn}, \text{Mg})_{49}$ に準結晶が生成することが確かめられている¹⁶⁾。これらの結果から、正二十面体対称のクラスターが準結晶の生成に重要な係りをもっていることがわかる。

4. 準結晶が生成する合金系および作製法

準結晶の生成が確認されている合金系には、上に述べたもの以外にも Al-Cr, Al-V などの Al と遷移金属の合金、Pd-U-Si, Ti-Ni などが報告されている。それぞれの元素の単体における最近接原子間距離から求めた原子半径を調べてみると、溶質原子 (Mn など) の原子半径が溶媒原子 (Al など) のその大体 0.85-0.95 の範囲に入ることがわかる。このことから原子半径比が準結晶形成に重要な役割を演じていることがわかるが、Hume-Rothery 合金に見るように電子構造の役割も見落

第1表 準結晶の作製方法

方 法	合 金 系	文 献
液体急冷法	Al-Mn, Al-Cr, Al-V など	1, 5) など
	Mg-Al-Zn	16)
非晶質の熱処理	Pd-U-Si	17)
電子線走査による表面融解	Al-Mn	18)
イオンあるいは電子照射と熱処理	Al-Mn	19-21)
イオン注入により得た固溶体からの析出	Al-Mn	22)
過飽和固溶体からの析出	Al-Mn	23)
ガス蒸発法	Al-Mn	24)

とせない¹⁰⁾。液体急冷法以外にも第1表に示したように種々の方法を用いて準結晶が生成され、構造、安定性、成因に関する知見が得られている。筆者らは蒸気相からの凝縮によって得られた微粒子にも準結晶が生成することを見出した。イオン照射やイオン注入を用いた方法は、材料の中に動き易い欠陥がいっぱい詰っているため、適当な温度の熱処理の下で起こる原子配列の秩序化を通じて準結晶が生成することを示している。更に想像を逞しくすれば、原子間相互作用のため局所的に正二十面体クラスターが形成され、隣同志のクラスターは協力現象的に配向秩序をもつと推測される。

5. おわりに

準結晶研究の主な興味は現在のところ原子構造と成因の解明にある。本稿では構造モデルとして最も有力視されているペンローズタイル張りを紹介し、その中の局所構造である正二十面体対称のクラスターの重要性について述べた。正二十面体は局所構造としては最も安定な構造である。これらの充填された準結晶がひとたび生成されると非晶質には戻らない。また、安定相の結晶へ変態するには丈夫な正二十面体構造をこわすことに対応するエネルギー障壁を乗り越えねばならない。非晶質の金属・合金や不活性気体のクラスターには局所的に正二十面体の原子配置が存在することが知られている。準結晶相、非晶質金属中の正二十面体および Frank-Kasper 相の間の構造上の関連は準結晶の構造や成因の解明に示唆を与えるものである。

文 献

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn : Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- 2) D. Levine and P. J. Steinhardt : Phys. Rev. Lett. **53**, 2477 (1984).
- 3) M. Gardner : Sci. Am. **236**, 110 (1977).
- 4) A. L. Mackay : Physica **114A**, 609 (1982).
- 5) 例えば、日本金属学会会報「小特集・準結晶の構造と物性」**25**, 98 (1986).
- 6) K. Kimura, T. Hashimoto, K. Suzuki, K. Nagayama, H. Ino and S. Takeuchi : J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 534 (1986).
- 7) 許, 藤田, 森 : 日本金属学会春期大会一般講演概要集 p.69 (1986).
- 8) M. Tanaka, M. Terauchi, K. Hiraga and M. Hirabayashi : Ultramicroscopy **17**, 279 (1985).
- 9) P. A. Bancel, P. A. Heiney, P. W. Stephens, A. I. Goldman and P. M. Horn : Phys. Rev. Lett. **54**, 2422 (1985).
- 10) P. A. Bancel and P. A. Heiney : preprint.
- 11) H. S. Chen and C. H. Chen : Phys. Rev. B **33**, 668 (1986).
- 12) T. Ogawa : J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3205 (1985).
- 13) K. Hiraga, M. Hirabayashi, A. Inoue and T. Masumoto : J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4077 (1985).
- 14) S. Sachdev and D. R. Nelson : Phys. Rev. B **32**, 4592 (1985).
- 15) V. Elser and C. L. Henley : Phys. Rev. Lett. **55**, 2883 (1985).
- 16) P. Ramachandrarao and G. V. S. Sastry : Pramana-J. Phys. **25**, L225 (1985).
- 17) S. J. Poon, A. J. Drehman and K. R. Lawless : Phys. Rev. Lett. **55**, 2324 (1985).
- 18) R. J. Schaefer, L. A. Bendersky, D. Shechtman, W. J. Boettinger and F. S. Biancaniello : Submitted to Met. Trans.
- 19) K. Urban, N. Moser and H. Kronmüller : Phys. Stat. Sol. (a) **91**, 411 (1985).
- 20) D. A. Lilienfeld, M. Nastasi, H. H. Johnson, D. G. Ast and J. W. Mayer : Phys. Rev. Lett. **55**, 1587 (1985).
- 21) J. A. Knapp and D. M. Follstaedt : Phys. Rev. Lett. **55**, 1591 (1985).
- 22) J. D. Budai and M. J. Aziz : Phys. Rev. B **33**, 2876 (1986).
- 23) 西谷, 川浦, 小林, 新宮 : 日本金属学会春期大会一般講演概要集 p.71 (1986).
- 24) Y. Saito, H. S. Chen and K. Mihama : Appl. Phys. Lett. **48**, 581 (1986).