Al-Mn 準結晶の構造と高分解能電子顕微鏡観察

平 賀 賢 二*

1. はじめに

液体急冷した Al-Mn 合金に見いだされた5回対称を含む正20面体的対称は⁽¹⁾、今世紀初頭に始まった結晶学を基礎とする固体物理に大きな衝撃を与えた。今まで、固体は、無秩序に原子が配列した非晶質とある1つの単位胞が周期的に配列している結晶に分けられていたが、ここに、結晶に存在しえない5回対称を説明すべく“準結晶(quasicrystal)”と呼ばれる新しい概念の導入をもたらした。しかし、それらの概念は、準結晶の格子すなわち準格子(quasilattice)のトポロジカルな性質さらに準格子における原子の配列が明らかにされた時点で確立されるものであり、なににもまして、準結晶の構造の決定がまたれている。いままで、それを説明すべく多くの構造モデルが提出されているが、その中で、現在、最も有力な考えと見られているのがペンローズタイル張りパターンである。我々のグループは、最近、Al-Mn 準結晶の高分解能電子顕微鏡観察と小川により提出された3次元のペンローズタイル張り(本特集号に記載)のモデル⁽²⁾との比較を行ない、準格子に関する重要な結果を得たので⁽³⁾、ここで述べてみたい。なお、準結晶の一般の説明は、本特集号の他の論文および解説⁽⁴⁾を参照してほしい。

2. 3次元のペンローズタイル張りモデル

英国の核物理学者ペンローズによって、数学ゲームの興味から得られた、黄金比に関係した2個のタイルで非周期的に平面をすきまなくうめるタイル張りは、そのパターンのフーリエ変換が5回対称を示すことから、一躍注目されている。また、3次元では、対角線の長さの比が黄金比である菱形を面とする2種類の黄金6面体で空間をすきまなくうめることが出来ると共に、作られたも

ののフーリエ変換が正20面体的対称を持つことから、準結晶の構造を理解する上に重要な考えとされている。例えば、米国のペンシルバニア大学のSteinhardt等のグループは、計算機を使い2種類の黄金6面体で3次的に空間をうめ、それから準結晶の構造を理解しようとしている⁽⁵⁾。しかし、原子配列の提出までには至っていない。最近、2種類の6面体で空間をうめる見事な方法が、小川によって報告された⁽²⁾。我々は、この方法にしたがい約300個のボールと500本のスティックから基本の6面体の π^3 に拡張したおおきな黄金12面体を作った(図1)。ここでは、組み立てるさいに現われる任意性の部分(本特集号の小川の記事を参照)、すなわち30面体および20面体等の内部は省略してある。非周期配列のために一見複雑そうに見えるが、眺める方向により、多くのボール(6面体の頂点)が重なり、ある種の規則性が現われる。

図1 小川モデルに従って作った黄金12面体。

3. 高分解能電子顕微鏡像と小川モデルの比較

我々は、液体急冷した Al-14 原子 %Mn 合金の高分解能観察を行なった。電子回折、透過電子顕微鏡観察の結果は、当特集号の他の論文に記載されると思い省略した。図2に5回軸、2回軸から撮影した高分解能像を示した。電子回折パターンおよび観察像を光学変換した回折パターンが挿入してある。5回軸の高分解能像には、10個の白点によって囲まれた小さなリングが目立ち、

* 東北大学助教授：金属材料研究所
Structure of Al-Mn Quasicrystal Studied by High-Resolution Electron Microscopy : Kenji Hiraga (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ., Sendai)
Keywords : aluminum-manganese quasicrystal, high-resolution electron microscopy
1985年11月6日受理

図2 5回軸(a), 2回軸(b)から撮影した高分解能電子顕微鏡像, それぞれの電子回折パターンおよび像の光学変換パターンが挿入してある.

それらが5回対称の方向にそって $p:q:r=1:\tau:\tau^2$ の間隔で並んでいるのがわかる。明らかに、単位胞はとれず並進対称は存在していない。ある方向から眺めると像の並びが所々でずれ(逆位相境界に似ている)を起こしているのがわかる。このずれが頻繁に現われるところでは、像を光学変換した回折パターン上に5回対称からスポットのずれがおきている。また、数十 nm 領域からの電子回折パターンには、大少のちがいがあがるが5回対称からスポットのずれが常に観測されている。液体急冷 Al-Mn 合金に現われるこの像の変調が真の構造の導きの妨げとなっている。ここに示した観察像は、変調の少ない領域である。

図1のモデルを5回軸から眺めると多くのボール(6面体の頂点)は重なり、規則的なパターンを示す(図3)。アキュート(小川の記事を参照)の中にある2個の30面体と大きな6面体の頂点のところが同じ特徴(大きな円で示した)を示しており、それらが $p:q:r=1:\tau:\tau^2$ の間隔で配列している。この特徴は、円を書いたところが高分解能像の小さいリングに対応させると、観察像と良い一致をみる。図3の円の周りには、5個のボールでできた正五角形が10回対称の関係で囲んでいるのがわかる。すなわち、五角形の中央が観察像のリングを囲む白い点と対応づけられる。以上の対応から、図3のモデル中の30面体の間隔は、観察像から $p=0.67, q=1.13$ および $r=1.86$ nm と見積られた。それから、モデルを構成している基本の6面体の辺の長さは 0.48 nm と決められた(Elser は⁽⁶⁾、電子回折パターンから6面体の辺の長さを 0.46 nm と見積っているが、高分解能像からの測定誤差の範囲で一致しているものと考えられる)。

図2の2回軸から撮影した高分解能像には、主軸の2方向の格子縞に加えて A, B の方向に添って特徴ある格子縞が見られる。A 方向には、約 0.22 nm の間隔で白点が並んだ格子縞があり、一方、B 方向には、 0.40 nm の間隔の荒い白黒のコントラストの縞が白点の上に重な

図3 5回軸から眺めた図1のモデル。 p, q, r は図2(a)のそれらと対応する。

図4 2回軸から眺めた図1のモデル。A, B の方向は図2(b)のそれらと対応する。

って現われている。これらは、回折パターン上の強い反射Aと弱い反射Bによるものでモデルの妥当性を判断する時の重要な鍵と考えられる。これらの特徴は、また、図1のモデルを2回軸から眺めたパターン(図4)とよい一致を示している。図4においてA方向にそったボールの並びは観察像のA方向の白点の並びに、また、モデルのB方向に添ったボールの多いところと少ないところの縞は観察像のB方向の白、黒のコントラストと、モデルの2回軸からみたボール(基本の黄金6面体の頂点)と観察像の白い点の配列により一致が見られる。これらの対応から基本の6面体の辺の長さは 0.48 nm と見積られ、5回軸で見積った値と一致した。

最近、Portier ら⁽⁷⁾は、高分解能電子顕微鏡像と黄金30面体の対応から我々と同じような結果(基本の6面体の辺の長さを 0.46 nm と見積っている)を導いている。

4. Al-Mn 準結晶の原子配列

以上の5回軸および2回軸の観察像と小川モデルとのよい一致は、Al-Mn 準結晶の構造を理解する上に重要な考えを示している。すなわち、この準結晶の準格子は、約 0.48 nm の辺の長さをもつ2種類の黄金6面体で構成した3次元のペンローズタイル張りモデルと考える事ができる。では、この準格子において原子はどのような配列をしているのであろうか? 残念ながら現在の電子顕微鏡は、この決定に十分な分解能をもっていない。この結論は、上の準格子に原子を配置し、そのフーリエ変換と電子回折パターン上の強度分布の比較からなさねばならない。以下に、予備的な結果であるが、原子配列に関する研究経過を示したい。

小川モデルのボールの配列が観察像の特徴とよく対応することから、基本の黄金6面体の頂点に原子が位置していると考えられる。それを前提にし、Al および Mn の原子半径を考慮すると、2種類の6面体にたいして2つの原子配列のモデルが考えられる(図5)。この2つは、頂点の原子以外に、辺の中央あるいは面心に原子が

図5 基本の黄金6面体の原子配列に対する2つのモデル。

図6 面心に原子を配置(図5(b))した黄金12面体(図1)の2回軸の光学変換回折パターン。

入るかで区別される。また、辺の中央に入る場合には、アキュートの内部に2個の原子(1個の場合も考えられる)、面心のモデルはアキュートの体心に原子が位置すると考えられる。まだ予備的な研究であるが、最もよく電子回折パターンの特徴を示すモデルとして、2種類の黄金6面体の頂点にMn原子、面心およびアキュートの体心にAl原子が規則的に位置した6面体(図5(b))が、小川モデルにしたがって3次元空間をうめていく構造が考えられる。このモデルの2回軸の光学変換した回折パターンを図6に示した。電子回折パターンの特徴を再現していると思われる。以前我々が提出していた、辺の中央に入るモデル(図5(a))は、小川モデルの対称性から考えると優れているが、電子回折パターンの対応は悪くなる。同じような結果は最近の石原、新宮の計算でも得られている⁽⁸⁾。彼らの詳細な計算結果によると、頂点にのみ原子をおいたモデルが最もよく電子回折パターンの特徴を再現し、次に頂点と面心に原子を配置したモデル(図5(b))、頂点と辺の中央のモデル(図5(a))は最も一致が悪いという結果を得ている。Al-Mn準結晶の密度

からすると頂点以外にも原子が存在しなければならず、原子配列の最終的な結論はえられていない。

5. おわりに

ここまで、我々の研究結果を主に述べてきたが、最後に、この1年間提出された多くの研究者の理論および実験の論文に目を向けてみたい。

理論的には、Al-Mn準結晶の発見の以前から、すでに、一部の理論家において芽生えていた5回対称および正20面体称性の考え(bond orientational order, ペンローズタイル張り、高次元結晶等)が、この準結晶に対する理論家の敏速な対応をもたらした。それにより、3次元のペンローズタイル張り、incommensurate濃度波、6次元結晶等の立場の違いがあるが、短い期間の間に、ほぼ準結晶の概念に関する理論的解釈の確立をみている。例えば、3次元のペンローズタイル張りモデルは、数学的には、6次元の超立方格子の3次元への投影として理解される。

実験的には、多くの分野に興味ある実験結果が発表されており、筆者の興味でそれらを分類し列記すると、

(1) 高分解能電子顕微鏡観察からAl-Mn準結晶の構造モデルの提出⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

(2) 種々の合金系で正20面体準結晶の発見(Al-Mn⁽¹⁾, Al-Cr⁽¹⁾, Al-Fe⁽¹⁾, Al-Pd⁽¹²⁾, Al-Pt⁽¹²⁾, Al-Ru⁽¹²⁾, Al-V⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, Al-Mn-Si⁽¹⁵⁾, Mg₃₂(Al, Zn)₄₉⁽¹⁶⁾, Mg₃₂(Al, Cu)₄₉⁽¹⁷⁾, Mg₃₂(Al, Zn, Cu)₄₉⁽¹⁸⁾, Ti₂(Ni, V)⁽¹⁹⁾, Pd₆₀U₂₀Si₂₀⁽²⁰⁾, Al-Li-Cu-Mg⁽²¹⁾)。

(3) Siの添加により、Al-Mn合金準結晶のより長周期の規則化⁽¹⁵⁾。

(4) 液体急冷Al-Mn合金の焼鈍あるいはおそい急冷速度で現われる準安定相およびAl₄Mn安定相等の電子回折パターンと準結晶のそれとの類似性⁽²²⁾⁽²³⁾。

(5) 正20面体対称をもつ多面体の周期配列で作られた構造を平衡相にもつ合金系が液体急冷で準結晶になる(Mg₃₂(Al, Zn)₄₉, Mg₃₂(Al, Cu)₄₉, Al-Mn-Si, Al-V等)。

(6) 非晶質と準結晶の相転移

(i) 熱処理により、液体急冷で作られた非晶質の準結晶への相転移⁽²⁰⁾。

(ii) 電子線およびイオンビーム照射による準結晶の非晶質化とさらに焼鈍による非晶質の準結晶化の、準結晶と非晶質の可逆的相転移⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。

最後に、準結晶フィーバーに疑問をもち、結晶の延長として正20面体対称は理解できるとする考えがあることを記しておく⁽²⁶⁾。

文 献

- (1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: Phys. Rev. Lett., **53** (1984), 1951.
- (2) T. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn., **54** (1985), 3205.

- (3) K.Hiraga, M.Hirabayashi, A.Inoue and T. Masumoto : J.Phys.Soc.Jpn., **54**(1985), 4077.
- (4) 平賀賢二 : BOUNDARY, **1**(1985), No.5 p.24; 木村 薫, 竹内 伸 : 固体物理, **20**(1985), 897; 石原慶一 : 金属, **55**(1985), No.11 p.50.
- (5) P.J.Steinhardt : Preprint of Proc.EPRI-MET Workshop on Amorphous Metals and Semiconductors, (1985).
- (6) V.Elser : Phys.Rev., **B32**(1985), 4892.
- (7) R.Portier, D.Shechtman, D.Gratias and J. W. Cahn : J. Microsc. Spectrosc. Electron, **10**(1985), 107.
- (8) 石原慶一, 新宮秀夫 : 私信.
- (9) K.Hiraga, M.Hirabayashi, A.Inoue and K. Masumoto : Sci.Rep.RITU, **32**(1985), 309.
- (10) L.A.Bursill and P.J.Lin : Nature, **316**(1985), 50.
- (11) P.Guyot and M.Audier : Phil.Mag., **B52**(1985), L15.
- (12) P.A.Bancel, P.A.Heiney, P.W.Stephens, A. I. Goldman and P.M.Horn : Phys. Rev. Lett., **54**(1985), 2422.
- (13) A.Inoue, L.Arnberg, B.Lehtinen, M.Oguchi and T.Masumoto : Met. Trans., to be submitted.
- (14) K.V.Rao, J.Fidler and H.S.Chen : Preprint.
- (15) C.H.Chen and H.S.Chen : Preprint.
- (16) P.Ramachandrarao and G.V.S.Sastry : Paramana, **25**(1985), 225.
- (17) G.V.S.Sastry, K.V.Rao, P.Ramachandrarao and T. R. Anantharaman : Scripta Met., in press.
- (18) N.K.Mukhopadhyay, G.N.Subbanna, S.Ranganathan and K. Chattopadhyay : Scripta Met., in press.
- (19) Z.Zhang, H.Q.Ye and K.H.Kuo : Phil. Mag., in press.
- (20) S.J.Poon, A.J.Drehman and K.R.Lawless : Phys.Rev.Lett., **55**(1985), 2324.
- (21) M.D.Ball and D.J.Lloyd : Scripta Met., **19**(1985), 1065.
- (22) L.Bendersky, R.J.Schaefer, F.S.Biancaniello, W.J.Boettinger, M.J.Kaufman and D. Shechtman : Scripta Met., **19**(1985), 909.
- (23) K. Chattopadhyay, S. Lele, S. Ranganathan, G. N. Subbanna and N. Thangaraj : Current Science, **54**(1985), 895.
- (24) K.Urban, N.Moser and H.Kronmüller : Phys. Status Solidi, (a)**91**(1985), 411.
- (25) D.A.Lilienfeld, M.Nastasi, H.H.Johnson, D. G. Ast and J. W. Mayer : Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 1587.
- (26) Pauling : Nature, **317**(1985), 512.

●Fukamichi K, Masumoto T, Oguchi M, Inoue A, Goto T, Sakakibara T and Todo S : Magnetic and Electrical Properties of Icosahedral Quasicrystalline Al-Mn Alloys, J. Phys. F,(1985) in press.

●Fukamichi K, Goto T, Masumoto T, Sakakibara T, Oguchi M and Todo S : Magnetic Moment and Spin Glass Behavior of Al-Mn Quasicrystals, J. Phys. F,(1986) to be submitted.

●Fukamichi K, Oguchi M, Kimura HM and Masumoto T : Electrical Resistivity and Its Temperature Dependence of Al-Base Quasicrystalline and Crystalline Alloys, Sci. Rep. RITU, **33**(1986) in press.

[G]

●Gahler F and Rhymer J:Comment on Structure of Rapidly Quenched Al-Mn, Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2369.

●Guyot P and Audier M : A Quasicrystal Structure Model for Al-Mn, Phil. Mag. B, **52**(1985), L15.

[H]

●Hagan BE : Icosahedral Packaging of Spheres, Nature, **317**(1985), 207.

●Haydock R : Conservation of Network Momentum in Glassy Materials with Short Range Order, J Non-Cryst. Solids, **75**(1985), 121.

●Heiney PA : Quasi-Crystals-Respectable Icosahedral Symmetry, Nature, **315**(1985), 178.

●Henley CL : Crystals and Quasicrystals in the Aluminium-Transition Metal System, J Non-Cryst. Solids, **75**(1985), 91.

●Hillert M and Agren J : A Possible Growth-Mechanism of an Icosahedral Phase, Acta Met., **33**(1985), 1621.

●Hiraga K, Hirabayashi M, Inoue A and Masumoto T : Icosahedral Quasicrystals of a Melt-Quenched Al-Mn Alloy Observed by High-Resolution Electron Microscopy, Sci. Rep. RITU A, **32**(1985), 309.

●Hiraga K, Hirabayashi M, Inoue A and Masumoto T : Structure of Al-Mn Quasicrystal Studied by High-Resolution Electron Microscopy, J. Phys. Soc. Jpn., **54**(1985), 4077.

[I]

●Inoue A, Arnberg L, Lehtinen B, Oguchi M and Masumoto T : Analytical Composition of an Icosahedral Phase in Melt Quenched Al-Mn and Al-V Alloys, Met. Trans,(1985) to be submitted.

[J]

●Jaric MV : Long-Range Icosahedral Orientational Order and Quasicrystals, Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 607.

[K]

●Kalugin PA, Kitaev AYu and Levitov LS : 6-Dimensional Properties of Al0.86-Mn0.14 Alloy, J. de Phys. Lett., **46**(1985), L601.

●Kalugin PA, Kitaev AYu and Levitov LS : Al0.86-Mn0.14 : A Six-Dimensional Crystal, JETP Lett., **41**(1985), 145.

●Kelton KF and Wu TW : Density Measurements, Calorimetry, and Transmission Electron Microscopy of Icosahedral Mn14-Al186, Appl. Phys. Lett., **46**(1985), 1059.

●Kimura K, Hashimoto H, Suzuki K, Nagayama K, Ino H and Takeuchi S : Structure and Stability of Quasicrystalline Al-Mn Alloys, Tec Rep of ISSP,(1985) Ser. A, N1580.

●Kimura K, Hashimoto T, Suzuki K, Nagayama K, Ino H and Takeuchi S : Stoichiometry of Quasicrystalline Al-Mn, J. Phys. Soc. Jpn., **54**(1985), 3217.

●Kimura K, Hashimoto T, Suzuki K, Nagayama K, Ino H and Takeuchi S : Structure and Stability of Quasicrystalline Al-Mn Alloys, J. Phys. Soc. Jpn.,(1985) to be submitted.

●Knapp JK and Follstaedt DM : Formation of Icosahedral Al(Mn) by Directed Energy Processes, Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 1591.

●Knowles KM, Greer AL, Saxton WO and Stobbs WM : High-Resolution Electron-Microscopy of an Al-Mn Alloy Exhibiting Icosahedral Symmetry, Phil. Mag. B, **52**(1985), L31.

●Kramer P and Neri R : Non-Periodic Quasi-Crystals with Icosahedral Symmetry, Z.Kristall., **170**(1985), 170.

●Kramer P : On the Structure Factor for a Quasi-Lattice Associated with the Icosahedral Group, Phys. Lett. A, **111**(1985), 133.