

収差補正走査型透過電子顕微鏡による 2次元準結晶構造研究の新展開

平賀賢二*

1. はじめに

新しいあるいは性能が大幅に向上した実験手法が、従来の実験から提案されてきた考えやモデルを根底から覆す場合が多い。最近の収差補正透過電子顕微鏡の出現は、2次元準結晶(decagonal quasicrystals)の構造研究に対して、それに当てはまるような、従来の基本概念を考え直すべき新しい展開をもたらしている。図1に正10角形の辺共有のつながりどまりと入り込んだつながりによってできる菱形(a)および5角形準周期格子(b)を示しているが、それらの準周期格子は、ボンドの長さが一定で、ボンドの方向が10回回転対称(今後、“回転”を省略する)の方向を向いている規則(bond-orientational order: BOO)をとっており、その正10角形内にある原子配列を置いてフーリエ変換すれば、10回対称の回折パターンが得られる。そのため、正10角形の外形をとる原子クラスター(その構造の多くは5回対称をとる)の限られたつながりで2次元準結晶の構造を理解しようとする cluster-based model(クラスターモデルと呼ぶ)が発展してきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。事実、従来の電子顕微鏡で2次元準結晶の周期軸から高分解能観察をすると、2 nm あるいは 3.2(2 τ (τ : 黄金

比)) nm 直径の正10角形クラスターの存在を示すような像が観察され、そのクラスターの中心を結んでできる種々の菱形あるいは5角形準周期格子が報告されてきた。そして、クラスターの配列を示す準周期格子とクラスター内の原子配列の決定によって、準結晶の構造が解けたとしてきた。そのクラスターモデルは、広く受け入れられ、X線回折法で準結晶の構造を解析する時の基本モデルとして、あるいは、準結晶の物性を理解する構造モデルとして使用されてきた。周期軸に沿って投影された原子配列を分離した点の配列として写し出す事ができなかった従来の電子顕微鏡観察では、それ以上の情報が得られなかったのが事実であるが、最近の収差補正電子顕微鏡によって原子配列の直接観察が可能となってきた現在でも、このクラスターモデルを基本として解析がなされている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

我々は、最近、収差補正電子顕微鏡を用いた STEM(scanning transmission electron microscopy)観察による Al-TM(transition-metal)2次元準結晶およびその近似結晶の再研究によって、周期軸に沿って投影された原子の配列を分離した輝点あるいは暗点の配列として写し出すことができることを見出し、STEM像から直接的に原子配列を導きだすことを行ってきた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁵⁾。その結果、TM原子のBOO準周期配列が基本となり、そのTM原子の準周期格子を投影した構造の中に、2 nm あるいは 3.2 nm のボンド長の準周期格子が現れる事を見出した。すなわち、従来見出されてきた2 nm あるいは 3.2 nm のボンド長の準周期格子の中に、より小さなボンド長のTM原子の準周期格子が基本にあることを見出した。これは、大きな原子クラスターの準周期配列によって構造を記述するクラスターモデルに対して、TM原子の準周期配列が基本構造である点で、根本的な概念が異なるものである。ここでは、収差補正STEM観察による Al-

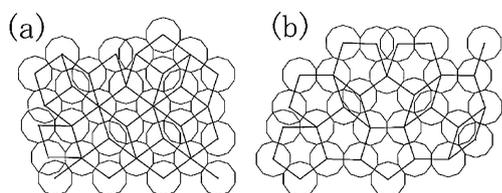


図1 正10角形の辺共有と入り込んだ結合によるBOO菱形(a)および5角形準周期格子(b)。

* 東北大学名誉教授

New Structural Models of Al-TM (transition-metals) Decagonal Quasicrystals by Cs-corrected Scanning Transmission Microscopy; Kenji Hiraga (Emeritus Professor, Tohoku University)

Keywords: quasicrystal, decagonal quasicrystal, structure, aluminum-transition-metal alloys, scanning transmission electron microscopy, Cs-corrected electron microscopy, haadf-stem

2016年2月9日受理[doi:10.2320/materia.55.361]

TM 2次元準結晶の再研究から明らかになった新しい構造モデルについて述べてみたい。

また、本論では、収差補正電子顕微鏡に装備された energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) による原子レベルの分解能(原子分解能)の元素マッピングから、CoとNi原子の規則配列を明らかにした結果についても述べたい。近年のEDS検出器の性能向上と電界放射型電子銃の強いビームによって、原子分解能でEDS元素マッピングの観測が可能となってきた⁽¹⁶⁾。しかし、その応用は強い電子ビームと長い計測時間の照射に耐える特殊な物質に限られ、電子ビームで容易に損傷を受ける一般の物質への応用は難しいと考えられてきた。この問題を克服するために、一回の測定時間を短くして、照射領域を移動しながらフレッシュな領域からとられた多数のEDSデータを集積することを行った。例えば、Al-Co-Ni近似結晶では、一回測定毎にフレッシュな領域の結晶の単位胞を電子顕微鏡のモニター上の一定位置にもって来てとられた60個のデータを積積することによって、原子分解能のCo, Ni元素マッピングを得ることに成功した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。この方法は、周期配列を持たない準結晶でも、単位胞の代わりに同じローカルな構造をとる領域をモニター上に持ってくることによって、原子分解能の元素マッピングを得ることができている⁽¹⁹⁾。詳細は原著論文を参照してもらいたいが、収差補正電子顕微鏡による高い分解能のSTEM観察と原子分解能のEDS元素マッピングの併用による解析法は、従来の構造解析法では得られない貴重な情報をもたらす新しい手法として今後の発展が期待される。

2. Al-TM系2次元準結晶

Al-Co-Ni準結晶に代表されるAl-TM2次元準結晶は、従来の研究から、3種類に分類することができる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。一つは周期軸方向に4層(0.8 nm周期)の構造を有するもので、後の二つは、周期軸方向に2層(0.4 nm周期)の構造を有している。そして、2層2次元準結晶は、2 nm直径の正10角形原子クラスター(3次元的に見ると正10角形断面をもつカラム状クラスター)と3.2 nm直径の正10角形クラスター、言い換えれば、原子クラスターの2 nmあるいは3.2 nmのボンド長の準周期配列、によって区別される。ここでは、1. 4層2次元準結晶、2. 2 nmボンド長の準周期格子の2層2次元準結晶、3. 3.2 nmのボンド長の準周期格子の2層2次元準結晶、に分けて述べることにする。1のグループには $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{25.5}\text{Ni}_3$ および $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ 準結晶、2のグループには $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12.5}$, $\text{Al}_{71}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$ および $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{11}\text{Ni}_{16.5}$ 準結晶、3には $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ 準結晶⁽²⁰⁾と、Co-rich組成領域に4層構造の2次元準結晶、CoとNi組成がほぼ同等な合金領域で2 nmボンド長の準周期格子の2層2次元準結晶、さらにNi-rich側の合金では3.2 nmボンド長の準周期格子の2層2次元準結晶と、Co/Ni組成比の変化によって異なる準結晶が安定相として存在する⁽¹⁾⁻⁽³⁾。このように、Co/Ni組成比の変化によって異なる構造の準結晶が現れることから、それらの準結晶の安定性にCoとNi原子の規則配列

が関与していると考えられてきたが、原子番号の隣同士のCoとNi原子の区別は難しい課題として残ってきた。この課題に対しても、収差補正電子顕微鏡による原子分解能のEDSによる元素マッピングから、CoとNi原子の規則配列が明らかになっている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。Al-Ni-Co2次元準結晶以外にも、2のグループにAl-Cu-Co準結晶⁽⁵⁾、3のグループとしてAl-Fe-Ni⁽²¹⁾、Al-Rh-Cu⁽²²⁾系の2次元準結晶が見いだされている。それらをまとめてAl-TM2次元準結晶と呼ぶことにする。この他にも、6層(1.2 nm)周期(Al-Mn-Pd)および8層(1.6 nm)周期(Al-Pd)の2次元準結晶が存在するが⁽²⁾⁽³⁾、ここではそれらに触れない。

4層構造をとる2次元準結晶は、ABA'B'の積層をとり、A(A')とB面の原子密度が異なることによる回折反射が現れる特徴がある。一方、ABの積層をとる2層構造の2次元準結晶は、AとB面の原子密度は同じで、4層構造に見られるAとB面の原子密度の違いによって現れる反射が消滅する特徴を有する。なお、3.2 nm直径の正10角形クラスターの存在は我々のグループだけが報告しており⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾、他の研究者は2 nm直径の正10角形クラスターで解釈している⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

3. 従来の電子顕微鏡と収差補正電子顕微鏡によるSTEM像の比較

図2に $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{11}\text{Ni}_{16.5}$ 2次元準結晶の周期軸に平行に入射して撮られた、従来の電子顕微鏡と収差補正電子顕微鏡によるHigh-angle annular detector dark-field (HAADF) STEM像を示した。図2(a)では、中心の5角形配列を囲む10個の輝点とそれを取り巻く円周上に伸びた10個の輝点の配列(白丸で示した)から、5回対称の正10角形クラスターが存在し、それらが2 nmのボンド長の準周期配列をしているように見て取れる。このような観察像から、5回対称の正10角形クラスター(直径2 nm)のBOO準周期配列によるクラスターモデルが提唱されてきた。一方、図2(b)の同じ2次元準結晶のHAADF-STEM像では、収差補正電子顕微鏡像の分

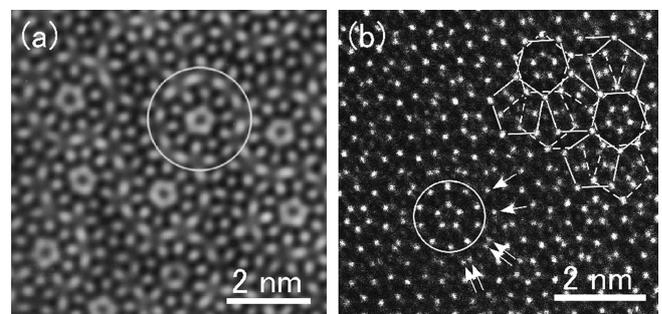


図2 従来の電子顕微鏡(a)と収差補正電子顕微鏡(b)で撮られた周期軸入射の $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{11}\text{Ni}_{16.5}$ 2次元準結晶のHAADF-STEM像。(a)に丸で示したクラスター内の最外郭の10個の輝点(円周方向に伸びている)が(b)では分離した輝点として写っており、その輝点の配列に10回対称が無いのがわかる。また、(b)に実線および破線で示したように、輝点を結ぶと2種類の5角形準周期格子ができる。

解能の高さがはっきり見て取れる．そして，図2(a)では見られなかった輝点の分離がはっきりとわかる．特に，中心付近の輝点の5角形配列とそれを囲む10角形配列は図2(a)と同じであるが，その外側の円周上の輝点は，図2(a)では円周方向に伸びた輝点として観察されていたが，図2(b)では分離した輝点として写っている．その円周上の輝点の配列を詳細に調べると，矢印で示したように，短い間隔で分離した対の輝点と孤立した輝点があり，その配列に5回対称がないのがわかる．すなわち，図2(b)では，5角形配列の輝点を10個の輝点が囲んだ，直径1.2 nmの5回対称のクラスター(小さな丸で示した)が2 nmのボンド長のBOO準周期配列をとっているが，2 nm直径の5回対称クラスターは存在しない事を示している．すなわち，図1に示したように，BOO準周期格子の格子点に大きな正10角形クラスター(5回対称)が存在するとするクラスターモデルの崩壊を意味している．この直径1.2 nmの直径を持つ小さな5回対称のクラスターは1と2のグループのAl-TM 2次元準結晶に見られており，1.2 nmクラスターと呼ぶことにする．

HAADF-STEM像のコントラストは原子番号Zの2乗に比例することから⁽²⁵⁾，図2(b)の輝点は主にTM原子に対応し，それらの輝点の配列から，周期軸に沿って投影されたTM原子の配列が直接的に決めることができる．また，輝点の中に，比較的コントラストの弱い輝点が見いだされ，それらは，後で述べるが，AlとTM原子のmixed sites (MSs)である．このMSsの存在は，Al-TM 2次元準結晶および近似結晶の共通の特徴となっている．TM原子に対応する明るい点は，図2(b)の一部に示したように，0.76 nmのボンド長の2種類の5角形準周期格子の格子点に位置している．

4. 4層周期の2次元準結晶とその近似結晶の構造

4層構造のAl-TM 2次元準結晶の構造を理解する上で重要な近似結晶がW-(AlCoNi)結晶であり，その構造は単結晶を用いたX線回折法から報告されている⁽²⁶⁾．図3には，900°Cで280時間熱処理を施したAl_{72.5}Co₂₀Ni_{7.5}合金中のW-(AlCoNi)結晶相のb軸(擬10回対称軸)入射で撮られたHAADF-STEM像(a, b)およびA(A')面(c)とB面上(d)のTM原子とAlとTM原子のMSsの配列を示した．この構造は，X線回折法で決定された構造を基本として，HAADF-STEM像から導かれたものであり⁽¹⁸⁾，X線回折法から導かれた構造モデルとはMSsの5角形配列の構造が少し異なっている．HAADF-STEM像に見られる輝点は投影されたTM原子とMSsに対応するが，わずかであるがAl原子位置がかすかな明るい点として見ることが出来る．HAADF-STEM像の強い輝点を結ぶと，図3(b)に描いたように，0.47 nmのボンド長と0.76 nmのボンド長の5角形タイリングができる．それらは，図3(c)と(d)に描いたTM原子を結んだタイリングに対応する．すなわち，この構造は，A面の0.47 nmのボンド長の5角形タイリング格子とB面の0.76 nmのボンド長の5角形タイリング格子によるTM原子の配列として，特徴付けられる．この異なるボンド長の

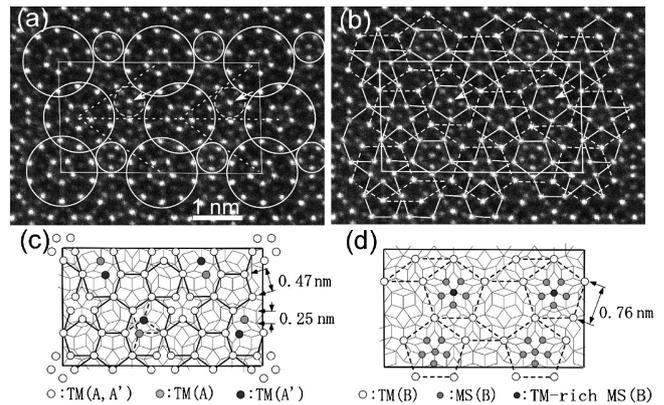


図3 b軸(偽10回軸)入射で撮られたW-(AlCoNi)近似結晶のHAADF-STEM像(a, b)とA, A'面(c)およびB面(d)のTM原子とMSsの配列．(a)に1.2 nmクラスターと五角形配列のMSsを大きな丸と小さな丸で示した．(b)の0.47 nmボンド長の5角形タイリング(実線)と0.76 nmボンド長の5角形タイリング(破線)の格子点の輝点は，A, A'面(c)およびB面(d)のTM原子に対応する．MSsの5角形配列の中心が強い輝点(a)と(b)の矢印で示したのもの(点線の小さな丸)と弱いもの(実線の丸)に分けられる．

5角形タイリングがA面とB面のTM原子の密度の違いをもたらし，この近似結晶およびこれに関係した準結晶に現れる反射(前に述べた)の原因となっている．この構造は，b軸に沿ってABA'B'の積層の構造として記述できる．しかし，A面とA'面の原子配列は，図3(c)の薄いグレイと濃いグレイの丸で示した原子の配列の違いのみで，多くのTM原子の配列は同じである．そのため，本論ではABの2層の積層として議論することがある．また，図3(b)のHAADF-STEM像には2種類の5角形タイリングで配列した輝点の他に，比較的コントラストの弱い輝点が存在する．それらは，図3(d)の0.76 nmボンド長のタイリングの上向きの5角形タイリング内に存在する5角形配列をしたMSsに対応する．この0.76 nmボンド長のタイリングの特定方向の5角形タイリングにMSsの5角形配列が存在する特徴は全てのAl-TM準結晶で見出されており，今後の議論のために，MSsの5角形配列を含む方位の5角形タイリングを正方方位のタイリングと呼ぶことにする．A面の0.47 nmのボンド長の5角形タイリング格子とB面の0.76 nmのボンド長の5角形タイリング格子によるTM原子の配列と，0.76 nm辺の正方方位の5角形タイリング内のMSsの5角形配列の特徴は， τ^2 -Al₃Co近似結晶にも見られている⁽⁴⁰⁾．MSsの5角形配列には，図3(a)に破線と実線の丸で囲ったように，中心の輝点のコントラストが強いもの(矢印で示した)と弱いものに分けられる．その内，実線の丸で示した中心の輝点が弱い5角形配列MSsにNi原子がenrichしていることが，原子分解能EDS元素マッピングから明らかとなっている⁽¹⁸⁾．B面上の5角形タイリング(辺の長さ0.76 nm)とA面上の星形5角形タイリング(辺の長さ0.47 nm)の格子点に存在するTM原子の投影によって，図3(a)のHAADF-STEMに大きな丸で囲った，10角形配列の輝点の中に5角形配列の輝点(5回対称)をと

る、特徴ある 1.2 nm 直径のクラスターのコントラストが形成され、それらが 2 nm ボンド長のやせた菱形(ペンローズ格子中のやせた菱形に対応する)の周期格子で配列している。0.47 nm および 0.76 nm のボンド長の五角形タイリングの格子点の TM 原子位置や五角形配列の MSs は、0.25 nm のボンド長の菱形ペンローズ格子の格子点に位置しているが、それらの隙間に存在する Al 原子の多くは、0.25 nm のボンド長のペンローズ格子の格子点からずれたところに位置している⁽²⁶⁾。そのため、後で述べるが、Annular bright-field (ABF)-STEM 像($Z^{1/3}$ のコントラストを形成⁽²⁷⁾)において暗点として Al 原子は観察されるが、ここでは Al 原子の配列には触れないことにする。

以上の W-(AlCoNi) 結晶相の構造の特徴から、それに関連した 2 次元準結晶の構造を理解することができる。W-(AlCoNi) 近似結晶に関連した準結晶として、1.2 nm クラスターが 2 nm ボンド長の菱形および五角形準周期格子をとる 2 種類の準結晶が、それぞれ、 $Al_{71.5}Co_{25.5}Ni_3$ および $Al_{72.5}Co_{17.5}Ni_{10}$ 組成の合金で見出されている⁽¹⁾。それらの準結晶の構造は、W-(AlCoNi) 結晶相の構造と同じように、A 面の 0.47 nm のボンド長の五角形準周期格子と B 面の 0.76 nm のボンド長の準周期格子による TM 原子の配列と、0.76 nm 辺の正方方位の五角形タイル内の MSs の五角形配列で特徴付けられる⁽⁸⁾。一例として、図 4 に $Al_{71.5}Co_{25.5}Ni_3$ 2 次元準結晶の HAADF-STEM 像と、それから導かれた A 面および B 面の TM 原子と MSs の配列を示した。図 4(a) では大きな丸で囲んだ 1.2 nm クラスターが菱形準周期格子で配列しているのがわかる。また、W-(AlCoNi) 結晶相と同じように、すべての 1.2 nm クラスターの中心の輝点の五角形配

列が同じ方向を向いている特長を見ることができる。さらに、HAADF-STEM 像のコントラストから、Ni-rich の MSs 五角形配列が、小さな丸で示したように分布しているのがわかる。図 4(b) に示した 0.47 nm と 0.76 nm のボンド長の準周期格子で配列した輝点および比較的弱いコントラストの MSs の配列から、図 4(c) と図 4(d) に示したように、A 面と B 面の Co 原子配列と Co-rich MSs (MS(Co/Al)), Ni-rich MSs (MS(Ni/Al)) の配列が導かれる。A 面の 0.47 nm ボンド長の準周期格子(図 4(c))の星型タイルの中心を結ぶことによって、B 面では 0.76 nm のボンド長の準周期格子(図 4(d))の反方位の五角形タイルの中心を結ぶことによって、 τ^2 -inflated (2 nm ボンド長の)準周期格子が形成される。

5. 2 nm ボンド長の準周期格子の 2 層 2 次元準結晶とその近似結晶の構造

2 層 2 次元準結晶は、従来の研究から、2 nm 直径および 3.2 nm 直径の正 10 角形クラスターの準周期配列で特徴付けられた 2 種類に分類される⁽¹⁾⁻⁽³⁾。前者の 2 層 2 次元準結晶の近似結晶は、 PD_{3c} と名付けられた $Al_{71.5}Co_{16}Ni_{12.5}$ 合金に現れる結晶相(ここでは W'-(AlCoNi) と呼ぶ)が知られている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。この近似結晶は、X 線回折法による構造解析が行われていないが、収差補正 STEM 観察から Al 原子の配列を含む構造モデルが提出されている⁽¹⁷⁾。この近似結晶は、図 5 (a) の HAADF-STEM 像に示したように、2 nm の辺の太った菱形とやせた菱形の周期格子の格子点に 1.2 nm クラスターが位置しており、中心の五角形配列の上向き(実線の丸で示した)と下向き(点線の丸)の 2 種類の 1.2 nm クラスターが、2 nm のボンドで結ばれた両端のクラスターが常に

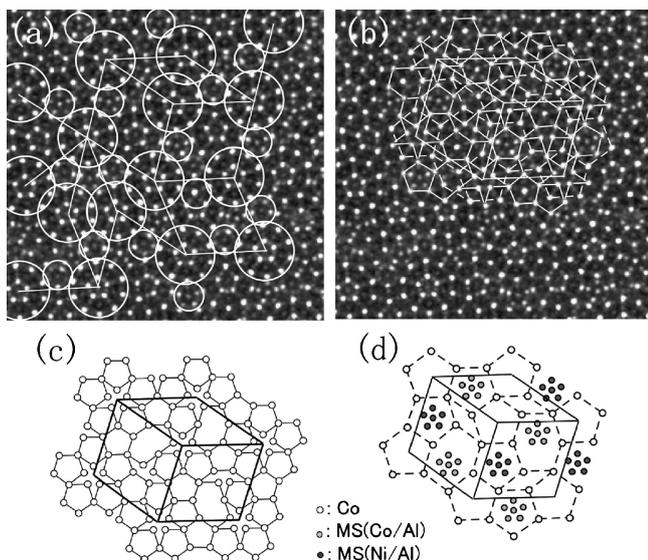


図 4 周期軸入射で撮られた $Al_{71.5}Co_{25.5}Ni_3$ 2 次元準結晶の HAADF-STEM 像(a, b)とそこから導かれた A 面(c), B 面(d)上の TM 原子と MSs の配列。(a)から大きな丸で囲んだ 1.2 nm クラスターが 2 nm ボンド長の菱形準周期配列をとっているのがわかる。(b)に実線および破線で示した 0.47 nm および 0.76 nm ボンド長の準周期格子は、それぞれ(c)および(d)の準周期格子に対応する。(a)の小さな丸で囲んだ五角形配列の MSs に Ni 原子が enrich していると考えられる。

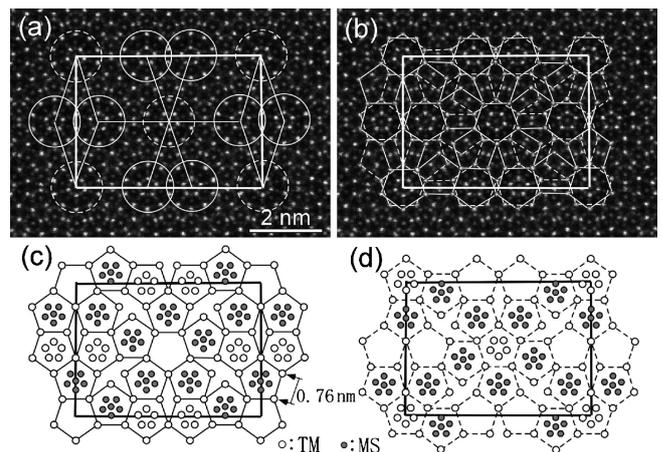


図 5 b 軸(偽 10 回軸)入射で撮られた W'-(AlCoNi) 近似結晶の HAADF-STEM 像(a, b)とそれから導かれた A 面(c)および B 面(d)の TM 原子と MSs の配列。1.2 nm クラスター((a)に丸で囲んだ)の中央の輝点の五角形配列に上向き(実線の丸)と下向き(点線の丸)の 2 種類があり、2 nm のボンドで結ばれた 1.2 nm クラスターが異なる向きに配列している。(b)に示した輝点を結んでできる 0.76 nm ボンド長の 2 種類の五角形タイリング(実線と破線で示した)は、A 面(c)および B 面(d)上の TM 原子の配列のタイリングに対応する。(c)の上向きの五角形タイルと(d)の下向き(正方方位)のタイル内に MSs の五角形配列が存在する。

異なる方位のクラスターである規則をもって配列している。この2種類のクラスターの規則配列は、この近似結晶に関連した2次元準結晶にも見出されている。HAADF-STEM像の輝点は、図5(b)に実線と破線で示したように、2種類の0.76 nm ボンド長の5角形タイリングの格子点に位置しており、それらは、図5(c) (d)に示したA面とB面上のTM原子に対応する。そして、A面では上向きの方角の5角形タイル、B面では下向きの方角の5角形タイル中にMSsの5角形配列が存在する。この構造の特徴が、この近似結晶およびこれに関連した準結晶の回折パターン上に、A面とB面の原子密度が異なる時に現れる反射の消滅をもたらしている。このW'-(AlCoNi)近似結晶の原子分解能のEDS元素マッピングから、0.76 nm ボンド長の5角形タイリングの格子点のTM原子がCo原子で、Ni原子がMSsにenrichしていることが明らかになっている⁽¹⁷⁾。

この近似結晶に関連したAl-Co-Ni 2次元準結晶にも2 nm ボンド長の菱形および5角形準周期格子の準結晶が存在する。2種類(方向)のクラスターが2 nm のボンド長の菱形準周期格子で規則配列している準結晶の構造は高次元のNaCl型規則格子で、5角形準周期格子の規則配列は高次元のCsCl型規則格子を2次元空間へ投影した構造として説明されている⁽²⁾⁽³⁾。図6に、2 nm のボンド長の菱形準周期格子で特徴付けられる、Al₇₁Co_{14.5}Ni_{14.5}準結晶のHAADF-STEM像とそれから導かれたTM原子とMSsの配列を示した。図6(a)からは、実線および破線で示した2方位の(中央の5角形配列に関して)1.2 nm クラスターが、ボンドで結ばれたクラスターが常に異なる方位の1.2 nm クラスターである規則で、菱形準周期格子で配列している。また、図6

(b)に示したように、HAADF-STEM像の輝点は2種類の0.76 nm ボンド長の5角形準周期格子で配列しており、それらはA面(図6(c))およびB面(図6(d))のTM原子に対応する。そして、A面およびB面の正方位の5角形タイル中にMSsの5角形配列が存在している。0.76 nm ボンド長の5角形準周期格子で配列したTM原子がCo原子で、Ni原子がMSsに存在する規則配列をとっていることが、W'-(AlCoNi)近似結晶の結果から推測される。A面とB面の準周期格子には、MSsが存在しない反方位の5角形タイル(TM原子の5角形配列の存否を無視)の中心を結ぶことによって、 τ^2 -inflated(2 nm ボンド長の)準周期格子が作られる。

この2 nm ボンド長の準周期格子の2層準結晶のグループに含まれるAl-Cu-Co 2次元準結晶⁽¹³⁾についても述べてみたい。図7には、Al-Cu-Co 2次元準結晶のHAADF-STEM像とそれから導かれた構造を示した。HAADF像の輝点を結んで出来る2種類の0.76 nm のボンド長の準周期格子(図7(b)と(c))と正方位のタイル内の輝点の配列から、A面(図7(e))とB面上(図7(f))のTM原子とMSsの配列が導かれる。ここで注意したい点は、図7(b)の上向きの方角の5角形タイル内に見られる輝点の2重の5角形配列において、外側の大きな5角形配列の輝点はB面上のTM原子あるいはMSsによるもので、内側の小さな5角形配列の輝点がA面上のMSsに対応するものである⁽¹³⁾。この事は図5(b)から知ることが出来る。同じ事が、図7(c)の下向き(正方位)の5角形タイル内の輝点の2重の5角形配列において云える。このA面(図7(e))およびB面(図7(f))の正方位の5角形タイルの総てにMSsの5角形配列が存在する特徴は、W'-(AlCoNi)近似結晶(図5)およびAl₇₁Co_{14.5}Ni_{14.5}準結晶(図6)のそれと同じである。さらに、W'-(AlCoNi)近似結晶(図5)およびAl₇₁Co_{14.5}Ni_{14.5}準結晶(図6)と同じように、反方位の5角形タイルの中心を結ぶことによって、 τ^2 -inflated(2 nm のボンド長の)準周期格子ができる。しかし、2 nm のボンド長の準周期格子の格子点以外にも、図7(b)(c)に太線の5角形で示したように、反方位のタイルが存在する。そして、2 nm のボンド長の準周期格子の格子点に存在する反方位のタイルには10個の輝点のリング状の分布が、格子点以外の所に現れた反方位のタイルでは2回対称の輝点の配列が見られている。このように、inflated準周期格子の格子点の反方位のタイルとそれ以外の所に現れた反方位のタイルの構造は、それぞれ区別して解析すべきである。

A面とB面のTM原子とMSsの配列を投影した図7(d)から、2 nm のボンド長の準周期格子の格子点の周りの対称性を知ることができる。図7(a)のHAADF-STEM像では、一見10回対称のクラスターが2 nm のボンド長の準周期格子で配列しているように見えるが、図7(d)の大きな丸で示したところのみに10回対称のクラスターが存在することがわかる。

5次元の超立方格子を2次元空間に投影してできた2 nm ボンド長のペンローズ格子を図8(a)に、HAADF-STEM像から決めたTM原子の配列を置いて得られた理想構造を図8(b)に、そのTM原子配列を投影してできるOccupation

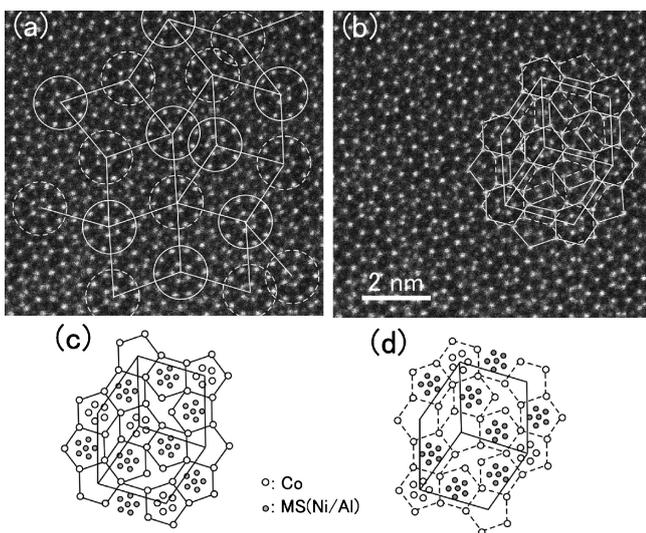


図6 周期軸入射で撮られたAl₇₁Co_{14.5}Ni_{14.5} 2次元準結晶のHAADF-STEM像(a, b)とそれから導かれたA面(c), B面(d)上のTM原子とMSsの配列。(a)から、中心の輝点の5角形配列に関して2方位の1.2 nm クラスター(実線と破線の丸で示した)が、ボンドで結ばれたクラスターが常に異なる方位のクラスターであるとの規則で、菱形準周期配列しているのがわかる。(b)の輝点を結んだ0.76 nm のボンド長の実線と破線の準周期格子はそれぞれA面(c)とB面(d)のTM原子を結んだ準周期格子に対応する。

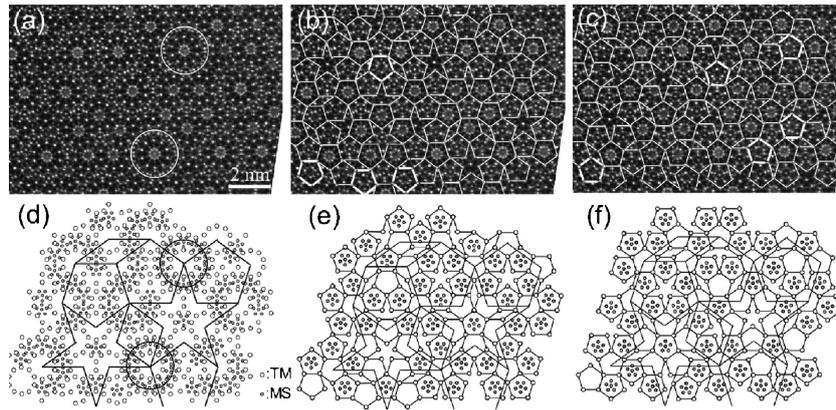


図7 Al-Cu-Co 2次元準結晶の周期軸にそって撮られた HAADF-STEM 像(a, b, c)と、そこから導かれた A 面(e)と B 面(f)の TM 原子と MSs の配列. (e)と(f)の反方位の 5 角形タイルの中心を結ぶと、 τ^2 -inflated (2 nm ボンド長の)準周期格子ができる. (a)から 2 nm ボンド長の準周期格子の格子点の反方位のタイル内に輝点のリング状分布が存在するのがわかる. その格子点以外の所にある反方位の 5 角形タイル((b), (c)の太線の 5 角形タイル)内に 2 回対称の輝点の配列がみられる. (e)と(f)の TM 原子と MSs の配列の投影図(d)の丸で囲んだところに、10回対称の 2 nm 直径のクラスターが現れている.

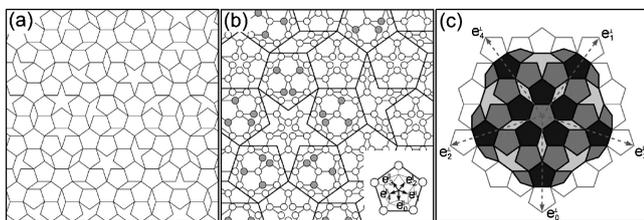


図8 5次元の超立方格子を2次元空間に投影してできた 2 nm ボンド長のペンローズ格子(a), その格子に TM 原子(図7)に置いて作られる理想構造(b), その TM 原子の配列の投影で作られた Occupation domains (ODs) (c)⁽¹³⁾. (c)の ODs の上向きの 5 角形(黒)と下向きの 5 角形(グレイ)は、それぞれ(b)の上向きの 5 角形タイル(2 nm の辺の長さ)と下向きの 5 角形タイル内の TM 原子によって作られ、薄い菱形と船型の ODs (薄いグレイ)は、(b)の星形、薄い菱形、船型タイル内の TM 原子によるものである.

domains (ODs) を図 8 (c) に示した⁽¹³⁾. この理想構造(図 8 (b))の TM 原子の配列を詳細に調べると、5 回対称の TM 原子の配列をとる格子点(2 nm ボンド長の格子)と 5 回対称のない格子点がみられる. すなわち、従来のクラスターモデルと TM 原子の準周期配列で記述する今回のモデルの TM 原子の配列の違いはわずかであるが、細かいところで、クラスターモデルの矛盾が現れている.

2 nm ボンド長の準周期格子の 2 層 2 次元準結晶は多くの合金系で見出されており、その構造が 2 nm 直径のクラスターの準周期配列で説明されてきた. それらの結果は、TM 原子の準周期配列で再理解すべきであることを示している.

6. 3.2 nm ボンド長の準周期格子の 2 層 2 次元準結晶の構造

従来の研究において、3.2 nm 直径の正 10 角形クラスターの準周期配列と特徴付けられてきた 2 次元準結晶として、 $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ ⁽²⁰⁾, Al-Fe-Ni ⁽²¹⁾, Al-Rh-Cu ⁽²²⁾ 準結晶があげられる. なお、 $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ 準結晶に関しては、3.2 nm 直径の

正 10 角形クラスターの存在は我々のグループだけが報告しており⁽²⁰⁾, 他の研究者は 2 nm 直径の正 10 角形クラスターで解釈している⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

これらの準結晶は、前項の 2 nm ボンド長の準周期格子の 2 層準結晶と同様に、A 面と B 面上の TM 原子は 0.76 nm のボンド長の 5 角形準周期配列をしている. そして、A 面と B 面上の TM 原子の配列を投影した構造に、3.2 nm 直径の正 10 角形クラスターの存在を見ることができる. ここでは、 $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ ⁽¹²⁾と Al-Rh-Cu ⁽¹⁵⁾の 2 種類の 2 次元準結晶の HAADF-STEM 像観察から得られた TM 原子の配列を述べてみたい.

図 9 には、 $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ 2 次元準結晶の HAADF-STEM 像と A 面および B 面上の TM 原子と MSs の配列を示した. HAADF-STEM 像の輝点は、図 9 (b), (c) に示したように、2 種類の 0.76 nm のボンド長の 5 角形準周期格子の格子点に位置しており、図 9 (b) および図 9 (c) の正方位のタイルの中に MSs の 5 角形配列の弱い輝点が見られ、そこから図 9 (e), (f) の A 面と B 面上の TM 原子と MSs の配列が導かれる. そして、この 0.76 nm のボンド長の 5 角形準周期格子には、反方向の 5 角形タイルの中心を結ぶことによって、 τ^3 -inflated (3.2 nm ボンド長の)準周期格子が現れ、その格子点のところに、図 9 (e), (f) の太線で示したような 5 回対称の配列を見ることが出来る. その結果として、A 面および B 面上の TM 原子の準周期格子を投影した格子に、図 9 (d) に示したように、10 回対称の正 10 角形クラスター(直径 3.2 nm)が現れている. すなわち、0.76 nm のボンド長の 5 角形準周期格子で特徴付けられる TM 原子の配列と正方位のタイル内の MSs の配列の結果として、3.2 nm 直径の正 10 角形クラスターが辺共有して配列した構造が作られている. そして、3.2 nm 直径の正 10 角形クラスターの中心、すなわち 3.2 nm ボンド長の準周期格子の格子点の反方位のタイル内には種々のコントラスト分布(輝点の 5 角形配列、リング状配列、2 回対称配列に大別される)が見られている. 輝点の 5 角形配列は、Ni 濃度の低い合金系の準結晶(図 4, 6)に

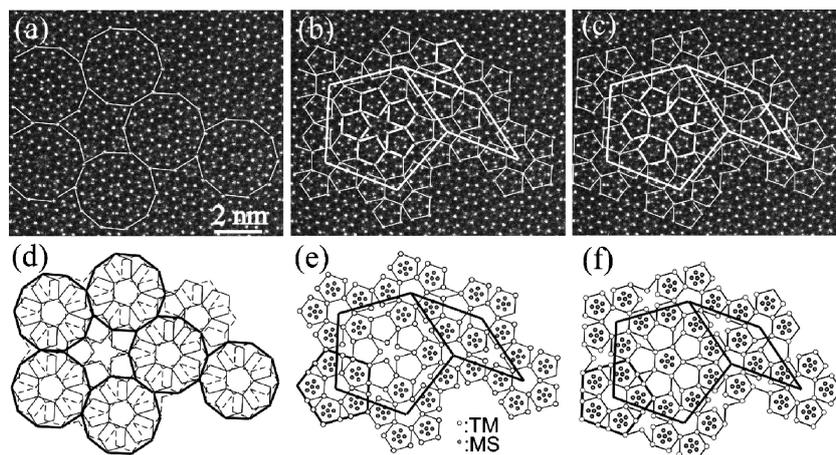


図9 $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ 2次元準結晶の周期軸にそって撮られた HAADF-STEM 像(a, b, c)と、そこから導かれたA面(e)とB面(f)のTM原子とMSsの配列。(e)と(f)の0.76 nm ボンド長の準周期格子内の反方位の5角形タイルの中心を結ぶと、 τ^3 -inflated (3.2 nm ボンド長の)準周期格子ができる。3.2 nm ボンド長の準周期格子の格子点の回りに、(e)と(f)に太線の5角形で示したように5回対称のタイル配列が、A面とB面の準周期格子の投影(d)に10回対称の3.2 nm 直径の正10角形クラスターが、現れている。そのクラスターの中心の反方位のタイルには、輝点の5角形配列、リング状配列が見られる(a)。クラスターの中心以外の反方位の5角形タイル(b), (c)の太線の5角形)には輝点の2回対称配列が見られる。

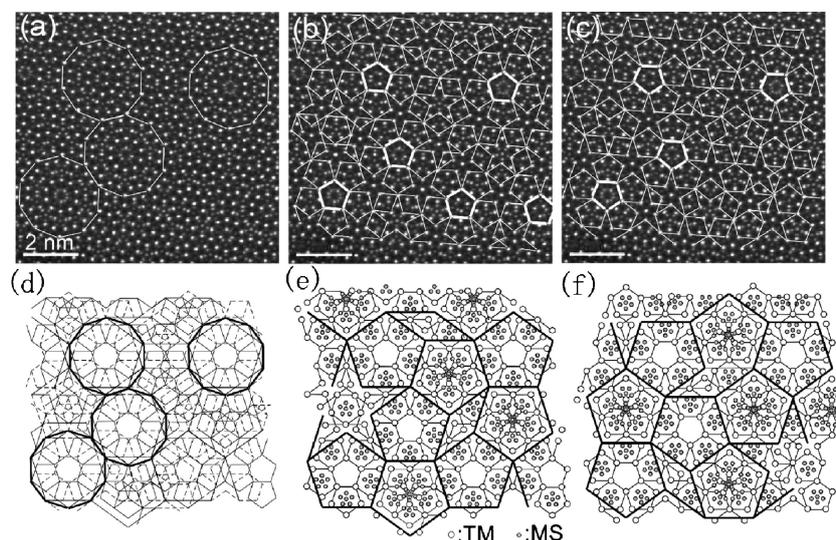


図10 Al-Rh-Cu 2次元準結晶の周期軸にそって撮られた HAADF-STEM 像(a, b, c)と、そこから導かれたA面(e)とB面(f)のTM原子とMSsの配列。(e)と(f)の0.76 nm ボンド長の準周期格子内の星型5角形の中心を結ぶと、 τ^2 -inflated (2 nm ボンド長の)準周期格子(A面とB面では異なる)ができる。(e)の2 nm 辺の上向き5角形タイルと(f)の下向き5角形タイルの中心に反方位の5角形タイルがあり、そのタイル((b), (c)の太線の5角形)内には輝点の2回対称配列が見られる。A面とB面の0.76 nm ボンド長の準周期格子(実線および破線で示した)の投影図(d)に、10回対称の3.2 nm 直径の正10角形クラスターが現れている。

存在するもので、リング状配列は Al-Cu-Cu 準結晶(図7)に、2回対称配列は図7(b), (c)の太線の5角形タイルに見られるものである。そして、クラスターの中心以外に存在する反方位の5角形タイル(図9(b), (c)の太線のタイル)内には、図7(b), (c)の太線の5角形タイル内の2回対称の輝点の配列と同じものが見えている。

次に、3.2 nm 直径の正10角形クラスターが報告されている Al-Rh-Cu 2次元準結晶について述べてみたい⁽¹⁵⁾。図10に Al-Rh-Cu 2次元準結晶の HAADF-STEM 像とそれから導かれたA面およびB面上のTM原子とMSsの配列を示した。HAADF-STEM 像の輝点は、図10(b), (c)に示したように、2種類の0.76 nm のボンド長の5角形準周期格子の格子点に位置しており、図10(b)の下向きの正方方位の5角形

タイルおよび図10(c)の上向きの正方方位のタイルの中に、MSsの5角形配列の弱い輝点が見られ、そこから図10(e), (f)のA面とB面上のTM原子とMSsの配列が直接的に導かれる。図10(e), (f)の準周期格子には、図9(e), (f)に見られなかった、5角形タイルおよび星型タイルが入り込んだ配列が見られる。また、星型タイルの中心を結んで出来た2 nm ボンド長の τ^2 -inflated 準周期格子の存在と、それらの2 nm ボンド長の準周期格子がA面およびB面上で異なっていることが今まで述べてきた準結晶とは異なっている。A面およびB面上の2 nm ボンド長の準周期格子はある一定のベクトルのずれによって理解できている⁽¹⁵⁾。そのため、HAADF-STEM 像から導かれた2 nm ボンド長の準周期格子内のTM原子の配列を、高次元の超立方格子の投影で

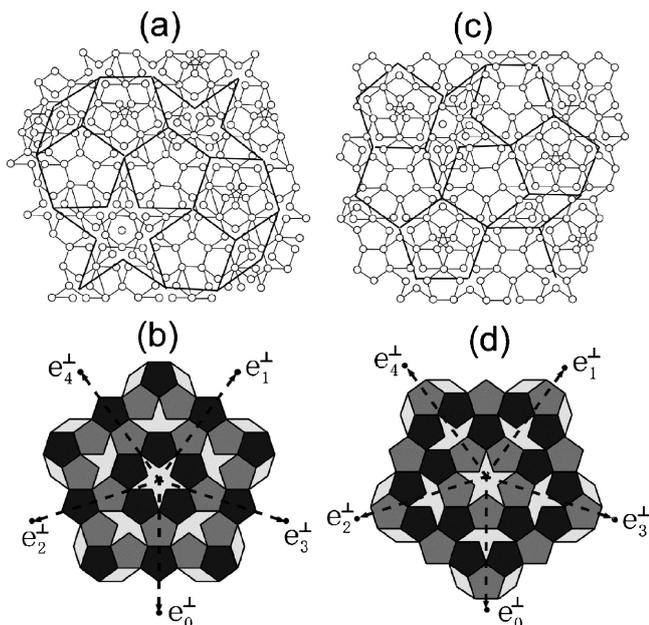


図11 5次元の超立方格子を2次元空間に投影してできた2 nm ボンド長のペンローズ格子に、図10で得られたTM原子配列を置いて作られたA面とB面の理想構造(a, c)と、そのTM原子の投影で作られたODs(b, d)⁽¹⁵⁾。B面の2 nm ボンド長の準周期格子がA面の準周期格子の併進(一定のベクトル)によって作られことから、(d)のODsの原点がずれている。

きた2 nm ボンド長のペンローズ格子に置いたA面およびB面のTM原子の理想配列(図11(a), (c))から作られたODs(図11(b), (d))には、2 nm ボンド長の準周期格子の一定のベクトルのずれによる原点のずれが現れている⁽¹⁵⁾。

このA面およびB面上TM原子の準周期格子(図10(d)の実線と破線)の投影によって、図10(d)の太線で示したように、3.2 nm 直径の正10角形クラスターが現れてくる。すなわち、A面およびB面上のTM原子の準周期格子には τ^2 -inflated 準周期格子(2 nm ボンド長)が存在するが、それらの投影の結果として、 τ^3 -inflated 準周期格子(3.2 nm ボンド長)が出現し、10回対称(中心の反方位のタイル内の輝点の配列を無視)の3.2 nm 直径の正10角形クラスターが作られている。図10(b), (c)の太線で示した反方位の5角形タイルには、図7(b), (c)および図9(b), (c)の太線の5角形タイル内の輝点の同じような輝点の2回対称配列をみることがができる。

以上の結果をまとめてみると、3.2 nm ボンド長の準周期格子の2層2次元準結晶の構造は、他の2層2次元準結晶と同じように、0.76 nm のボンド長の準周期格子をとるTM原子の配列が基本であり、その準周期格子あるいはA面およびB面の準周期格子の投影の中に、3.2 nm 直径のクラスター形成されていることが明らかとなった。

7. Al-TM 2次元準結晶の構造のまとめ

今まで述べてきた3種類の準結晶から、Al-TM 2次元準結晶の構造の特徴は以下のようにまとめられる。

- (1) TM原子が5角形準周期格子で配列をしている。
- (2) TM原子の準周期格子内には、 τ^2 -inflated(2 nm ボンド長)あるいは τ^3 -inflated 準周期格子(3.2 nm ボンド長)が存在する。
- (3) 0.76 nm ボンド長のTM原子の準周期格子の特定方向(正方位)の5角形タイルの全てにMSsの5角形配列が存在する。
- (4) TM原子の準周期格子の反方位の5角形タイルは、inflated 準周期格子の格子点に位置するものとそれ以外の所に現れるものに区別され、そのタイル内の構造は、準結晶によって異なる。
- (5) 準周期格子を作っているTM原子と正方位のタイル内の5角形配列のMSsのTM原子が異なる種類と推測される。

以上の共通の特徴の他に、準結晶合金によって変化する反方位のタイル内の構造の特徴を述べてみたい。特に、inflated 準周期格子の格子点に位置する反方位のタイル内の構造には、Al-Co-Ni 準結晶のCo/Ni組成比に対して一連の変化が見られている。Co-rich組成の $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{25.5}\text{Ni}_3$ および $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ 準結晶(4層周期)ではTM原子やMSsは存在せず(図4(d))、CoとNi組成がほぼ同等な合金領域の $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12.5}$, $\text{Al}_{71}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$ および $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{11}\text{Ni}_{16.5}$ 準結晶(2 nm ボンド長の準周期格子の2層2次元準結晶)では反方位のタイルの半分にTM原子の5角形配列が規則的に存在し(図6(c), (d))、さらに、Ni-rich組成の3.2 nm ボンド長の準周期格子の $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ 準結晶になると、TM原子の5角形配列、TM原子やMSsのリング状配列や2回対称配列が現れてくる(図9(a))。TM原子やMSsのリング状配列はAl-Cu-Co 準結晶のinflated 準周期格子の格子点のタイル内に(図7)、2回対称配列はAl-Cu-Co, $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$, Al-Rh-Cu 準結晶のinflated 準周期格子の格子点以外の所の反方位のタイルに現れている。特に、2回対称配列は、 $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ 準結晶のクラスターの中心の配列として議論されている⁽²³⁾⁽²⁴⁾が、詳細な構造の議論は難しい。

8. Al原子の配列の決定

原子番号Zの2乗に比例するコントラストを形成するHAADF-STEM像の輝点の配列から、TM原子とMSsの配列が直接的に導かれることを述べてきた。一方、軽原子のAl原子位置は、 $Z^{1/3}$ のコントラストを形成するABF-STEM像において、TM原子とMSsと共に、暗点として映し出すことができる。例えば、図12に W^{\prime} -(AlCoNi)近似結晶のABF-STEM像(a)とその暗点の配列から導かれたTMとAl原子およびMSsの配列(b)を示した⁽¹⁷⁾。図12(a)に小さな丸で囲った10個の暗点のリング状配列は、MSsの5角形配列と他の面にある逆方位のAl原子の5角形配列の投影として理解できる。また、図12(a)の大きな丸で囲ったクラスター内の暗点の配列から1.2 nm クラスター内のTM原子とAl原子およびMSsの配列が直接的に導かれる。しかし、準周期格子でその配列が特徴付けられるTM原子およびMSsは0.25 nm ボンド長のペンローズ格子の格子点に

