

平成25年12月2日

## 単元素準結晶の3次元構造の作製に成功

＝準結晶の安定性の解明や準周期性を反映した新物性の発見に期待＝

学校法人 中央大学

独立行政法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 東北大学

**【発表者】** 野澤和生 中央大学理工学部物理学科 助教  
石井靖 中央大学理工学部物理学科 教授  
下田正彦 (独)物質・材料研究機構 主席研究員  
蔡安邦 東北大学多元物質科学研究所 教授

### 【発表のポイント】

- ・既存の準結晶基板上で鉛を結晶成長させ、単一元素からなる準結晶の3次元構造を作製することに世界で初めて成功
- ・準周期構造の形成過程やその安定化メカニズムの解明、準周期構造がもたらす新しい物性の発見など、基礎、応用両面に期待
- ・実験条件の最適化によって、単元素準結晶の実現に繋がる期待も

### 【概要】

中央大学理工学部物理学科 助教 野澤 和生、教授 石井 靖、(独)物質・材料研究機構 主席研究員 下田 正彦、東北大学多元物質科学研究所 教授 蔡 安邦らは、英国リバプール大学の H. R. Sharma 講師らと共同で、単一元素からなる準結晶の3次元構造を作製する事に世界で初めて成功しました。

準結晶とは、1984年に D. Shechtman 博士(2011年ノーベル化学賞受賞)らによって発見された物質で、現在では100種類以上の合金系や高分子、ナノ粒子系などで見出されていますが、単一の元素からなる準結晶は見つかっていません。準結晶は、通常の周期結晶には見られない五角形や10角形の原子配列からなり、黄金比とも密接に関係する「準周期」と呼ばれる美しい結晶構造(参考図参照)が特徴ですが、その結晶構造と化学組成の複雑性のため、準周期構造が安定化するメカニズムや、その特殊な結晶構造を反映した新しい性質など、未だ多くの部分が謎に包まれたままです。こうした理由から、化学的に単純な「1つの元素からなる」準結晶の探索が長らく続けられてきました。今回、共同研究グループは、既存の銀(Ag)-インジウム(In)-イッテルビウム(Yb)合金の準結晶基板上に鉛原子を蒸着させる事によって、基板準結晶の構造を模した「準周期構造の鉛」を結晶成長させることに成功しました。これまで同様の手法で1原子層(2次元)の単元素準周期膜を実現した報告はありましたが、複数の原子層(3次元)からなる単元素準周期構造の作製に成功した例はありませんでした。今回の結果は単元素準結晶の実現に向けた大きな一歩であるとともに、今後、周期結晶にはない準周期構造特有の物性の発見や、準周期構造の発現メカニズムの解明など、様々な方面の進展に繋がる期待がもたれます。

【発表雑誌】 Nature Communications, 4, 2715(2013), DOI: 10.1038/ncomms3715, 11月4日に掲載

## 【研究内容】

準結晶研究における最大の困難は、周期的でない結晶構造の複雑さです。しかも、多くの準結晶は3つ以上の元素からなる合金であり、その化学的な複雑性も準結晶の理解を困難にしている要因の一つです。2000年に発見された唯一の2元合金準結晶(Tsai 型準結晶(注1)[1])では、構成元素が2つであるという化学的単純性を生かし、初めて準結晶の構造が決定されました[2]。本研究では、この唯一構造が決定されている Tsai 型準結晶の一つである3元合金準結晶 Ag-In-Yb を基板として用いて、鉛の単元素準周期膜の作製を試みました。

今回の研究では、電子線によって蒸発させた鉛を基板準結晶の表面上に吸着させることで基板の構造を模した鉛を結晶成長させました。Tsai 型準結晶の構造は、図1に示す Tsai クラスタと呼ばれる多層原子クラスタを構成単位として理解されます。Tsai クラスタを構成する各多面体の頂点には Ag, In, Yb の原子が位置していますが、この Tsai クラスタが3次元ペンローズタイル(注2)の格子点上に配置する事によって準結晶が構成されます。今回、走査型トンネル電子顕微鏡(注3)などの実験的手法と理論計算によって、準結晶基板上に吸着した鉛が Tsai クラスタを構成しながら結晶成長していることが確かめられました(図2)。図3は基板準結晶の結晶構造データから求めた、基板表面に垂直な方向の原子密度分布(a)と、(a)に示した範囲内の原子の位置(b-d)です。今回用いた基板表面では Yb が多く含まれる原子層が表面に出やすいことが先行研究によって明らかにされているため、Yb の原子密度が高い層を表面( $z=0$ )と考えて基板準結晶の原子位置(図3b,c,d の球)と実験で観測された鉛の吸着位置(図3b,c,d の挿入図)を比較すると、双方に同じ大きさの五角形や10角形を見つける事ができます。これはつまり、鉛の吸着構造が基板準結晶の結晶構造と一致していることを意味しています。図3(a)の矢印で示した各原子層の末尾の数字は Tsai クラスタ(図1)の殻の番号を示しており、図3(a)と図3(b-d)を比較することによって、例えば(b)の五角形は第4殻の原子位置に吸着した鉛、(c)と(d)の構造は第3殻の原子位置に吸着した鉛によって形成されていることが分かります。

2元合金準結晶の発見は、結晶構造の決定を可能にするなど準結晶の理解を大きく前進させました。本研究においても、基板準結晶の構造データの存在が、鉛の吸着構造の解明に決定的な役割を果たしました。今回作製に成功した単元素準結晶層はまだ非常に薄い膜ですが、2元準結晶よりも更に化学的に単純な系として、準結晶の安定性の起源の解明や、準周期構造を反映した新しい表面物性の発見に寄与するものと期待されます。また、今後、実験条件等を最適化することによって単元素「準結晶」が実現され、表面物性だけでなく結晶としての新奇な物性の発見につながる期待も持たれます。

本研究の一部は文部科学省の科学研究費補助金(No. 22540335)の助成を受けて行われました。結晶構造の可視化には VESTA[3]を使用しました。

## 参考文献

- [1] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, T. J. Sato, Nature **408**, 537(2000).
- [2] H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A. P. Tsai, Nature Matter. **6**, 58(2006).
- [3] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

## 【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

野澤 和生 (ノザワ カズキ)  
中央大学理工学部物理学科 助教

TEL : 03-3817-1779 FAX : 03-3817-1792

E-mail: [kazuki.nozawa@gmail.com](mailto:kazuki.nozawa@gmail.com)

石井 靖 (イシイ ヤスシ)  
中央大学理工学部物理学科 教授

TEL : 03-3817-1742 FAX : 03-3817-1792

E-mail: [ishii@phys.chuo-u.ac.jp](mailto:ishii@phys.chuo-u.ac.jp)

下田 正彦 (シモダ マサヒコ)  
(独)物質・材料研究機構 主席研究員  
TEL : 029-859-2839 FAX : 029-859-2801  
E-mail: [SHIMODA.Masahiko@nims.go.jp](mailto:SHIMODA.Masahiko@nims.go.jp)

蔡 安邦 (サイ アンポウ)  
東北大学多元物質科学研究所 教授  
TEL : 022-217-5594 FAX : 022-217-5723  
E-mail: [aptsai@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:aptsai@tagen.tohoku.ac.jp)

<広報に関すること>

中央大学 研究支援室  
加藤 裕幹 (カトウ ユウキ)  
TEL : 03-3817-1603 FAX : 03-3817-1677  
E-mail: [k-shien@tamajs.chuo-u.ac.jp](mailto:k-shien@tamajs.chuo-u.ac.jp)

東北大学多元物質科学研究所  
総務課総務係  
TEL : 022-217-5204 FAX : 022-217-5211  
E-mail: [syomu@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:syomu@tagen.tohoku.ac.jp)

## 【用語解説】

### (注1) Tsai 型準結晶

これまでに発見された全ての合金系準結晶は3つのタイプ(Mackay 型、Bergman 型、Tsai 型)の何れかに分類される。Tsai 型準結晶とは2000年に本研究グループの蔡らによって発見された、唯一の安定な2元合金準結晶カドミウム(Cd)-イッテルビウム(Yb)、カドミウム(Cd)-カルシウム(Ca)とそれらの同形準結晶を指す。

### (注2) (3次元) ペンローズタイル

イギリスの数学者・物理学者ロジャー・ペンローズ教授が考案した非周期の平面充填(周期的でない配列で平面を埋め尽くす方法)、およびその3次元への拡張版。2次元版は2種類の菱形、3次元版は2種類の菱面体の組み合わせで準周期配列が実現される。

### (注3) 走査型トンネル電子顕微鏡

金属端針と試料表面の間の量子力学的なトンネル現象を利用して試料表面の構造を原子サイズの分解能で観測する装置。

## 【参考図】

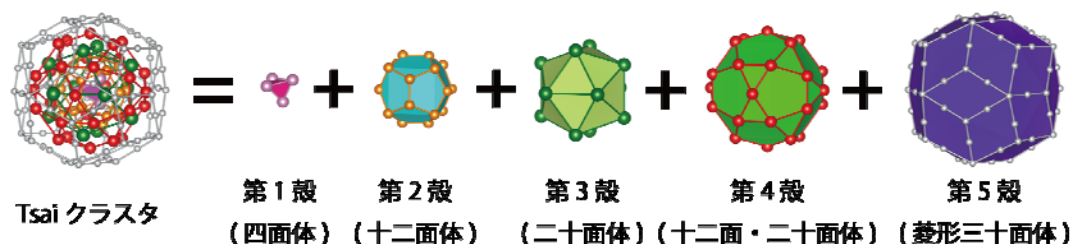


図1: 基板に用いた準結晶の構造単位である Tsai クラスタ。内側から四面体、十二面体、二十面体、十二面・二十面体、菱形三十面体が入れ子構造になっている。今回用いた準結晶基板の構造は、この Tsai クラスタが3次元ペンローズタイル(注2)上に配列したものとして記述される。

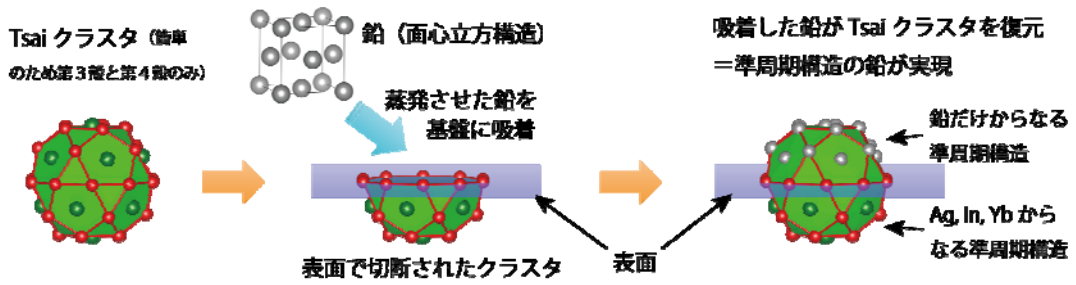


図2: 鉛の吸着構造のイメージ。基板準結晶中の Tsai クラスタのうち表面近傍のものは表面で切断されている。鉛は通常面心立方構造をとるが、準結晶基板上では表面近傍で切断された Tsai クラスタを復元するように吸着していた。これは、鉛が基板の準結晶と同じ構造で結晶成長していることを示している。

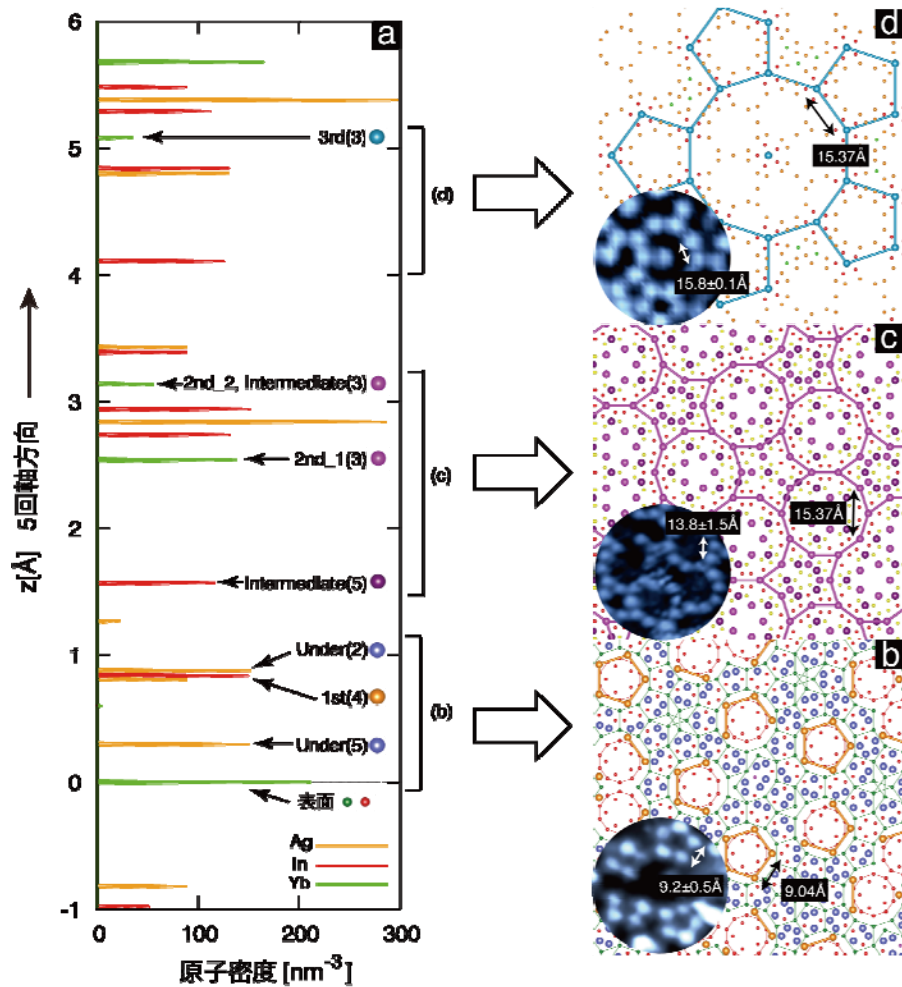


図3(a): 準結晶構造データから求めた基板表面(5回回転対称表面)に垂直な方向の原子密度分布。ここで、Å(オングストローム)は長さの単位で、 $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}=0.1\text{nm}$ (ナノメートル)。 $z=0$ が表面原子層。図中の矢印は実験で観測された計6原子層(表面に近い側から under 層、第1層、中間層1、第2層、中間層2、第3層)に対応する原子層。カッコ内の数字は図2のクラスタの殻番号。(b-d): 表面から(b)  $0 \leq z \leq 0.9\text{\AA}$ , (c)  $1.53\text{\AA} \leq z \leq 3.15\text{\AA}$ , (d)  $5.04\text{\AA} \leq z \leq 5.40\text{\AA}$  の範囲の原子位置と鉛の吸着量に応じて観測された STM 像(挿入図)。それぞれの STM 像と同じ五角形や10角形が基板準結晶の構造データの中にあることが分かる。