

非結晶金属の中距離構造と低エネルギー励起

東北大 金研 柴田 薫、水関博志、蔡 安邦、鈴木謙爾

1. はじめに

並進対称性を持たない原子構造をもつ非晶質、準結晶においても最近接原子間には短距離秩序(S.R.O.)は存在しさらにS.R.O.をもとにして中距離秩序(M.R.O.)が数十Å程度の大きさに広がっていると考えられる。さらに準結晶においてはM.R.O.に相当する原子クラスターが単位となったタイリングにより並進対称性のない長距離秩序(L.R.O.)が存在する。非晶質物質の構造に不整合、乱雑さが存在することにより引き起こされると考えられている幾つかの異常物性のなかに低温における比熱異常がある。¹⁾これはDebye比熱以外の比熱が10K以下の低温で存在する。測定される温度範囲で2つに分類することができる。1つは1K以下で温度Tに比例する比熱で、もう一つは1Kから10K程度の間にピークを持つ過剰比熱である。前者はなんらかの原子配置に関するトンネル運動によって引き起こされる比熱と理解されている。一方後者に関してはこれに対応するピークが光散乱、中性子非弾性散乱(I.N.S.)等の分光測定で観察されており、低エネルギー励起モード(L.E.M.)もしくはピーク付近の強度の温度変化がBose Factorの温度変化で説明できることから"Boson Peak"とも呼ばれている。I.N.S.によるSiO₂ガラスの研究²⁾からL.E.M.はM.R.O.を反映した中距離に及ぶ相関運動をしていることが明かにされている。しかし、物質によらずピーク位置のエネルギーが数meVになるなど疑問点も多く、いろいろな説明が提案されてきているが測定結果を説明できる満足な提案は現在のところなく、どのような機構で起きている現象なのか理解されてない。いろいろな物質について分光測定が行なわれ、L.E.M.は構造不規則系固体の特有の物性であることは明かになって来ている。実験的研究においては試料の不規則性、乱雑さをコントロールするなどしてL.E.M.の性質についてより深く調べる段階に来ているように思われる。

本研究では、最近我々の行なってきた明確なM.R.O.相関を示すメタル-メタロイド合金ガラス、乱雑さをコントロールした準結晶等におけるL.E.M.のI.N.S.、低温比熱による研究結果についてそれぞれの物質の構造の秩序性に着目して整理し、L.E.M.の起源について考察した。

2. メタル-メタロイドa-Pd79Ge21合金ガラスにおける低エネルギー励起モード

メタル：メタロイドの組成比が80:20前後で数多くのメタル-メタロイド合金ガラスが液体急冷法により作成可能なことが知られている。これらの一連の合金ガラスの構造は多くはメタルを中心にして6つのメタロイドが三角プリズムの各頂点を占める短距離構造が単位となりそれらが辺共有しながらM.R.O.が形成されていることが散乱実験やモデル計算から明かにされている。³⁾ Pd-Ge系などでは三角プリズム間の相関すなわちM.R.O.に起因するプレピークがS(Q)にみられることが報告されている。

M.R.O.とL.E.M.の関係を明かにする目的で、 $a\text{-Pd}_{79}\text{Ge}_{21}$ について干渉性非弾性散乱実験及び低温比熱の測定を行なった。フォノン振動状態密度 $G(\omega)$ を振動数 ω の二乗で割ったスペクトルには約2 meV付近にL.E.M.のピークが存在し、低温比熱についてはI.N.S.から得られた $G(\omega)$ を積分することによって得られた格子比熱に電子比熱の寄与を考慮することにより測定値を説明することができる。更に、L.E.M.にもM.R.O.を反映したプレピークが存在することから、三角プリズム間の辺を共有した変角運動がL.E.M.の原因になっていると考えられる。

3. 準結晶におけるフェイゾン歪みと低エネルギー励起モード(L.E.M.)

完全な準結晶の構造は秩序構造であるが、原子位置の変位に関して、結晶で許されているフォノン歪み以外に準結晶構造特有のフェイゾン歪みが存在する。さらに空間的に一様なフェイゾン歪が存在する場合Linear Phason、フェイゾン歪の大きさがランダムに空間的に分布する場合Random Phasonと分類され、それぞれ回折線の位置のシフトと線幅の拡がりとして観察される。このような多様な乱雑さを導入できる準結晶におけるL.E.M.について2つのケースについて研究を行なった。

a). 非晶質、準結晶(Random Phason) $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{13}\text{V}_{10}$

$\text{Al}_{77}\text{Cu}_{18}\text{V}_{10}$ は液体急冷法により非晶質物質を作成し、それを420Cで1時間焼鈍することにより同一組成の準結晶を作成できる。回折実験からこの準結晶相にはRandom Phason歪みが多く含まれていることが明らかになっている。どちらの構造もM.R.O.をかたちづくる正20面体原子クラスターを構成単位にしていることが明かにされている。

非晶質、準結晶(Random Phason) $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{13}\text{V}_{10}$ とそれを523C高温焼鈍して結晶化した試料について測定したフォノン振動状態密度 $G(\omega)$ を振動数 ω の二乗で割ったスペクトルが得られた。結晶化した試料と比較して非晶質、準結晶いずれの試料とも4-8meV付近にL.E.M.の存在を示すほとんど同一なスペクトル示しており、Suckらによって報告されている非晶質、準結晶 $\text{Pd}_{60}\text{U}_{20}\text{Si}_{20}$ の研究⁴⁾と同様な結果となっている。

b). 焼鈍完全準結晶、液体急冷準結晶(Linear Phason) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$

$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ は850C,48時間焼鈍することにより通常のX-Ray回折実験では線幅からフェイゾン歪みの存在を確認出来ない程度に完全準結晶を作成できる。一方、同一組成で液体急冷法により準結晶相を作成することによりほとんどがLinear Phason歪みのフェイゾン歪みを多く含む試料が得られる。又、参考試料として近い組成で均一な $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Ru}_1$ 近似結晶を作成できる。この物質も正20面体原子クラスターを構成単位にしていることが明かにされている。

それぞれの試料についてのフォノン振動状態密度 $G(\omega)$ を振動数 ω の二乗で割ったスペクトルが得られた。液体急冷準結晶のみ200Kで、他の2つの試料は295Kで測定を行なっている。まず、完全準結晶は典型的なDebye型のスペクトルを示し、L.E.M.は存在していない。又、Linear Phason歪みが多く含まれる準結晶相にもほとんどL.E.M.のピークは存在せず、一方で3meV以下に緩和スペクトルがあらわれている。さらにこの

緩和スペクトルは温度の上昇に伴い強度が増加することが明かになっている。この緩和現象については別の機会に詳しく述べたいと思う。

以上の2種類の準結晶についての実験結果から、L.E.M.の存在はフェイゾン歪の空間的な一様、非一様分布に大きく依存すると考えられる。

4. 低エネルギー励起モードはどのように存在するか？

以上述べてきた実験結果について、秩序性、乱雑さとL.E.M.の存在について整理したのが以下の表である。

	Structure Unit	M.R.O.	Randomness	L.E.M.
a-SiO ₂	tetrahedron	O	O	O
a-Pd ₇₉ Ge ₂₁	trigonal Prism	O	O	O
a-Al ₇₇ Cu ₁₃ V ₁₀	icosahedron	O	O	O
q-Al ₇₇ Cu ₁₃ V ₁₀	icosahedron	O+LRO	O(Random Phason)	O
q-Al ₆₅ Cu ₂₀ Ru ₁₅ (R.Q.)	icosahedron	O+LRO	Δ(Linear Phason)	X
q-Al ₆₅ Cu ₂₀ Ru ₁₅ (annealed)	icosahedron	O+LRO	~X	X

この表から言える事としてL.E.Mが存在するには、M.R.O.が存在するだけでは不十分でM.R.O.間に乱雑さが存在することが必要であり、M.R.O.程度の長さに相関運動が拡がっていると考えられる。誤解を恐れずに表現すれば、“低エネルギー励起モード(L.E.M.)は中距離秩序(M.R.O.)の間のすきまに存在する”と考えられる。最後にこの結論を支持する2つの実験結果を紹介する。

1つはガラス転移点付近で安定に存在し焼鈍処理によって密度の異なる非晶質相を作成できるNi₄₀Pd₄₀P₂₀合金ガラスについて我々が行なったI.N.S.測定から、密度の約3%の増加に伴い、L.E.M.のピーク強度が約20~30%減少することが明かになっている。この結果は非晶質構造のなかに“すきま”(Free Volumeと考えることも可能と考えられる)が減少することによりL.E.M.が減少したと考える事ができる。

2つ目として、計算機実験によってL.E.M.が再現され平均的な構造と異なる部分に局在化して存在することが報告されている。⁵⁾

参考文献.

- 1). Amorphous Solids: Low Temperature Properties, edited by W.A. Phillips (Springer, Berlin, 1981).
- 2). U. Buchenau, et al., Phys. Rev. B34(1986)5665.
- 3). P.H. Gaskell, J. Non-Cryst. Solids, 32(1979)207.
- 4). J.-B. Suck, et al., Phys. Rev. Lett., 59(1987)102.
- 5). Brian B. Laird and H.R. Schober, Phys. Rev. Lett., 66(1991)636.