

A 1 - 遷移金属系正20面体対称相の構造

東大生産研 七尾 進、桜井吉晴、田中良和、国府 力

現在、Al-遷移金属系正20面体相の構造モデルとして有力なものは、

- (1) incommensurateな変調を受けた結晶¹⁾
- (2) 20面体クラスターの配向性をもった配列^{2,3)}
- (3) 3次元ペンローズ・タイリングに基づいた準結晶⁴⁻⁶⁾
- (4) (3)を(2)の要素を取り入れて少しモディファイしたもの⁷⁾

に大別できる。これらのモデルの妥当性については、電子線回折パターン、高分解能電顕観察、EXAFS、またX線回折などの実験結果との比較により検討されてきた。

正20面体相の構造について最も決定的な情報を与えると考えられるX線を用いた単結晶解析は、準結晶粒の大きさの最大値がせいぜい数 μm 程度しか得られない現状では困難である。したがって、非結晶物質に対する構造解析法、すなわち二体分布関数を基にした解析が残された有力な手法となる。

ここでは、単ロール法により作成したI相Al-Mn-Si, Al-Cr-Siの二体分布関数をMoK α によるX線回折測定により求め、計算が比較的容易な(3)および(4)のモデルの二体分布をこれと比較し、妥当なモデルを検討する。

第1図(a)はI相Al-Mn-Si, Al-Cr-Siの構造因子、第1図(b)はこれから求めた二体分布関数である。両合金は構造因子、二体分布関数共によく類似しており、これらの構造がほぼ同一であることを示している。

α 結晶相の構造データから求めた二体分布関数を計算したものが第2図(b)である。本来のスペクトルをGaussianで畳み込むことにより、構造因子を約17Åまでしか測定できないことにより生ずる二体分布の分解能のボケをシミュレートしてある。

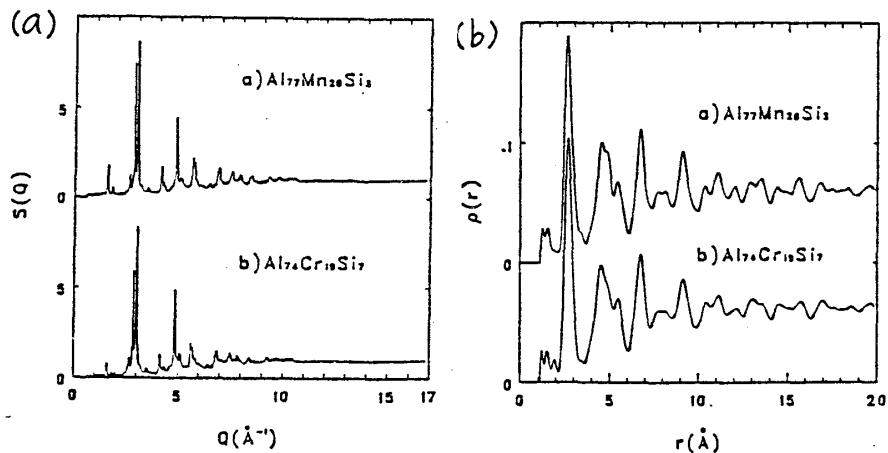
I相Al-Mn-Siから α 相

(結晶相)が析出する際

の両相の方位関係⁸⁾や、

EXAFS⁹⁾で求められたI相の第1-第2近接原子付近の動径分布が α 相のものに近いことなどから、この合金においてはI相と α 相の構造がかなり類似していることが予測されるが、この(b)とI相の二体分布(a)を較べると確かに両相の構造が類似していることがわかる。

第2図(c)は6次元空間から3次元空間への射影法により得た3次元ペンローズ・タイリング(3DPT)の各頂点に原子が存在すると仮定した場合の二体分布である。この二体分布は(a)と対比するとピークの高さに関しては一致が悪いがピーク的位置に関しては極めてよく一致しており、I相の原子構造が3DPTを反映していることを明確に示している。



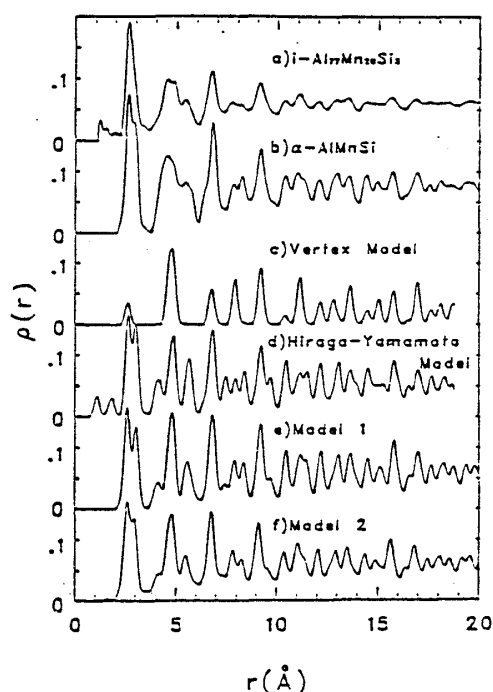
第1図

3DPTに基づいたモデルとして、密度、組成に関する考察から、3DPTを構成する二種類の菱面体の頂点にMnを置き稜線の中点または稜面の面心にAlを置くモデル⁴⁾が提案されたが、残念ながらこのモデルは電子線回折パターンと両立しないことが分かった。その後、第3図のように、平賀、山本ら⁵⁾によって、Al原子を3DPTを構成する二つの稜面体の対角線上に置くモデルが電子線回折パターンおよびX線回折プロファイルをよく再現することが示された。第3図に示されている数字はその位置におけるAl原子の存在確率である。このモデルについて計算した二体分布関数が第3図(d)である。測定スペクトル(a)とは必ずしも一致がよくない。3DPTに基づいて更によりモデルを作るにはI相Al-Mnと α 結晶相の構造の類似性に注目すべきである。ElserとHenry⁶⁾は、 α 相がMackay正20面体¹¹⁾をBCC配位に配列したものであって、この構造が3DPTの二つの稜面体で構成できることを明らかにした。同時にI相Al-Mnの構造が α 相のMackay正20面体の配列を準周期的なものにモディファイしたものである可能性があることを示唆している。Mackay正20面体は正20面体の12個の頂点にMnを配置しこれと中心を結ぶ線上の中点に12個のAlを、また最隣接Mnのほぼ中点に30個のAlを置いた $Al_{42}Mn_{12}$ のクラスターである。この中心は空孔点となっている。

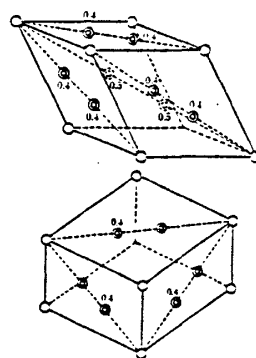
第2図(e)はこのアイデアに基づいて作った山本らのモデル⁷⁾を少しモディファイしたモデルの二体分布である。このモデルの作成には射影法を使用し、6次元空間からの射影に関する直交空間におけるサンプリング空間として、Mn用に大小二種類の菱面体それぞれ10個ずつからなる菱形30面体(一辺の長さ4.65Å)、Al用にこの菱面体と体積がその約 π^3 倍である同心の球の間にはさまれる球殻を用いた。こうして3次元空間に射影されたMn準格子点は3DPTと一致するがこのままではMackay正20面体が存在していないので、最近接Mn原子に関して正20面体対称を有する全てのMn準格子点をMackay正20面体の中心であると仮定してそこに空孔を作りこれと最近接Mn原子の中点にAlを配置することによりMackay正20面体を導入した。組成はほぼ $Al_{38}Mn_{28}$ となっている。

この(e)と実験結果(a)を比較すると、(e)では第一近接原子および第二近接原子付近のピークが明瞭に分裂しており(a)とはかなり異なる形に見える。ただし、 r の大きい領域では両者はよく一致する。

二体分布の第一ピークに対する各原子の寄与を解析した結果からこの差異の主な原因をMackay正20面体の外側のAl原子位置(第4図(a)の二重丸)が適切でないためであると考えて、この原子位置を第4図(b)のように中心方向に0.52Åずらしたモデルを作った。第2図(f)はこのモデルに対する二体分布である。これは(a)とかなりよく一致している。ピークの高さの r 依存性が両者で異なるのは実際の試料では長距離のコヒーレンシーが完全でないでデバイ・ワラー因子的なダンプングが加わっているためである。このモデルは構造因子についても実験結果を十分再現する。



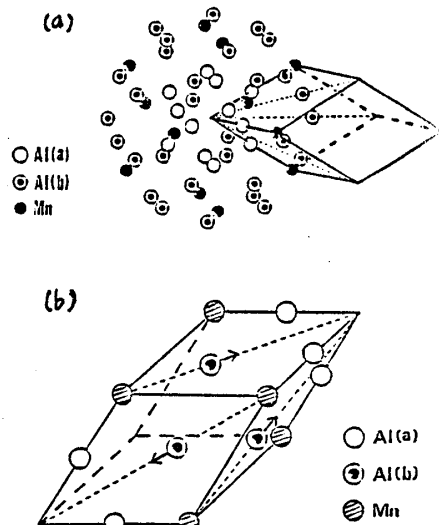
第2図



第3図

このように、3DPT中に正20面体対称点を中心とするMackay正20面体を導入することにより、X線回折で求めた構造因子、二体分布を十分な精度で再現するモデルを得ることができた。(1)、(2)のモデルについても検討する必要があるが、これらのアプローチは必ずしも互いに矛盾するものではなく、精度を上げていくにしたがって本モデルに近いものになっていくものと考えられる。

アモルファス $\text{Al}_{64}\text{Mn}_{16}\text{Si}_{20}$ の構造因子および二体分布関数を調べてみると、両者ともにI相のものをボカした形になっている。アモルファス相の構造因子には $\text{Pd}_{68}\text{U}_{28}\text{Si}_{4}$ 合金¹²⁾の場合と同様qの小さい領域に通常のアモルファス合金では観測されない小さなピークがみられる。Al-Mn-Si合金においてもPd-U-Siと同じようにアモルファス相とI相の構造は類似しており、本質的には両者は長範囲規則性が異なるだけのようなのである。



第4図

参考文献

- 1) M. Kuriyama, G. C. Long and L. Bendersky: Phys. Rev. Lett., 55(1985)849.
- 2) M. Audier and P. Guyot: Phil. Mag. B53(1986)143.
- 3) 鈴木秀次: 本報告書
- 4) K. Kimura, T. Hashimoto, K. Suzuki, K. Nagayama, H. Ino and S. Takeuchi: J. Phys. Soc. Japan, 55(1986)534.
- 5) K. Hiraga and M. Hirabayashi: Proc. 1st Int. Symp. for Science of Form, 621(1986)
- 6) K. Hiraga and S. Yamamoto: 第41会日本物理学会年会講演予稿集p408.
- 7) K. Hiraga and S. Yamamoto: 第42会日本物理学会講演
- 8) D. C. Koskenmaki, H. S. Chen and K. V. Rao: Phys. Rev. B33(1986)5328.
- 9) M. A. Marcus, H. S. Chen and G. P. Espinosa: Solid State Commun., 58(1986)227.
- 10) V. Elser and L. Henley: Phys. Rev. Lett., 55(1985)2883.
- 11) A. L. Mackay: Acta Crystallogr., 15(1962)916.
- 12) D. D. Kofalt, S. Nanao, T. Egami, K. M. Wong and S. J. Poon: Phys. Rev. Lett., 57(1986)114.