

Al-MnおよびAl-V準結晶微粒子

名大工、 名城大理工* 齊藤弥八、岡崎次男*, 美浜和弘

1. 緒言

液体急冷法以外にも種々の方法によって準結晶が形成されることが明らかにされ、その成長機構、安定性に関して新しい知見が得られつつある。このような状況の中で、我々は金属蒸気の凝縮によっても正二十面体相準結晶が得られることを見出した。我々の用いた金属蒸気の凝縮方法は、不活性ガス中で金属を蒸発、凝縮することにより金属の超微粒子を製造するガス蒸発法と呼ばれるものである。この方法を用いて、Al-Mn, Al-CrおよびAl-Vにおいて準結晶を生成した。今回は、先ず、Al-MnおよびAl-V準結晶微粒子の電子顕微鏡観察の結果を述べ、次にパターン解析により得られた原子構造に関する知見を紹介する。最後に、真空蒸着法によるAl-Mn準結晶膜作成の実験についても触れる。

2. ガス蒸発法による準結晶の作成

Al合金微粒子は100-200 TorrのHeあるいはArガスの雰囲気中、母合金を1つの蒸発源から蒸発する単蒸発源法あるいは2種類の金属を近接して並べた2つの独立な蒸発源から同時に蒸発する複蒸発源法により作成した。今回は、金属蒸気圧の制御が容易な後者の蒸発法を主に用いた。図1はこの蒸発法を説明する模式図である。蒸発した金属はガス分子と衝突して冷え蒸発源近辺(～5 mm以内)において凝縮して核を形成する。蒸発源の加熱によって生じた不活性ガスの対流によって核は上方に運ばれ冷えるとともに、核同志の衝突による融合成長を経て微粒子に成長する。核あるいは微粒子の冷却速度は蒸発源周囲の温度分布と対流の速度によって見積もることが出来る。例えば、Ar 100 Torr、蒸発源温度 $T_s = 2100^\circ\text{C}$ のとき、流速は約100 cm/sec、温度勾配は蒸発源から約5 mm離れた位置で凡そ $1000^\circ\text{C}/\text{cm}$ である。これらの数値から上記の蒸発条件においては $10^5^\circ\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度が得られることがわかる。この値は、液体急冷法により準結晶を生成するときの冷却の見積もりと同じ桁である。

正二十面体相準結晶は図1に示した成長領域Bに生成するが、その領域に成長する微粒子全体の約10%にすぎない。他の微粒子はfccのAlあるいは平衡相の合金である。図2にAl-V準結晶微粒子の電子顕微鏡像を示す。外形は真球に近い球であり、内部には20-100 Åの粒状の不規則なコントラストが観察される。準結晶微粒子の大きさは500-3000 Åの範囲に分布していた。1つの微粒子全体は準結晶単相であるが、100 Åオーダーのグレインから成るモザイク構造を持っていた。これらの形態・組織はAl-Mn, Al-CrおよびAl-Vに共通した特徴である。しかし、電子回折図形には、Al-VとAl-Mnとでは以下に述べるような違いが見られる。(Al-Crからの回折図形はAl-Mnからのものと類似している)。第1の違いは弱い反射の相対強度である。図3(a)および(b)はそれぞれAl-MnおよびAl-V準結晶微粒子の2回対称軸からの回折図形を示す。Al-Vにおいては、主要な反射を結ぶ線上にある反

射はAl-Mnの場合に比べ強いことが分かる。第2の差は、回折斑点の分裂および散漫散乱がAl-Vにおいて著しいことである。このことから、Al-V準結晶の方が静的欠陥の多い構造であることが予想される。

3. 光学変換法によるパターン解析

2回、3回および5回対称軸から得られた電子回折図形をもとに構造因子の自乗の分布を表わす光学マスクを作成し、これを光学的にフーリエ変換しパターン合成を行なった。得られたパターン図形には三次元ペンローズタイル張りの基本的性質である τ^2 のスケーリング則($\tau=1.618\cdots$ 、黄金比)が見出され、すべての主要なピークは菱面体の稜の長さを $4.66\pm0.10\text{ \AA}$ (Al-Mn), $4.70\pm0.10\text{ \AA}$ (Al-V)とする三次元ペンローズタイルの頂点-頂点の相関ベクトルに一致した。図4はAl-Mn準結晶の2回軸投影パターン図形である。今回行なったパターン解析の精度の範囲においては、Al-MnとAl-Vのパターン図形は基本的に同じであった。ペンローズタイル張りを基本とした構造モデルは、菱面体の頂点にMn原子を置き、Al原子を(1)面心、(2)稜心あるいは(3)面对角線を $\tau:1:\tau$ に内分する2点(占有確率 ≤ 0.5)に置く3つのモデルに分けることが出来る。図5(a), (b)および(c)にこれらの3つの構造モデルから得られるベクトル集合を示す。丸印はMn-Mn原子間の相関を、三角印はMn-Al原子間の相関を表わす。モデル(3)が図4と最もよく合い、このモデルが有望であることを示している。

4. 真空蒸着法による準結晶の作成

NaCl(001)上にエピタキシャル成長したAl単結晶膜(厚さ約200Å)の上にMnを膜厚にして40Å真空蒸着した。Mnを蒸着するときのAl膜の温度を 260°C に加熱しておいた場合には正二十面体相が得られた。その明視野像および暗視野像を図6に示す。この図から得られた蒸着膜は多結晶であり1つのグレーンは約2nmであることがわかる。図6の左下に示した5回対称の回折図形は約2nmのプロベ径の電子線によるnm-回折によるものである。いままでのところ、準結晶膜は得られていない。

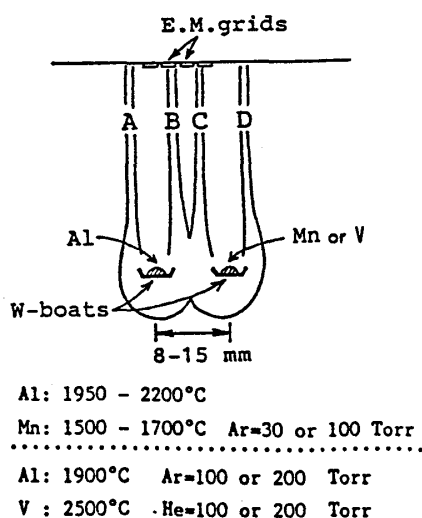


図1 複蒸発源法

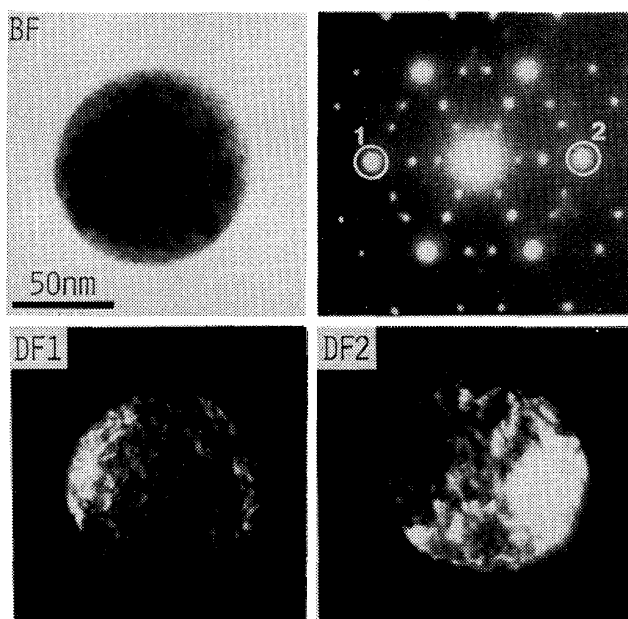
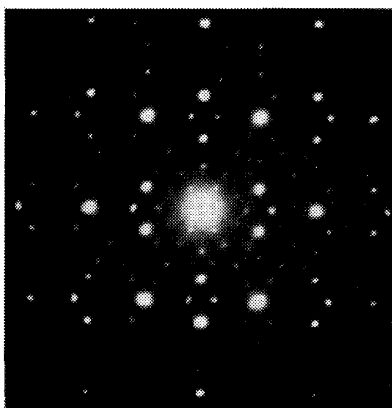


図2 Al-V準結晶微粒子



Al-Mn



Al-V

図3 2回対称軸から得られた電子回折図形

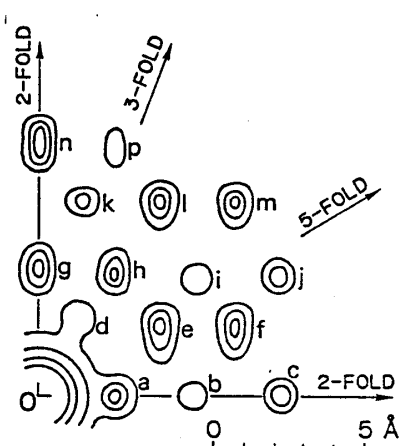
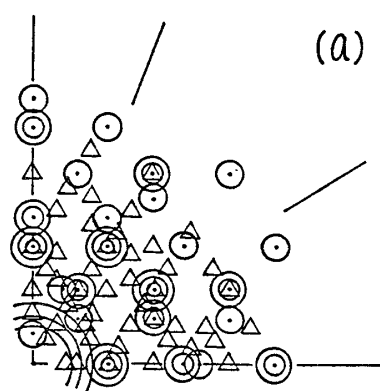
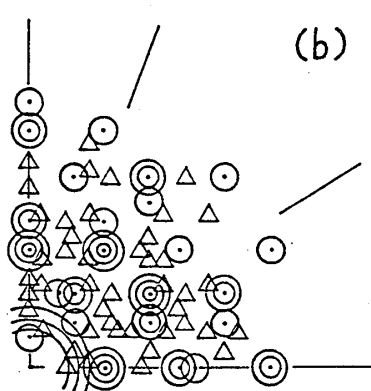


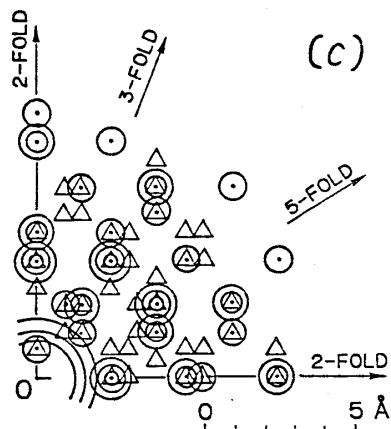
図4 準結晶の2回軸投影
パターン図形



(a)



(b)



(c)

図5 (a) 面心、(b) 稜心 および(c) 面对角線上 2-siteモデルのベクトル集合

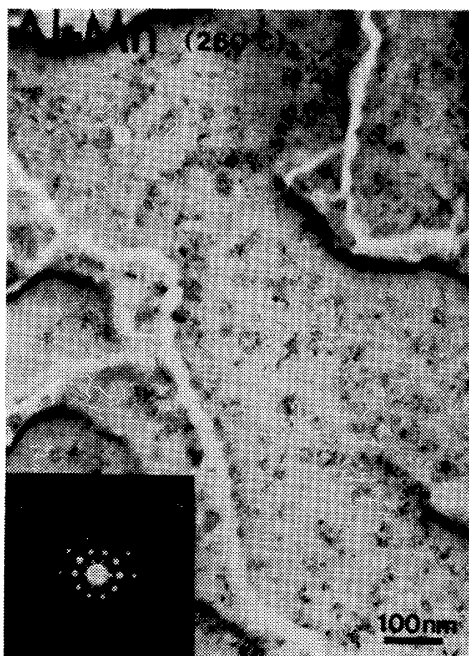


図6 真空蒸着法
により作成した
Al-Mn準結晶膜
の明視野像(左)
および暗視野像(右)