

収束電子回折法による Al-Mn, Al-Mn-Si 系準結晶の研究

東北大学 理学部 田中通義 寺内正己

われわれは、準結晶の構造を議論するには従来おされていよりもっと詳細で精密な回折図形を撮ることが必要であるとの観点から、収束電子回折法と微小領域からの平行電子線による回折法によって準結晶を調べた。

1) Al₁₃Mn

この合金の準結晶相の電子顕微鏡写真是非常にこまかい ($\leq 10\text{nm}$ 以下) 白黒のコントラストのみによる特徴である。通常の電子回折図形は、5回 (10回)、3回 (6回)、2回の回折対称があるかのようにみえる。しかし、収束電子回折図形ではこのような対称性はあらわれない。すなわち、長さ約 100nm 、電子線の照射領域 1nm 中 $\sim 20\text{nm}$ 中で撮った収束電子回折図形は5, 3, 2回軸のいふを示さない。このことは照射領域内での合金がこれらの対称性をもっていないことを示している。準結晶の配列があっても、そのグレインが非常に小さいことを示唆している。5回軸方向の入射であらわれる菊池バンドは中の広いバンドともう一つ中の狭いバンドを重ね合せからなっている。このバンドの強度のプロファイルがその中央に尖った対称性になっている。これは、二つのバンドを作り出す二つの格子面が平行でなく相対的に傾いていることを意味している。また、高次ラウエ帯反射が殆んど観測されない。これは、結晶構造因子が散乱角に対して急速に減衰していることを意味しており、原子配列が準結晶の格子の席からずれていることを暗示している。

入射電子線の散乱角 $\leq 3 \times 10^{-5}\text{rad}$ と非常に小さく抑え、しかも照射面積を大きくしないうようにして (約 100nm 中) 撮った回折図形をよく調べると、各反射は小さな回折点の集まりであることがわかる。各回折点の中から準結晶粒の直径は 20nm 以下と見積られる。各斑点をこの粒子は近似的には同一の方向を向いているが、実は互いに不連続的に微小な角をなしていることを意味している。面間隔 $0.54\text{\AA}$ に対応する反射が最も低角度にあらわれる反射で、それより低角度側には反射を見い出すことができなかった。もし準結晶の概念どうり、格子が準周期であれば、任意に長い面間隔が考えられ、低角度側に決まった反射があらわれるはずである。実験事実が準結晶粒が小さすぎて、大きい面間隔が、回折点を作り出すほどには、出来ていないことを示している。

この合金でもう一つ重要なことは、動き方向に一直線上に並ぶべき反射点、その線からずれて zig-zag 状になることである。この現象は、5回軸入射のとき、10回対称をなす回折点のうち、となり合う二方向で顕著である。この zig-zag 的ずれは面間隔が大きい程大きく、 $2.05\text{\AA}$ の面間隔に対応する反射ではずれが殆んどない。原子間距離がこの程度であることを考えると、最近接原子は正しい配置をとるか、 ± 2 , ± 3 最近接原子は準結晶で許される席からずれていると考えられる。この回折点のずれに対応する原子面の角度のずれは平賀らの撮った高分解能電子顕微鏡像の中にみることが出来る。このようなずれまたは歪を Lubensky らは "異方的な phason 歪" と表現している。

以上にみたように、 Al_4Mn 合金では通常の電子回折図形は正20面体の対称性を示す。しかし、一歩ふみ込んで収束電子回折図形をみると、期待される対称性はあらわれない。準結晶と考えられる粒子は非常に小さく、許される席からの原子の変位も大きく、歪が蓄積されおり、長距離的な意味において準結晶かできていると結論するには早すぎる。

2) $Al_{74}Mn_{20}Si_6$

$Al-Mn$ 合金に Si を添加すると“準結晶性”がよくなることが知られている。Bendersky と Kaufman は、 Si を加えた試料から、かなりよい10回対称を示す収束電子回折図形を得た。詳細にみると必ずしも完璧な対称性を示しているとは言いえないが、正20面体の対称性の存在を強く印象付けるものである。我々も、 Si を添加した $Al_{74}Mn_{20}Si_6$ を作成してもらい、電子回折法によって結晶学的な立場からこの合金を調べた。

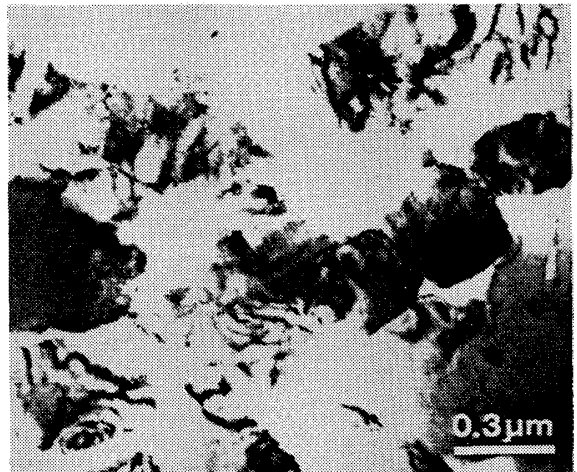
この合金の電顕像を下の写真に示す。直径 $0.3\mu m$ 程度のクレーンがあり、その中には等傾角干渉縞がみられ、一見、金属の蒸着膜のような印象を受ける。しかし、電子回折による調べると依然として、一つのクレーンは小さなサブクレーンからなり、金属のような弾性的に連続的にベンドしているのではなく、不連続的に変位をかまえていることがわかった。次に、5回軸に平行な入射で、加速電圧 $60 kV$ でとった収束電子回折図形を示す。a) は零次ラウエ帯反射の対称性、b) は高次ラウエ帯反射の対称性がよくみえるように短けた。

Al_4Mn の結果と比較するとラウエの中にも明瞭な模様がみられ、高次ラウエ帯の反射リンクが決めみえる。菊池バンドは強いコントラストをもち、形はその中心に近して対称的である。平行ビームによる電子回折図形では、 $8.54 \text{ \AA}$ の反射の内側に $13.7 \text{ \AA}$ の反射、場合によっては $22.7 \text{ \AA}$ の反射もみえる。

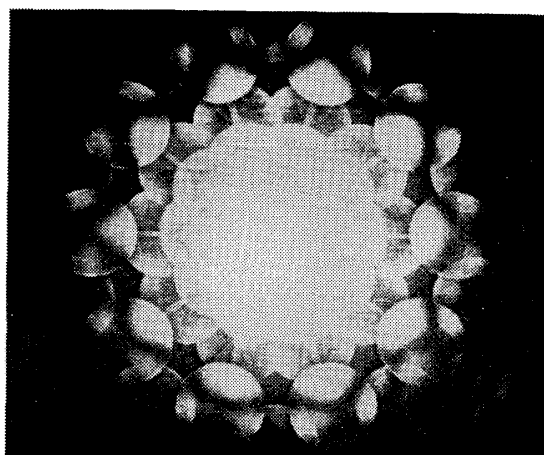
これらの強度は Bendersky らのものより強く、収束電子回折図形も、散らつものよりはるかによい対称性を示している。回折斑点の方位角方向への zig-zag なずれも減少した。このような結果から、原子の許される席からの変位が減り、いわゆる“phonon歪”も減り、長距離秩序が上がり、準結晶粒は大きくなった。

準結晶には数種類の原子の席があり、 Al によって無理に占められていた席が Si によって置き換えられたことにより、歪がかなり解消され、秩序度が上がったと考えられる。ただ、クレーン間の方位のずれは Al_4Mn より大きいように思われる。要するに事実として、この結晶を液体窒素温度に冷却しても高次反射の強度の増加が通常の結晶にくらべてきわめて小さく、非常に高いデバイ温度をもっていることである。

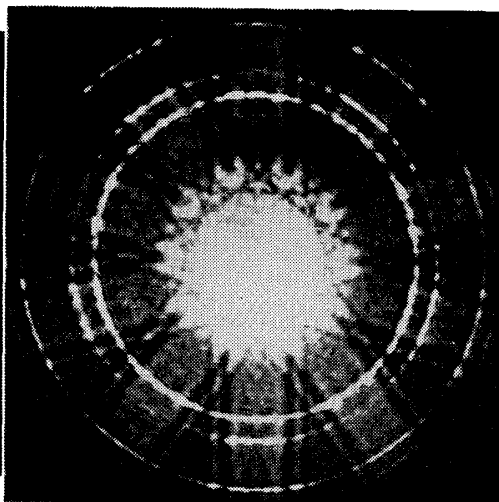
この合金の真解の決定を行った。Bendersky らはこの真解を $m\bar{3}5$ とあると報告した。彼らは、収束電子回折図形にあらわれる強い反射の対称性に着目し、 $m\bar{3}5$ の結果を



a)



b)



得た。我々は、3次元
反射の対称性を十分
調べた。我々は初期
のデータより、その
真群は 235 と報告し
たが、これは誤りであ
ることか判明した。現
在までの精度では、
 $m\bar{3}5$ として十分であ
ることかわかった。

すなわち、全作図形
(写真に示した図形)

真群	回折群	明視野 図形	全作 図形	暗視野 図形	土台暗視野 図形
235	$5m_R$ (Projection) $5m_{1R}$	$5m$ $10mm$	5 $5m$	$\begin{cases} 1 \\ m_2 \end{cases}$ $\begin{cases} 2=1R \\ 2m_v m_2 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ m_R \\ 1 \end{cases}$ $\begin{cases} 1 \\ m_v 1R \\ 1 \end{cases}$
$m\bar{3}5$	$10Rmm_R$ (Projection) $10mm_{1R}$	$10mm$ $10mm$	$5m$ $10mm$	$\begin{cases} 1 \\ m_2 \\ m_v \end{cases}$ $\begin{cases} 2 \\ 2m_v m_2 \end{cases}$	$\begin{cases} 2R \\ 2Rm_2 \\ 2Rm_v \end{cases}$ $\begin{cases} 21R \\ 21Rm_v \end{cases}$

は、真群 235 では 5 回回転対称のみを示す。真群 $m\bar{3}5$ では 5 回回転対称に鏡映面を
加えた $5m$ を示すはあふある。写真には $5m$ の対称性を示しているし、入射方向と 5 回軸
から少しずつかえて、多数の反射についてチェックしたか、鏡映面があることかわかった。
鏡映対称の破れは何かあるか、これは単結晶の不完全性によると考えられるかよいと思わ
れる。

結晶学的な問題点として、中心対称の有無の 3 次元的理解はまだ不十分と思われる。た
とえば、水分子の 3 次元モデル・スライダでは、花形 20 面体しか中心対称をもたない。
これとつながり他の多面体は中心対称をもっていない。にも拘らず、収束電子回折図形は
中心対称をもつ $m\bar{3}5$ の対称性を示している。回折図形の強度を説明するモデルとして
6 次元空間での超立方格子を考えると、そこでは中心対称をもつ単位胞を考えた方が容易
なようである。我々は、3 次元の結晶による対称性の理解は可能であるにちがいない
し、必要であると思う。