

論文の内容の要旨

論文題目 準結晶のフォノン-フェイゾン弾性に関する研究

氏名 肖 英紀

1. 緒言

準結晶とは、結晶に許されない回転対称性および準周期性に特徴づけられた構造秩序を持った物質群であり、その構造は高次元結晶の実空間断面として記述される。構造の高次元性を反映して、準結晶には実空間における格子変位の自由度(フォノン自由度)に加えて、それに直交する補空間方向の格子変位の自由度(フェイゾン自由度)が存在する。準結晶の弾性論はフェイゾン自由度を組み入れた形で定式化され、(通常の結晶と同様の)フォノン弾性に加え、フェイゾン自由度に起因するフェイゾン弾性、両者の結合項(フォノン-フェイゾン結合)の存在が導かれる。準結晶の特殊な構造秩序がフェイゾン弾性に関連したエントロピーの効果で実現している、とする理論的予測がなされているが、準結晶のフェイゾン弾性に関する実験的研究手段が限られていることもあり、いまだにフェイゾン弾性が準結晶構造の安定性に本質的に関わっているかどうか結論が出るには至っていない。また、準結晶中にしばしば観測される新規な現象がフェイゾン弾性によって解釈されているが、そのような現象が準結晶に本質的なものなのか、その発現機構の詳細は解明されていない。さらに、フォノン-フェイゾン結合の存在が上記問題に影響を及ぼすことが予測されている。本研究では、準結晶の特殊な弾性に関する実験的情報を得ることを目的とし、(1) Al-Cu-Fe 系正 20 面体準結晶のフォノン-フェイゾン結合定数の評価、(2) Al-Pd-Mn 系正 20 面体準結晶のメカニカルスペクトロスコーピーを実施した。

2. 正 20 面体準結晶のフォノン-フェイゾン結合定数の評価

2.1 背景および目的

これまで、フォノン-フェイゾン結合に関する実験的研究はなされていなかったが、最近 Edagawa によって、近似結晶に自発的に導入されたフォノン歪を測定することにより、対応する準結晶のフォノン-フェイゾン結合定数を実験的に評価する手法が定式化された[1]。近似結晶とは、準結晶と高次元法により関連づけられる結晶であり、得られる構造は周期性をもつ。近似結晶は対応する準結晶に一樣なフェイゾン歪が導入された構造とみなすことができる。ここで、準結晶に一樣なフェイゾン歪が導入されたとき、フォノン-フェイゾン結合の存在により、フォノン歪が自発的に導入されることが弾性論から要請される。このときフォノン歪の大きさはフォノン-フェイゾン結合定数に比例する。したがって、近似結晶に内在するフォノン歪を測定すれば、フォノン-フェイゾン結合定数が実

験的に評価できる。本研究では、代表的な Mackay 型として知られている Al-Cu-Fe 系正 20 面体準結晶(I 相)および 2/1-4/1 菱面体近似結晶(R 相)の格子定数精密測定を行い、フォノン-フェイゾン結合定数を実験的に評価することを目的とした。

2.2 実験方法

Al(5N), Cu(4N), Fe(4N)の高純度原料を $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{10.5}$ の仕込み組成で秤量後、アーク溶解法を用いて溶解し、母合金を作製した。さらに、得られた母合金を単ロール法により融液から急速凝固することで、フレーク状試料を得た。この急速凝固試料を Ta 箔で包み、I 相については真空封入後 750°C で 12 時間熱処理を施し、R 相については真空封入後 680°C 6 日間熱処理を施すことで、所定の試料とした。これらを粉砕し、粉末 X 線回折法による格子定数の精密測定を行った。格子定数の精密化のために、内部試料法(標準試料 NIST Si powder 640c)による系統誤差の補正、 $K\alpha 2$ 線の除去、装置関数のデコンボリューション、ピークフィッティングを行った。

2.3 実験結果および考察

I 相および R 相の粉末 X 線回折スペクトル($K\alpha 2$ 線除去データ)を図 1 に示す。標準試料 Si 以外のピークについて、750°C で熱処理した試料では I 相の指数付けができ、680°C で熱処理した試料では R 相の指数付けができた。種々の解析により真のピーク位置を決定し、I 相の準格子定数 $a_q = 4.4611 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ および R 相の格子定数 $a = 19.857 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 90.105 \pm 0.08 \text{ \AA}$ を得た。 a_q から、一様なフェイゾン歪のみ導入した R 相の格子定数(a_0 , c_0)を算出し a , c と比較することで、最終的に $K_3 / \mu = 0.004 \pm 0.005$ を得た。ここで、 K_3 はフォノン-フェイゾン結合定数、 μ は剛性率である。これは、Mackay 型である Al-Mn 系における計算値 $K_3 / \mu = 0.003 \sim 0.02$ [2] と大きさ、符号ともに良く一致している。Al-Cu-Fe 系 I 相の $\mu = 68 \text{ GPa}$ [3] を用いると、 $K_3 \approx 0.3 \text{ GPa}$ と求まった。本研究は、Mackay 型正 20 面体準結晶のフォノン-フェイゾン結合定数を実験的に評価した初めての例である。

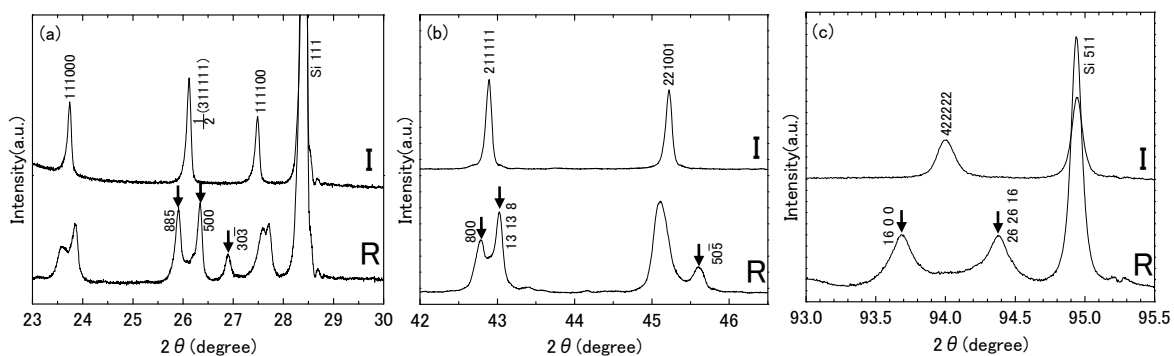


図 1. I 相および R 相の粉末 X 線回折スペクトル

3. 正 20 面体準結晶のメカニカルスペクトロスコピー

3.1 背景および目的

準結晶の弾性はフェイゾン自由度の存在から、従来知られてきた結晶などの弾性動力学とは異

なる弾性動力学に従うことが予想される。Rochal らの正 20 面体準結晶の弾性動力学モデル[4]によると、準結晶に周期応力に加えた際、フォノン-フェイゾン結合を通してフェイゾン弾性に起因した力学的緩和が誘起され、内部摩擦が生じる。つまり、フォノン-フェイゾン結合が存在すれば、準結晶では必然的に内部摩擦を生じることになる。内部摩擦測定は、一般に、固体中に存在する種々の格子欠陥ダイナミクスあるいは緩和現象に関する情報を敏感に検出することができ、準結晶の弾性動力学の情報を得る上で有効な手段であると考えられる。本研究では、Al-Pd-Mn 系正 20 面体 (I-)準結晶および Al-Pd-Mn-Si 系 1/1-, 2/1-近似結晶の内部摩擦を測定することにより、内部摩擦へのフェイゾン自由度の寄与を明らかにするとともに、フォノン-フェイゾン弾性動力学に関する知見を得ることを目的とした。

3.2 実験方法

Al(5N), Pd(3N), Mn(4N), Si(5N)の高純度原料を I-準結晶、2/1-近似結晶、1/1-近似結晶それぞれ $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_8$, $\text{Al}_{69.5}\text{Pd}_{23.0}\text{Mn}_{6.2}\text{Si}_{1.3}$, $\text{Al}_{67.5}\text{Pd}_{11.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Si}_{6.5}$ の仕込み組成で秤量後、アーク溶解法を用いて溶解し、母合金を作製した。I-準結晶については、母合金を高純度アルミナるつぼ(内径 16 φ)に詰め石英管に真空封入した後、ブリッジマン法により 4~6cm の単準結晶インゴットを得た。さらに、単準結晶の一部を粉砕し、プラズマ活性化焼結(PAS)を用いて焼結体を作製した。2/1-および 1/1-近似結晶については、母合金を真空封入した後、800°C25 時間の熱処理を施した。これらを粉砕し、PAS を用いて焼結体を作製した。試料評価には背面反射ラウエ法、粉末 X 線回折法、走査型電子顕微鏡を用いた。各焼結体および単準結晶を $35 \times 4 \times 1^t \text{ mm}^3$ の板状に成形し、測定用試料とした。単準結晶は長手方向が正 20 面体準結晶の 2 回、3 回、5 回軸となるように方位を定めた。内部摩擦測定は TA インスツルメンツ社 Dynamical Mechanical Analyzer (DMA)を用いて、曲げモードで室温から 600°Cまでの温度範囲で行った。

3.3 実験結果および考察

図 2(a)-(c)に Al-Pd-Mn 系正 20 面体準結晶および Al-Pd-Mn-Si 系 2/1-, 1/1-近似結晶の内部摩擦 $\tan \delta (=Q^{-1})$ の温度依存性をそれぞれ示す。高温で指数関数的に増加するバックグラウンドを仮定してピークフィッティングを行った結果を図中に示す。A-H で示したピークは全て緩和型であり、それぞれ緩和時間 τ をもつアレニウス型の熱活性化過程に対応する。熱活性化解析から、各ピークの活性化エンタルピー H (eV)および頻度因子 τ_0^{-1} (s^{-1})を求め、表 1 にまとめた。ピーク B の熱活性化パラメータから、ピーク B の起源は多数の原子が関与する集団的な緩和過程であることが示唆される[5]。この熱活性化パラメータの値は、コヒーレント X 線散乱実験によるフェイゾンモードの動的観測[6]および透過型電子顕微鏡(TEM)によるフェイゾン欠陥の緩和その場観察[7]から得られた値と対応している。また、準結晶において観測されたピーク B は、1/1-近似結晶では観測されず、このことは X 線散漫散乱実験[8]の結果と対応している。2/1-近似結晶ではピーク B に対応する緩和ピークが観測されたが、非常に弱いピーク強度であった。したがって、準結晶において観測されたピーク B はフェイゾン自由度に起因した緩和過程に対応しており、その機構は集団的に相関をもったフェイゾンジャンプであることが示唆される。フォノン-フェイゾン弾性動力学モデルに基づ

いて、このピーク強度からフォノン-フェイズン結合定数の大きさが $|K_3|/\mu \approx 0.007$ と見積もられた。この値は(1)で評価した値とほぼ一致している。一方、弾性動力学モデルが予測する内部摩擦の異方性は観測されなかった。

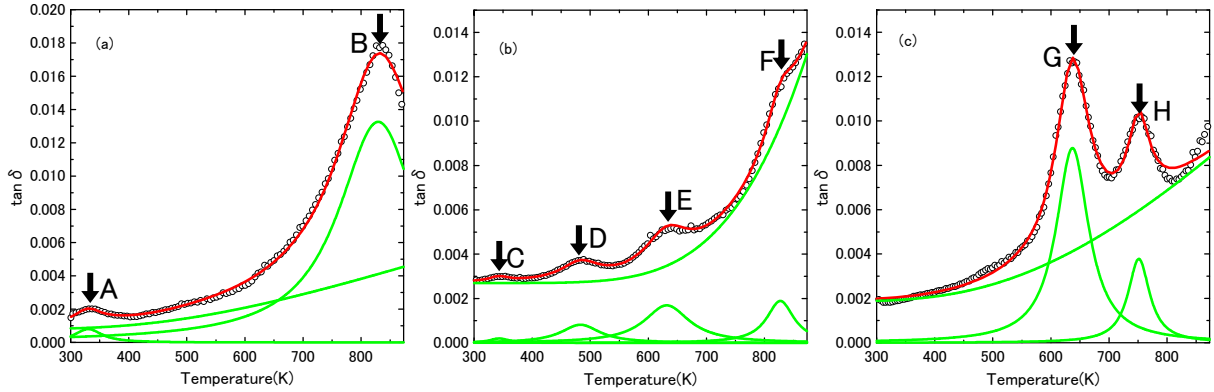


図 2. (a)I-準結晶および(b)2/1-, (c)1/1-近似結晶の内部摩擦の温度依存性

表 1. 内部摩擦ピーク A-H の解析結果

	T_p (K)	$\tan \delta \times 10^{-4}$				
	for $f = 0.1\text{Hz}$	τ_0^{-1} (s^{-1})	H (eV)	i-phase	2/1-phase	1/1-phase
A(C)	330	$10^{12}\sim 10^{15}$	0.8~1.0	8	2	-
B(F)	830	$10^{21}\sim 10^{25}$	3.4~4.1	130	19	-
D	490	10^{15}	1.4	-	8	-
E(G)	630	$10^{14}\sim 10^{15}$	1.8	-	17	88
H	750	10^{16}	2.4	-	-	38

4. 結言

X線回折法を用いて Al-Cu-Fe 系正 20 面体準結晶および 2/1-4/1 菱面体晶近似結晶の格子定数の精密測定を行い、近似結晶に自発的に導入されたフォノン歪を評価することにより、フォノン-フェイズン結合定数を定量的に評価した。 $K_3/\mu \approx 0.004$ は符号、絶対値ともに Al-Mn 系正 20 面体準結晶の構造モデルを用いた計算機シミュレーションによる値と良く一致している。また、Al-Pd-Mn 系正 20 面体単準結晶および Al-Pd-Mn-Si 系 1/1-, 2/1-近似結晶の高温内部摩擦測定を室温から 600°C の温度範囲で実施した。準結晶において観測された 550°C 近傍の緩和型ピークは 1/1-近似結晶では観測されず、2/1-近似結晶では非常に小さいピーク強度であった。このピークの活性化パラメータは種々のフェイズン自由度の動的観測と対応しており、このピークの起源は集団的に相関をもったフェイズンジャンプであることが示唆される。このピーク強度からフォノン-フェイ

ゾン結合定数の大きさが $|K_3|/\mu \approx 0.007$ と見積もられた。この値は(1)で評価した値とほぼ一致している。

参考文献

- [2] W. J. Zhu and C. L. Henley, *Europhys. Lett.* **46**, 748 (1999).
- [1] K. Edagawa, *Phil. Mag. Lett.* **85**, 455 (2005).
- [3] K. Tanaka, Y. Mitarai and M. Koiwa, *Phil. Mag.* **A73**, 1715 (1996).
- [4] S. B. Rochal and V. L. Lorman, *Phys. Rev.* **B66**, 144204 (2002).
- [5] M. Feuerbacher, M. Weller, J. Diehl and K. Urban, *Phil. Mag. Lett.* **74**, 81 (1996).
- [6] S. Francoual, F. Livet, M. de Boissieu, F. Yakhou, F. Bley, A. Letoublon, R. Caudron, and J. Gastaldi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 225501 (2003).
- [7] M. Feuerbacher and D. Caillard, *Acta Materialia* **54**, 3233 (2006).
- [8] ²¹ M. de Boissieu, S. Francoual, Y. Kaneko, and T. Ishimasa, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 105503 (2005).