

準結晶とバルク金属ガラスの軟 X 線発光分光 Soft X-ray Emission Spectroscopy of Quasicrystals and Bulk Metallic Glasses

曾田 一雄
Kazuo Soda*

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-860, Japan.

*e-mail: j45880a@cc.nagoya-u.jp

In order to understand the stability of the unique structures in quasicrystals (QC) and bulk metallic glasses (BMG) from a viewpoint of their electronic structure and chemical bonding, we have investigated the correlation between their local atomic arrangements and electronic structures by combining soft X-ray emission spectroscopy with photoelectron spectroscopy and cluster calculation. Some results for Al-Co-M (M = Ni, Cu) two-dimensional QC's and Pd-based BMG are presented and discussed.

準結晶 QC とバルク金属ガラス BMG は、いずれも並進対称性を持たず、結晶でない合金である。QC は高い回転対称性を有し、熱力学的に安定に存在するが、BMG は熱力学的に不安定にもかかわらず結晶化へ大きな抵抗を示す。

これまでに、自由電子をもつこれらの合金では、自由電子波と陽イオン分布との干渉で生じる擬ギャップ電子構造によって電子系のエネルギーが低下し、特異な原子配置が実現すると提案されている。一方、これらの合金は遷移金属 TM を多く含み、構造安定性に対する TM *d* 電子系の寄与も大きいと考えられる。

そこで我々は、放射光励起の軟 X 線発光分光 XES と光電子分光 XPS (UPS) およびクラスター計算とを併用してこれらの物質の特異な原子配置の安定性について電子構造の観点から調べている。ここでは、Al-Co-M (M = Ni, Cu) 2次元 QC と Pd 基 BMG についてこれまでに得た結果を紹介する。

XES 測定は、Photon Factory BL-2C および BL-11B で行い、XPS (UPS)測定は、SPring-8 BL25SU、BL47XU および UVSOR-II BL5U にて行った。クラスター計算には DV- $X\alpha$ 法による SCAT code を一部修正して用いた。

図 1 に Al-Co-Ni の TM $L\alpha$ XES および XPS スペクトルをクラスター計算の結果と比較した[1,2]。計算に用いたモデルク

ラスタは、最近の電子顕微鏡観察結果に基づいて TM を配置した 2 層構造をとる。2次元 QC では、この層状クラスターが積層した 10 角形カラム様構造が“重なり規則”によって準周期的に配列しているとも見なせる。電子顕微鏡観察では Co と Ni を区別することが難しいが、計算では Co と Ni による TM サイトの占有の仕方によって TM 3*d* 状態密度分布 DOS が異なる。XES 測定の結果と比較すると、クラスター中心を Co よりも Ni が占める、図 1 で TM1 = Ni, TM2 = Co とする配置(b)をとると考えられる。しかし、配置(a)とのエネルギー差は小さく、互いのサイトを占めやすいだろう。実際、Co と Ni の組成比に依存してクラスター中

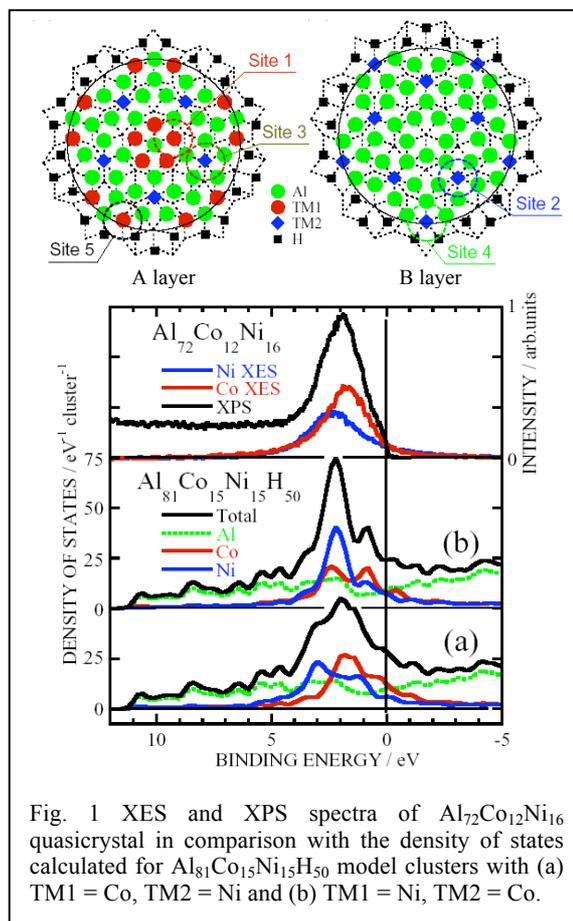


Fig. 1 XES and XPS spectra of $\text{Al}_{72}\text{Co}_{12}\text{Ni}_{16}$ quasicrystal in comparison with the density of states calculated for $\text{Al}_{81}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{H}_{50}$ model clusters with (a) TM1 = Co, TM2 = Ni and (b) TM1 = Ni, TM2 = Co.

心の対称性の破れや準周期タイリングの違いなどが報告されている。その意味で TM $L\alpha$ XES の組成依存が興味深く、今後の課題である。他方、計算結果の AI 部分状態密度には、フェルミエネルギー近傍に擬ギャップが見られるが、放射光を用いた XES 測定による検証はできていない。

図 2 に Pd-Ni-P BMG の結果についてまとめた[3,4,5]。比較した計算は、結晶相から抽出した $\text{Pd}_3\text{Ni}_6\text{P}$ 三角プリズムクラスターに対する結果である。P $K\alpha$ XES スペクトルは、約 1 eV 高束縛エネルギー側へシフトしているように見えるが、この原因はよく分かっていない。この測定では光子エネルギーの較正に標準物質との比較を用いた点が図 1 の TM $K\alpha$ XES 測定における弾性散乱を用いた較正と異なり、シフトの原因かもしれない。しかし、全体的には、励起光子エネルギーに対する価電子帯 XPS (UPS) スペクトルの形状変化とともに、XES スペクトルは計算結果とよく対応している。したがって、このガラス相にも P を中心とした共有結合性の強い $(\text{Pd,Ni})_9\text{P}$ 局所構造が存在すると考えられる。このクラスターは、 SiO_2 ガラス同様、その表面にある金属原子を共有してクラスターのランダムネットワークを形成し、熱力学的に高い安定性をもったアモルファス相を生み出すであろう。実際、2つの $(\text{Pd,Ni})_9\text{P}$ クラスターが面、辺、あるいは頂点を共有しても電子構造は大きく変わらないことが計算で示された。このように、共有結合性の発達した単位構造（クラスター）形成による内部エネルギーの低下と単位構造がランダムネットワークを形成する（エントロピー増加）機構の存在とが安定なアモルファス相の出現に重要と思われる。今後、P 周りに共有結合性が高い Pd 基 BMG と対比して、金属結合性も重要となる Zr-Ni-Cu-Al などの Zr 基 BMG の電子構造と相安定性の関係も明らかにしたいと考えている。

放射光励起 XES は、励起光子エネルギーが可変であり、弾性散乱光を用いて発光分光計を較正すれば、より精度の高い分析ができる。今回対象とした 2次元 QC と Pd 基 BMG に対して XPS(UPS)では d 電子系が強調されるため、AI や P などの sp 電子系の高分解能 XES 測定が望

まれる。また、光子エネルギー可変性を用いて共鳴現象が利用でき、非占有電子構造を探ることも可能であろう。

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科の犬飼学、宮崎秀俊、太田俊二、鈴木孝治、加藤政彦、八木伸也、長谷川正、名古屋大学エコトピア科学研究所 竹内恒博、東北大学金属材料研究所 和田武、横山嘉彦、RIMCOF 西山信行、愛知教育大学 佐藤洋一、豊田理化学研究所 水谷宇一朗、弘前大学 手塚泰久、大阪府立大学 岩住俊明の各氏との共同研究である。また、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「金属ガラスの材料科学」および名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「同位体が拓く未来」から一部補助を頂いた。ここに感謝の意を表す。

References

- [1] M. Inukai *et al.*, *Z. Kristallogr. to be published.*
- [2] M. Inukai *et al.*, *Phil. Mag.* **87**, 3003 (2007).
- [3] S. Ota *et al.*, *Abst. 5th Int. BMG Conf.* (2006).
- [4] D. Fukamaki *et al.*, *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy* **54**, 754 (2007).
- [5] K. Soda *et al.*, *Abst. 25th PF Symposium*, (2008).

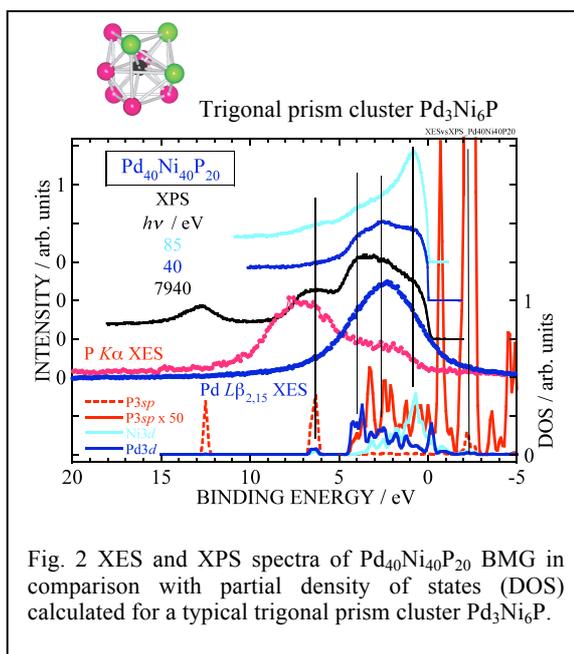


Fig. 2 XES and XPS spectra of $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ BMG in comparison with partial density of states (DOS) calculated for a typical trigonal prism cluster $\text{Pd}_3\text{Ni}_6\text{P}$.