

新種の完全準結晶, Zn-Mg-Y系 — その格子振動スペクトルは結晶とどれほど違うか —

結晶とは本質的に異なる, 奇妙な対称性をもつ新物質群「準結晶」の熱力学的性質については, これまで2度にわたって紹介してきました(阪大化学熱学レポートNo.15, p.16 (1994) およびNo.18, p.22 (1997)). 今回は, 新種の準結晶を同様の手法で調べることににより, その格子振動が結晶とどう違うのか研究しました.

1984年に準結晶が発見されて今日まで, 熱力学的に安定な“icosahedral phase”には2種類のものが知られてきました. 一つは, Al-Cu-M(M=Fe, Ru or Os) など Al-TM で表せるもの, もうひとつがここで紹介する Zn-Mg-RE (RE=Y, Gd, Dy, Ho or Er) で表せる“Frank-Kasper type (あるいはBergman type)”と呼

ばれる新種のものです.

今回用いた準結晶試料 (icosahedral phase) のひとつは $\text{Zn}_{55}\text{Mg}_{35}\text{Y}_{10}$ です. 比較に用いた結晶試料 (hexagonal phase) は $\text{Zn}_{65.2}\text{Mg}_{27.9}\text{Y}_{6.9}$ でした. “Laves構造”で知られる MgZn_2 や単準結晶試料 (icosahedral phase) $\text{Zn}_{56.8}\text{Mg}_{34.6}\text{Y}_{8.7}$ も追加して測定しました. 前回同様, 断熱熱量計を用いて4-300Kの温度域で熱容量を決定し, 同様の解析を行いました. それは, 測定によって得た熱容量をデバイ特性温度に変換して, その温度変化から格子振動の特徴を読みとろうとするものです.

Fig. 1 に結果をまとめました. ここで, 高温側での落ち込みは $(C_p - C_V)$ 項によるものと考え $C_p - C_V = AC_p^2 T$ によって係数 A を決定しました. ここで, $A = \beta^2 V / \kappa C_p^2$ の関係があり, β は熱膨張係数, V はモル体積, κ は等温圧縮率です. 格子振動が調和的ならばデバイ温度は高温で一定値となります. こうして得られたパラメータと特徴を Table 1 にまとめています. ここでは, 構成原子や組成による違いを補正する目的で, 温度無限大でのデバイ温度でスケールして結果を表現しています.

Fig 1 において低温で共通してみられるデバイ温度の極小は, これに対応するエネルギー励起が振動スペクトルに存在することを示しています. 準結晶が結晶よりも低い温度で深い極小があることは, 準結晶では対応するエネルギー励起が余分にあることを意味します. Fig. 2 は結晶試料同士で比較したものです. 構成原子や

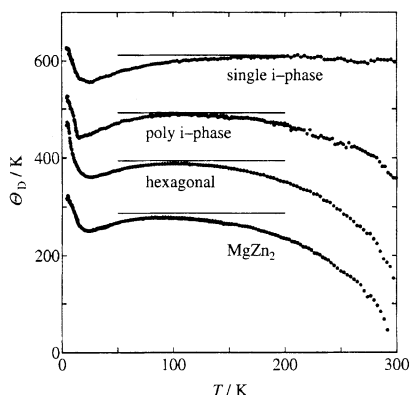


Fig. 1. Apparent Debye characteristic temperatures against temperature. The scales indicated here are only for MgZn_2 and each plot is shifted upward for clarity. Horizontal lines indicate the Θ_∞ values.

Table 1. The parameters obtained from the analysis of the heat capacity.

sample	Θ_∞ (K)	T/Θ_∞ of the minimum Θ_D/Θ_∞	minimum Θ_D/Θ_∞	A (mol J ⁻¹)
Zn-Mg-Y (i-phase)	292	0.055	0.822	4.1×10^{-6}
Zn-Mg-Y (hexagonal)	294	0.085	0.888	6.2×10^{-6}
MgZn_2	287	0.084	0.872	6.5×10^{-6}
Zn-Mg-Y (single i-phase)	312	0.079	0.818	0.6×10^{-6}
Al-Cu-Ru (i-phase)	462	0.050	0.768	3.0×10^{-6}
Al-Cu-Ru (cubic)	428	0.080	0.838	3.3×10^{-6}

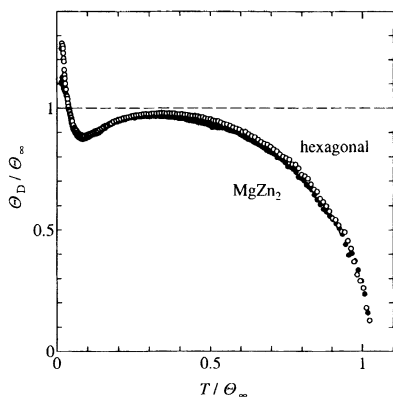


Fig. 2. A reduced plot of the apparent Debye temperatures against temperature for two crystalline phases; (●), MgZn_2 ; (○), hexagonal Zn-Mg-Y.

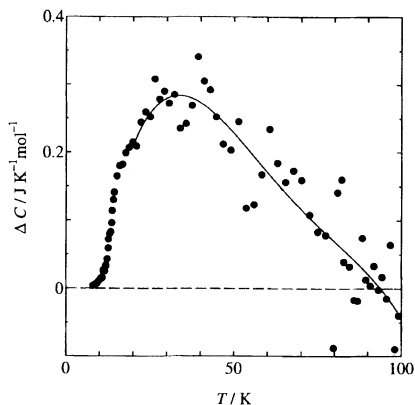


Fig. 3. Excess heat capacity of the icosahedral phase over that of the hexagonal phase.

組成が違ってても挙動は驚くほど一致しています。

Fig. 3 では、準結晶が結晶と比較してどれだけ余分の熱容量をもつかを実際にプロットしています。つまり、両者の振動スペクトルの差が熱容量にこれだけの有意な差を与えているわけです。最後に、Fig. 4 では同じ準結晶で、粉末準結晶と単準結晶で違いがあるかを見ています。今のところ、この差は欠陥によるものと考えています。相として純粋で、しかも完全な準結晶が得られるようになった今日、様々な物性が明らかにになっていくことでしょう。

(稲葉 章)

発表

A. Inaba, H. Takakura, A-P. Tsai, I.R. Fisher and P.C. Canfield, *Materials Science and Engineering A* (印刷中) .

Heat Capacities of Icosahedral and Hexagonal Phases of Zn-Mg-Y System

Heat capacity measurements have been performed in the temperature range 4-300K for an icosahedral phase of Zn-Mg-Y alloy ($\text{Zn}_{55}\text{Mg}_{35}\text{Y}_{10}$) and the related crystalline phases, a hexagonal phase ($\text{Zn}_{65.2}\text{Mg}_{27.9}\text{Y}_{6.9}$) and the Laves phase of MgZn_2 , to study the feature of lattice vibrations in quasicrystals. A single quasicrystal of $\text{Zn}_{56.8}\text{Mg}_{34.6}\text{Y}_{8.7}$ was also investigated for comparison. The vibrational density of states is delineated in terms of the temperature dependence of the apparent Debye temperature (θ_D) on a reduced basis using the limiting value at high temperature (θ_∞). A deeper minimum ($\theta_D / \theta_\infty \sim 0.82$) is observed at substantially lower temperatures ($T / \theta_\infty \sim 0.055$) in the quasicrystals than in the crystals, which suggests significant enhancement of the density of states at the corresponding energies.

(by A. Inaba)

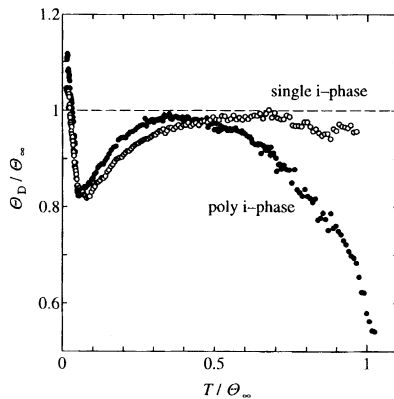


Fig. 4. A reduced plot of the apparent Debye temperatures against temperature for two icosahedral phases; (●), poly-quasicrystal; (○), single-quasicrystal.