

Ce-Al系金属間化合物のメカニカルミリングにおける相安定性

量子ビームユニット 高輝度光解析グループ 桜井健次

1. 背景・目的

今日まで多く研究されてきた物質のうち、固体のものほとんどは、結晶、すなわち「X線・粒子線に対する回折パターンが鋭いブラッグ反射の集合からなるもの」(Acta Cryst. A48, 922 (1992).)と定義される物質である。他方、この条件を満たさない物質の存在もよく知られており、それらは「アモルファス」(または「非晶質」)と曖昧に総称されることが多い。これらの物質のなかには、結晶の固体にはない物性、機能を有し材料工学的に重要なものが少なくなく、さまざまな物性や機能についても研究されているが、構造についての考察は「アモルファス」であると言認定するところで止まっているものがほとんどである。

本来、X線による散乱のプロファイルは、実空間の電子密度をフーリエ変換したものに相当するが、これまでのほとんどの解析は、格子面の繰り返しの頻度(結晶子のサイズ)に対応して得られる鋭いピークの角度位置を手掛かりに、弱い反射も含めて実験データをよく説明する構造モデルを採用するといった方法で解析が行なわれている。いわゆるアモルファスの場合には、鋭い回折ピークが得られないので、この方法では難しいとして、原子対相関関数解析(pair distribution function analysis、例えば、S. J. L. Billinge, Z. Kristallogr. 219, 117 (2004))が用いられている。他方、このようなX線散乱プロファイルにおける差異とは裏腹に、実は、両者の構造は、あまり大きくは変わらず、むしろ類似性も見られ、さらに、それでいて異なるパターンも認められることもある(例えば、W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932))。空間をユニットセルで埋め尽くしていくタイリングの問題において、厳密に埋め尽くさずに多少の隙間を許容し、長周期では周期性に明白にずれが生じるような方式で行うと仮定すれば、どうだろうか。その方法は1通りではなく、おそらくある程度の場合が考えられるので、いわゆる「アモルファス」にも構造上の種別がなされると予想される。

以上の問題は、やがて登場する新光源を駆使し、新たな数学的解析法(その議論として、例えば、M. Nespolo, Acta Cryst, 63, 96-111 (2008).)の導入により、21世紀の後半頃にかなり進展を見せると期待する研究領域である。

本研究では、そのような問題意識を背景としながら、興味ある物質の結晶の相安定性に注目した研究を行った。

2. 研究成果

最近、Q.S. Zengらは、Ce-Al系で通常は得られないとされるfcc構造の置換型固溶体が高圧下で生成したという興味深い報告を行っている(Proc. Nat. Aca. Sci., 106, 2515 (2009))。CeとAlの原子半径は、それぞれ1.85 Å、1.25 Åと、15%を超える大きな差異があり、ヒューム・ロザリ則(W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott, M. Channel-Evans, Phil. Trans. Royal Soc. (London) A233, 1 (1934).)によれば、置換型固溶体は形成しえない。Ce-Al系は磁性、超伝導等の観点から関心を持たれCe₃Al₁₁、CeAl₃、CeAl₂、CeAl、Ce₃Alの5つの安定した金属間化合物について多くの研究が行われている。

そのような物性に関する理解を深めるために、これらの化合物の相安定性（もしくは不安定性）をおさえることは非常に重要である。もし、高圧下などのある特殊な環境条件のもとで、Ce-Al系の金属間化合物がヒューム・ロザリ則の制約を超え、固溶体を作るようなことがあるとすれば、更に新規な物性を見出すことにつながる可能性も考えられる。また、非平衡状態での原子レベルの構造の点でも関心もたれる。本研究では、Ce-Al系の金属間化合物CeAl₁、CeAl₁₂、α-Ce₃Alについて、高エネルギーボールミル内での固相反応による構造変化を調べた。X線回折パターンにより経時変化を検討したところ、次のことが明らかになった。(1) CeAl₁₂は非常に安定であり、48時間経過後も明瞭な変化は認められない、(2) CeAl₁はCeAl₁₂に変化し、余剰の金属Ceが生じる、(3) α-Ce₃Al（六方晶）は、β-Ce₃Al（L12型、立方晶）に変化するが、金属Ce（fcc構造）のピークも出現する。この金属は格子定数のずれがあり、過飽和固溶体を形成している可能性も考えられる。

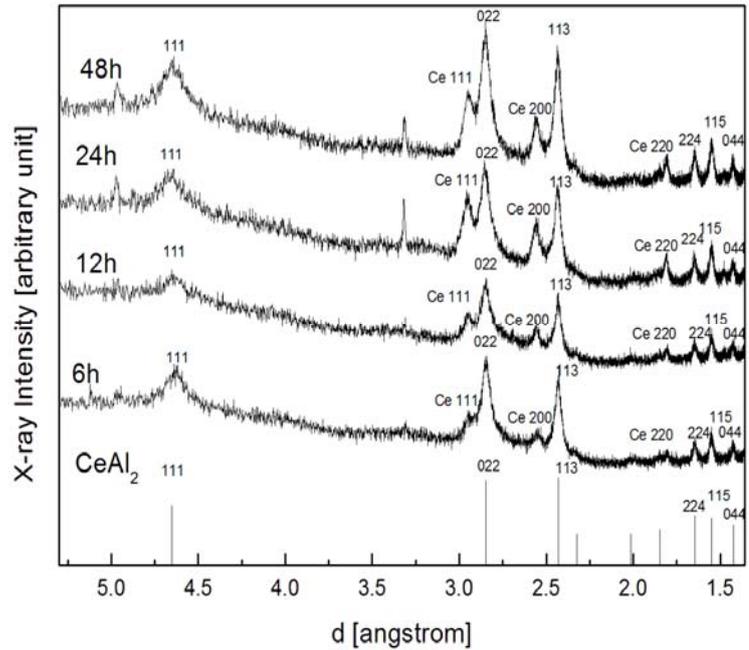


図1 金属間化合物CeAl₁の高エネルギーボールミルによる構造変化。

3. 展望

本研究は、相安定性の限界に近くに位置する化学組成と結晶構造は、いわゆる「アモルファス」の構造に関するヒントが得られる可能性があるという発想に基づくものであった。ヒューム・ロザリ則も含め経験的に知られている相安定性の問題は、他にも多数あり、系統的な研究が望まれる。