

氏名・(本籍)	わた なべ よう すけ 渡 辺 洋 右
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 3 7 1 号
学位授与年月日	昭和 4 9 年 3 月 2 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻修了
学位論文題目	Mg - In - Cd 合金における長周期積層構造の X線及び電子線回折による研究
論文審査委員	(主査) 教授 小川 四郎 教授 渡辺伝次郎 教授 平林 真 助教授 岩崎 博

論 文 目 次

第1章 序 論	
〔 1.1 〕	長周期積層構造について
〔 1.2 〕	問題点及び長周期規則構造との対比
〔 1.3 〕	研究目的
第2章 実験方法	
〔 2.1 〕	試料作成方法
〔 2.2 〕,〔 2.3 〕	X線回折及び電子線回折法
〔 2.3 〕,〔 2.4 〕	比熱測定法及び高圧実験法
第3章 実験結果	
〔 3.1 〕	Mg - In 合金の状態図の決定
〔 3.2 〕	比熱測定結果と変態熱
〔 3.3 〕	Cd の置換効果
〔 3.4 〕	長周期積層構造の柿木理論による解析
〔 3.5 〕	圧力効果
〔 3.6 〕	実験結果のまとめ
第4章 考 察	
〔 4.1 〕	長周期積層構造の成因と長周期規則構造
〔 4.2 〕	Blandin-Hodges 理論との対比
第5章 総 括	

論文内容要旨

§ 1 序 論

合金における長周期をもつ結晶構造として、長周期積層構造と長周期規則構造が存在する。長周期規則構造については、従来の詳細な実験的及び理論的研究から、その構造及び成因について明らかにされた。しかし長周期積層構造に関して、実験的に不明確な点が残されており、一方、この構造について研究された唯一のBlandin-Hodgesの理論と実験結果との比較検討も不十分なままにある。

本研究では長周期積層構造をとる合金のなかで、 Mg_3In が比較的単純な状態図を有していることに注目し、この合金構造の安定性を種々な観点から検討した。すなわち組成、圧力、温度等の熱力学的諸量の変化に対する構造の安定性をX線回折、電子線回折及び比熱測定などの実験手段で研究した。更に本研究の結果を理論的に理解できるか否かを検討した。

§ 2 実験方法

試料として Mg_3In 及び $Mg_3(In, Cd)$ 合金をアルゴン雰囲気中で溶解して作成した。得られた素材は $300^\circ C$ で7日間焼鈍してのち圧延し、種々の熱処理温度で焼鈍してX線回折用、電子線回折用及び化学分析用の試料とした。比熱測定用の試料は素材を再溶解してつば内で凝固させ次いで $300^\circ C$ で17日間、 $220^\circ C$ で7日間焼鈍した。X線回折法としては粉末X線写真法、高温粉末X線回折計法を用い、又電子線回折法の場合には電解研磨で薄膜を作成し、制限視野透過電子線回折を加速電圧 $100KV$ の下で行なった。比熱測定は断熱制御型自動測定装置を用い、高圧実験はブリッジマン方式の単軸加圧装置を使用した。

§ 3 実験結果

(1) Mg_3In 正規組成近辺の状態図の決定と比熱測定

$Mg-In$ 合金系の状態図については、すでにRaynor(1948)が研究を行なっている。しかし Mg_3In 組成近辺に存在する長周期積層構造(β_1 相)の結晶構造が不明のまま研究を行なっていたため再確認の必要があった。

測定の結果新しく β_3 相(Mg_5In_2)の状態図の位置を明らかにすると共に β_1 相($12R(3\bar{1})_3$ 構造)及び β' 相($3R(10)_3$ 構造)についてもその位置の修正を行なった。すなわち β_3 相は $210^\circ C$ 以下の低温で安定に存在すること、 β_1 相については温度変化により直接 β' 相に転移する組成範囲は見出せず、二相共存領域を経由すること、及び β' 相は $200^\circ C$

以下では安定でなく、 $\beta_1 + \beta_3$ の二相に分解すること等である。

次に 2.4.1 at % In 及び 2.6.4 at % In の試料について比熱測定を行なった。その結果両試料について室温から温度を上昇させて面心立方構造 (β 相) になるまでの変態熱として ~ 440 cal/gm \cdot atom 及び ~ 460 cal/gm \cdot atom を得た。後者については 1 2 R \rightarrow 3 R に積層構造が変化する分と 3 R \rightarrow F.C.C. に変化する分とにわけると、それぞれ ~ 160 cal/gm \cdot atom 及び ~ 300 cal/gm \cdot atom を得た。これから積層順の変化に伴う変態熱は規則・不規則変化に伴う分の約半分であることがわかった。

(2) Cd 置換効果

二元合金の範囲内では、長周期積層構造としてこれまで知られている 1 2 R ($3 \underline{1}$)₃ 構造以外には見出すことができなかった。しかし In を Cd で置換すると新しい構造が存在しうることが判明した。すなわち新しい積層構造は積層不整を伴いながら 1 2 R 構造から 1 8 R ($3 \underline{1} \underline{1} \underline{1}$)₃ 構造を経由して 2 H ($1 \underline{1}$) 構造へと変化する。構造決定は積層不整を伴った長周期積層構造の解析方法に関する柿木理論 (1972) に従って行なった。その結果 2 つのモデル、すなわち正常格子として 2 H, 1 8 R 及び 1 2 R を設定して不整の存在を考慮するもの及び正常格子として 2 H, 2 4 R ($3 \underline{1} \underline{1} \underline{1} \underline{1}$)₃ 及び 1 8 R を設定したもの等を用いれば実測結果を説明することができた。

(3) 圧力効果

Mg 75.9 In 24.1 の試料について実験を行なった。その結果一定温度 200 °C の下で圧力を増加していくと、hexagonality の多い構造へと転移していくことがわかり Cd 置換効果と類似している。すなわち圧力 20 Kb-55 Kb の間で 1 8 R に近い構造、80-100 Kb の間で 2 4 R に近い構造が得られた。いずれの構造も全て積層不整を伴っていた。

§ 4 考 察

長周期積層構造の成因について、里等は定性的な考え方として長周期規則構造と同様な立場をとっている。すなわち長周期構造の形成に由来する逆格子点に対応したブリュワン帯にフェルミ面が内接することにより、伝導電子系のエネルギー低下を生じて構造の安定化が図られているとする。しかしこの考え方を長周期積層構造に応用すると種々の難点が存在する。すなわち該当する逆格子点が長周期規則構造では組成変化と共に対称的に移動するのに対して、長周期積層構造では一方向にのみ移動すること、又ブリュワン帯に内接する平坦なフェルミ面の存在が Mg において認められ難いことによる。

Blandin - Hodges の理論は長周期積層構造の安定性を取扱う唯一のものである。しかし

この理論は単純金属を対象としているし又実空間で議論しているため回折強度との関連も明らかでない。本研究の場合規則格子合金であり、積層不整も含まれる。従ってこのような条件を考慮してこの理論を修正し、本研究の実験結果と対比させた。しかしその結果この理論でも長周期積層構造の安定性は説明できなかつた。

§ 5 本研究における主要点

長周期積層構造が実現されており、種々の点から研究しやすい物質として Mg_3In をとり上げ実験的な研究を行なつた。

- (1) Mg_3In 正規組成近辺の状態図の再検討を行なつた。その結果 β_3 相 (Mg_5In_2) の状態図的位置を始めて明らかにし、又積層構造 β_1 相及び β' 相についても状態図的位置の修正を行なつた。
- (2) Mg_3In 合金の比熱測定から変態熱を求めた。その結果積層順が $12R \rightarrow 3R$ 構造へと転移する分について $\sim 160 \text{ cal/gm}\cdot\text{atom}$, 規則・不規則変化する分 ($3R \rightarrow F.C.C.$) について $\sim 300 \text{ cal/gm}\cdot\text{atom}$ を得た。
- (3) Mg_3In 合金において In を Cd で置換することにより長周期積層構造の変化することを見出した。すなわち $12R$ 構造から $2H$ 構造に向つて積層不整を伴つて構造が転移する。柿木理論を適用して構造を決定した。
- (4) Mg_3In 合金において圧力効果の存在することを見出した。すなわち圧力増加と共に h 成分の多い構造へと転移がおこり、この現象は Cd 置換効果と類似する。
- (5) 長周期積層構造の安定性を論じた Blandin - Hodges の理論を修正して、本研究の結果と対比した。その結果この理論では実験結果を説明できなかつた。

論文審査結果の要旨

渡辺洋右の行った研究の目的は Mg_3In の長周期積層構造が組成、圧力及び温度等の変化に対して如何に変化するかを調べ、未だ不明の点の多い長周期積層構造に関して十分な知見を得ることにある。

実験方法としては種々の組成の合金試料の結晶構造をX線回折及び電子線回折によって調べ、比熱を測定して変態エネルギーを評価し、更にブリッジマン式単軸加圧装置によって高圧力を加えた。得られた主な実験結果は次の通りである。

(1) Mg_3In 正規組成近辺の状態図の決定

新しく β_3 相(Mg_5In_2)の状態図の位置を明らかにすると共に、 β_1 相(12R構造)及び β' 相(3R構造)の位置についても修正を行った。即ち β_3 相は210℃以下で安定であること、 β_1 相は二相共存範囲を経て β' 相に転移すること、及び β' 相は210℃以下で β_1 相と β_3 相に分解すること等である。

(2) 比熱測定による変態エネルギーの評価

24.1 at. % In と 26.4 at. % In の Mg_3In 合金について比熱測定を行い、昇温によって β 相になるまでの変態エネルギーとしてそれぞれ440及び460 cal/gm·atomを得た。後者は12R→3R変態分と3R→F.C.C. 変態分に分けられ、それぞれ160及び300 cal/gm·atomであった。即ち、積層順の変化に伴う変態熱は規則-不規則変化に伴う分の約半分である。

(3) Cd 置換効果

Mg-In合金系では長周期積層構造としてこれまで知られている12R構造以外は見出せなかった。しかしInをCdで置換すると新しい長周期積層構造が生ずることが判明した。即ち積層構造は積層不整を伴いながら12R→18R→2Hのように変化する。積層不整を伴った長周期積層構造の解析方法に関する柿木の理論を適用して回折強度計算を行い、その結果、二つの模型、即ち正常格子として2H、18R及び12Rを設定して不整の存在を考慮するもの、及び正常格子として2H、24R及び18Rを設定したもの等を用いれば実測の回折強度を説明することができた。

(4) 圧力効果

$Mg_{75.9}In_{24.1}$ の試料について固体圧縮を行った。その結果200℃で圧力を増加すると“hexagonality”の多い構造へ転移することが判明した。この傾向はCd置換効果に類似している。即ち圧力20-50 kbでは18Rに近い構造、80-100 kbでは24Rに近

い構造が得られた。いずれの場合にも積層不整を伴う構造であった。

(5) 長周期積層構造の安定性

このことに関して Blandin - Hodges の理論を修正して計算を行ったが、実測の結果を説明することはできなかった。

以上の結果は長周期積層構造に関する研究に極めて顕著な貢献をなしたものであり、この構造の起因の解明に重要な手掛りを与えたものである。

よって渡辺洋右提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。