

論文内容要旨

第1章 序 論

二元合金の不規則状態では隣接原子間に相関があるため、回折効果として短範囲規則による散漫散乱 (Short-range order diffuse scattering) が観測される。この強度を測定すれば短範囲規則度が求まり、従来から数多くの合金についてこの値が求められている。最近、熱統計力学的手法により、短範囲規則度と原子対相互作用エネルギーとを結びつけたClappとMossの理論的な取り扱いがある。したがって、散漫散乱強度を解析すれば原子対相互作用エネルギーの大きさ、符号およびその距離依存性の知識が得られ、原子対相互作用の起源について考察できる。しかし、この解析を行なった例は数少ない。ところで、合金の原子対相互作用の性質の違いにより散漫散乱の現われ方が異なる。Krivoglaz は合金の原子対相互作用に伝導電子の寄与があり、かつフェルミ面に平坦な部分があれば、散漫散乱の強度極大位置とフェルミ波数 k_F とを結びつけて議論できると述べた (Fermi surface imaging idea)。この考え方は従来Cu-AuおよびCu-Al合金系についてのみ適用されてきた。合金のフェルミ面の情報を直接的に得るのは他の方法では困難なので、この種の研究を他の合金系にも広げることが意味あることと思われる。

本論文ではS. R. O. 散漫散乱についての研究をさらに発展させるために、Cu-Pd, Cu-PtおよびAu-Pd合金系を選び、第2章では電子回折法による定性的な研究を、第3章ではCu-29.8at.%Pd合金単結晶を用いて行なったX線回折法による定量的な研究を述べる。第4章ではこれらの実験で得られた結果の総括を行う。

第2章 Cu-Pd, Cu-PtおよびAu-Pd系合金における短範囲規則度の電子線回折による研究

§ 1 研究目的

Cu-Pd, Cu-Pt および Au-Pd 系合金のS. R. O. 散漫散乱の強度分布の組成依存性を電子回折法を用いて調べ、これらの合金系の散漫散乱の形がFermi surface imaging ideaで説明されるかどうかを検討した。

§ 2 実験方法

各合金系の種々の組成の試料を作成するために、Cu, Au, Pd および Pt をそれぞれ望む組成の割合で混ぜ、プラズマジェットアーク溶解炉でアルゴン雰囲気のもとで溶解を行なった。得られた試料を薄片にし、歪みをとる熱処理を行なった後、 T_c (規則-不規則変態温度) 以上の種々の温度で熱処理を行い、氷水の中に急冷した。さらに、電子回折用試料を電解研磨法で作成した。電子回折図形の観察にはJEM7A型電子顕微鏡を使用し、加速電圧100kVで実験を行なった。

§ 3 実験結果

Cu-Pd合金系では約13-61at.%Pd, Cu-Pt合金系では約24-45at.%PtおよびAu-Pd合金系では約28-62at.%Pdに及ぶ組成範囲で、以下に述べる二つの共通した特徴をもつS. R. O. 散漫散乱が観測された。

(1) $\{00l\}$ 方位の回折図形において、100およびそれと等価な逆格子点位置で二つの点に、110

およびそれと等価な逆格子点位置で四つの点に分裂した散漫散乱が観測され、その分裂間隔はPd またはPt 濃度に依存して単調に変化する。

(2) その強度極大の位置は少し曲がった弱いdiffuse streak で結びつけられている。

さらに、Cu-Pt 合金系では約24-45at.%Pt および約67-87 at.% Pt に及ぶ組成範囲で、逆空間の $1/2 \ 1/2$ およびそれと等価な位置に散漫散乱の強度極大が観測された。また約67-87at.% に及ぶ組成範囲で、100, 110 およびそれらと等価な逆格子点位置で分裂しない散漫散乱も観測された。

ところで、急冷した試料が熱平衡状態にある試料と同様な散漫散乱を与えているかどうかを確かめるために、Cu-Pd および Cu-Pt 合金系の二、三の試料について加熱傾斜装置を用いて T_c 以上の温度に加熱して回折写真をとった。その結果によれば、分裂間隔および強度分布は急冷した場合のそれと同じであった。

§ 4 考察

Cu-Pd, Cu-Pt および Au-Pd 系合金で共通して観測された散漫散乱の結果を解釈するために、Fermi surface imaging idea を適用した。

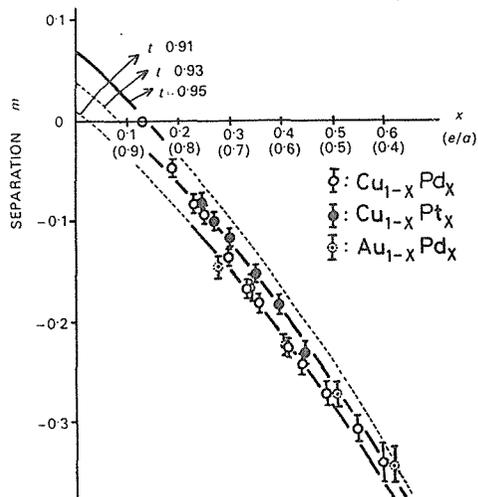
これらの合金のフェルミ面の $\langle 110 \rangle$ 方向に垂直に平坦部があると仮定し、球からのずれを特徴づけるtruncation factor t を導入して分裂間隔 m と一原子当りの伝導電子数 e/a とを次式のように結びつけた。

$$m = \left(\frac{12}{\pi} e/a \right)^{1/3} t - \sqrt{2}$$

ここで、各原子の e/a は Cu および Au に対しては 1, Pd および Pt に対しては 0 とし、合金化したときの e/a は組成から計算した。1 図に組成 (x) または e/a を横軸に、 m を縦軸にとり、 m の測定値を示した。この図の 3 本の曲線は $t=0.91, 0.93$ および 0.95 として上式の $m-e/a$ の関係を描いたものである。測定した m の値は $t=0.91 \sim 0.95$ の曲線の間に入る。この t の値は Cu および Au の t の値 (0.94 ~ 0.95) から類推して妥当なものである。ところで、 $t=0.95$ の場合、 $e/a < 0.87$ に相当する組成では $m < 0$ となり、 $2k_F$ の軌跡は糸巻き型の diffuse streak となることが期待される。本研究で扱った合金ではこのstreak が明瞭に観測された。

さらに近似を上げ、Cu, Au および Pd のエネルギーバンドの構造の計算結果を基にした Rigid band model を用いて分裂間隔 m^{cal} を求め、 m の実測値と比較した。その結果によれば、求めた m^{cal} の値で実測値を一応説明できた。

また、S.R.O. 散漫散乱の強度極大位置と規則構造との関連性について検討した。そして、散漫散乱の強度極大位置と規則格子反射位置が一致しているだけで不規則相と規則相との間に構造の上で関係があると考えるのは合理的でないことがわかった。



1 図

第3章 不規則Cu-29.8at.%Pd合金における短範囲規則度のX線回折による研究

§ 1 研究目的

Cu-Pd, Cu-Pt およびAu-Pd合金で共通して観測されたような特徴あるS. R. O. 散漫散乱をX線装置の分解能を上げて測定した例はない。本研究では特にCu-29.8at. %Pd合金単結晶を用いてX線散漫散乱強度を測定し、

i) 短範囲規則度を求める

ii) 原子対相互作用エネルギーの値の大きさ、符号およびその距離依存性について検討することを行なった。

§ 2 実験および解析の方法

用いた単結晶試料はCuとPdとを望む組成の割合に混ぜ、アルミナルツボに入れ、高純度アルゴン雰囲気のもとで、ブリッジマン法により作成された。測定用試料として円板状に成形したものを、500°Cで13日間不規則化の熱処理を行い、-10°Cの氷水の中に急冷した。

ゴニオメーターとして4軸型手動回折計を、X線発生装置として回転対陰極型(銅)のものを用いた。使用した電圧、電流はそれぞれ50kV, 100mAであった。CuK α 線は二重彎曲したLiF結晶単色器を利用して得られた。試料からの蛍光X線および高調波による回折効果を取り除くためにNi-Co二重フィルター法を用いた。測定強度を絶対単位に変換するために標準試料としてポリスチレンを用いた。

諸補正を加えた後の散漫散乱強度はS. R. O. 散漫散乱強度のみならず、原子半径の違いに起因する強度(I^{SE})および熱振動とHuang効果に起因する強度(I^{TDS+H})をも含む。したがって、それらの強度を分離するために、BorieとSparksによって提案された方法を用いた。測定した逆空間の領域は単位胞の体積の17/128に相当する。

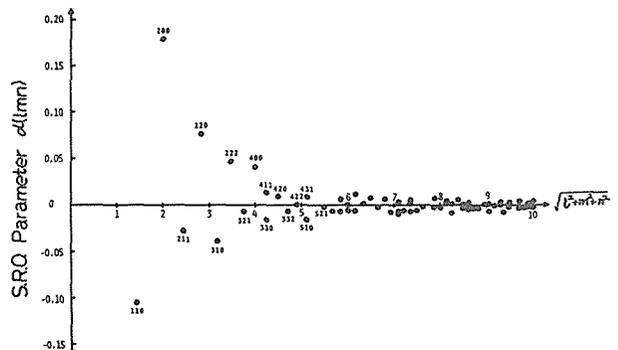
§ 3 実験結果

電子回折の結果に基づいてS. R. O. 散漫散乱が強度をもつと思われる領域では000と200の逆格子間距離を1として1/40間隔で、それ以外の領域では1/20間隔で強度を測定した。測定した点の数は2763であったが、解析に用いた点の数は9154になった。分離されたS. R. O. 散漫散乱は110逆格子点位置で四つの点に分裂し、しかもそれらの点を結ぶ弱いdiffuse streakが観測された。この強度をフーリエ変換し、短範囲規則度

α_{lmn} (l, m, n は実格子の指数)の値を47番目の隣接原子まで求めた。2図に $\sqrt{l^2+m^2+n^2}$ を横軸にとり、 α_{lmn} を縦軸として求めた値を示した。さらに、 I^{SE} および I^{TDS+H} の中に含まれる各フーリエ係数の値を決定した。

§ 4 考察

まず α_{lmn} に含まれる誤差についての検討を行なった結果、本研究で得られた値の中に



2 図

最大 30% の誤差が含まれていた。しかし、この種の実験の補正のむずかしさから推測して、求めた α_{lmn} の値は精度の悪い値ではない。

次に、求めた α_{lmn} の値を用いて S. R. O. 散漫散乱強度の再現を行なった。その結果によれば、15 番目以下の α_{lmn} の値の絶対値は小さいけれども、その値および符号は分裂した散漫散乱の強度分布に重要な役目を演じていることがわかった。

最後に、Clapp と Moss の近似式を用いて原子対相互作用エネルギーの値の比を求めた。その結果によれば、その値は符号に正負をもちながら原子間距離増加とともに減少していくが、比較的長距離まで零とはならなかった。このことはこの合金の相互作用に伝導電子の寄与があることを意味している。さらに、その値の比をフリーデルの振動型ポテンシャルの形で整理し、周期および距離に対する減衰の仕方からこの合金のフェルミ面の形が等方的でないことを推論した。

第 4 章 総 括

本研究で得られた結果は以下の通りである。

i) Cu-Pd, Cu-Pt および Au-Pd 合金系において、共通した特徴をもつ S. R. O. 散漫散乱が観測された。この結果の解釈に Fermi surface imaging idea を適用した。そして、これらの合金系ではフェルミ面の $\langle 110 \rangle$ 方向に垂直に平坦部があり、しかもその方向でのフェルミ波数は Pd および Pt 濃度増加とともに単調に減少していることがわかった。

また、これらの合金系での散漫散乱の形は低温相における規則構造の反映ではなく、原子対相互作用の性質により決められていると結論された。

ii) Cu-29.8 at. % Pd 合金単結晶を用いて、X 線散漫散乱強度を測定し、短範囲規則度の値を求めた結果、原子対相関がかなり遠くまで及んでいることがわかった。

また、Clapp と Moss の近似式を用いてこの合金の原子対相互作用エネルギーの値の比を求めた結果、原子対相互作用には伝導電子の寄与があり、しかもフェルミ面の形は等方的でないことがわかった。

論文審査の結果の要旨

大嶋建一提出の学位論文は、不規則状態にあるCu-Pd, Cu-PtおよびAu-Pd系合金の短範囲規則による散漫散乱を電子回折およびX線回折によって調べ、これらの合金の短範囲規則、原子対相互作用の性質を明らかにすることを目的とした。

電子回折による研究の結果、Cu-Pd合金系では13-61at.%Pd, Cu-Pt合金系では24-45at.%Pt, Au-Pd合金系では28-62at.%Pdの組成範囲で、次の二つの共通した特徴をもつ散漫散乱が観測された。

(1) [001]方位の回折図形において、100逆格子点位置で二つの、110逆格子点位置で四つの点に分裂した散漫散乱が観測され、その分裂間隔がPdまたはPt濃度の増加とともに単調に増大する。

(2) 散漫散乱強度極大の位置は少し曲がった弱いdiffuse streakで結びつけられている。

この結果はKrivoglazによって提唱されたFermi surface imaging ideaを適用してよく説明される。すなわち、上述の組成範囲では原子対相互作用に伝導電子の寄与があり、合金は $\langle 110 \rangle$ 方向に垂直な平坦部を持つフェルミ面を有し、しかもその方向でのフェルミ波数がPdおよびPt濃度の増加とともに単調に減少していることが結論された。なお、Cu-Pt系合金ではPt濃度が増すにつれて上述の散漫散乱のほかに $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ およびそれと等価な位置にも散漫散乱極大が現われてくるが、その起源は分裂した極大を生ぜしめるものとは異なることが結論された。

ついで、分裂した散漫散乱極大を示す合金のうちからCu-29.8at.%Pd合金を選び、単結晶を用いて散漫散乱強度をX線回折によって測定して分裂した強度極大およびそれを結ぶdiffuse streakの強度分布を定量的に求めた。この強度分布からフーリエ変換によって原子対の相関を表わす短範囲規則度 α_{lmn} を47番目の隣接原子まで求め、散漫散乱強度の分裂には15番目以遠の高次の指数をもつ α_{lmn} が重要な役割を演じていることを明らかにした。さらに、測定した散乱強度よりClapp-Mossの式を用いてこの合金の原子対相互作用エネルギーの値の比 $V(r_{lmn})/V(r_{110})$ を求め、その距離依存性を調べた。 $V(r_{110})$ は最隣接原子間の相互作用エネルギーである。その結果、原子対相互作用エネルギーは正負の符号を持ちながら比較的長距離まで零とはならないこと、およびこの合金の相互作用に伝導電子の寄与があり、しかもフェルミ面の形は等方的でないことが明らかになった。

不規則状態で短範囲規則による分裂した散漫散乱極大を示す合金について、X線回折による定量的な強度測定を行なって上述のような情報を得たのは本研究が初めてである。

以上の研究結果は、合金の短範囲規則、原子対相互作用の性質を理解する上に貴重な貢献をなしている。

よって大嶋建一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。