合金の一次元長周期構造

教養部　竹　田　精　治（豊中　5235）

1.　はじめに

透過型電子顕微鏡を使って様々な固体の構造を調べているが、昔と違って蛍光板の上で直接、結晶格子の像を観察できるようになっている。何かものがいえるデータを得るにはまだかなりの苦労をともなうことは事実だが、それでも肉眼で原子の配列を観察しながら必要なデータを撮影できるようになったことはやはり魅力的である。

さて固体構造の中で変調構造と呼ばれるものがある。これは、なんらかの理由で基本となる格子が、この基本格子の周期とは無関係に定まった周期（変調周期）で変調されたものである。この変調構造は化合物の組成や温度によって様々に変化をしていくが、蛍光板の上でこの原子配列を直接ながめていると、なぜこのような構造が安定に出現してくるのかを知りたくなってくる。

2.　なぜ透過型電子顕微鏡法で調べたか

通常、物理屋が変調構造を解析しようとすると、まず回折手法を思い浮かべる。いま簡単のために1次元の変調構造を考える。基本格子の格子間隔をa、変調周期をλとする。回折格子を思い浮かべると、この変調構造の“スリット関数”$g(x)$は、

$$g(x)=f(x)\,[\,\Sigma\,\delta\,(x-n\cdot a)*s(x)] \tag{1}$$

と表せよう。ここで$f(x)$は変調関数で周期はλである。＊は畳み込み積分、nについての和は格子点の数Nだけとる。また$s(x)$は$x=0$にある1個の散乱体を表す関数である。回折法で知ることができるのは結晶格子からのFraunhofer回折像であり、これは(1)式のFourier変換を$G(k)$として、$|G(k)|^2$で与えられる。

$$\begin{aligned} G(k) &= \mathscr{F}\{g(x)\} \\ &= \mathscr{F}\{f(x)\} * \Sigma\mathscr{F}\{\delta\,(x-n\cdot a)*s(x)\} \\ &= \mathscr{F}\{f(x)\} * [\mathscr{F}\{s(x)\}\ \Sigma\exp(inka)] \\ &= \mathscr{F}(k)*S(k)\frac{\sin(Nka)}{\sin(ka)} \end{aligned} \tag{2}$$

ここで$\mathscr{F}$はFourier変換を表す。散乱体の大きさが格子の間隔aに比べて小さいときは$s(x)$のFourier変換：$S(k)$は緩やかに変化する関数であり、特に格子点の数Nが大きいときは最後のsin関数の部分との積は、基本格子の逆格子点（k_g）でのみ大きな値を持ちそのほかではほぼゼロとなる。よって$|G(k)|$はすべての基本格子の逆格子点（k_g）の周りで変調方向に沿って並んだ副ピークを与える。例えば変調関数$f(x)$が周期λの（単一の）正弦波であれば、一対の副ピークが基本格子の逆格子点の両側に間隔$2/\lambda$で現れる。

このあたりでなぜ実空間像法（透過型電子顕微鏡法）を我々は用いているかを説明する。いま述べたように副ピークの間隔を測定すれば変調波長を決定することはそれほど困難でもないと思える。しかし

周期の長い変調構造が温度変化などによってその変調波長をわずかに$\Delta\lambda$だけ変えようとしよう。このとき副ピークの間隔は$\Delta\lambda/\lambda^2$だけしか変化しない。この場合には実空間の像から直接$\Delta\lambda$を読みとった方がはるかに容易であるし精度もあがる。

また変調関数が正弦波からずれてくれば高次の副ピークも現れ、矩形波変調ともなればにぎやかな副ピークの並びを見ることができる。完全な矩形波変調で変調周期が基本格子の周期の有理数倍のときには変調構造の原子配列までも決定することが可能な場合もある。この例はAg_3Mg合金の１次元長周期構造にみられる。ところが多くの合金では変調関数は矩形波とはならないし正弦波ともならない。このように変調関数が単純ではないときには回折法だけでは構造解析を進めることは容易ではない。特に変調関数の符号の反転する領域での様子は直接実空間像を観察したほうがよい。

さらに１次相転移にともなうミクロな合金組織の示す多様なパターンの変化を逐次追跡できるのも透過型電子顕微鏡の大きな利点であろう。このように実空間像観察が優位にたてることが多いこともおわかりいただけるであろう。ただし長距離相関の様子を知るために実空間像の観察と同時に電子回折像も併せて撮影している。

3.　合金の長周期構造

合金構造の研究は実験、理論の両面から長い歴史がある。ここでは１次元長周期構造と呼ばれる変調構造に限って話を進める。この長周期構造が出現するのはバイエルス不安定性のためと理解されている。実際、合金濃度による変調周期の系統的変化という実験事実はフェルミ面の大きさの変化として説明できる。これに加えて図１のように高温でつくった１次元長周期構造をやや低温に長時間保持すると、変調のない基本構造に変化してしまうこともある。このように温度とともにこの変調構造は不安定になることもあるし、また変調周期が変化することもある。我々が得た実験事実[1]も加えて簡単にまとめておくと、１次元長周期構造は、

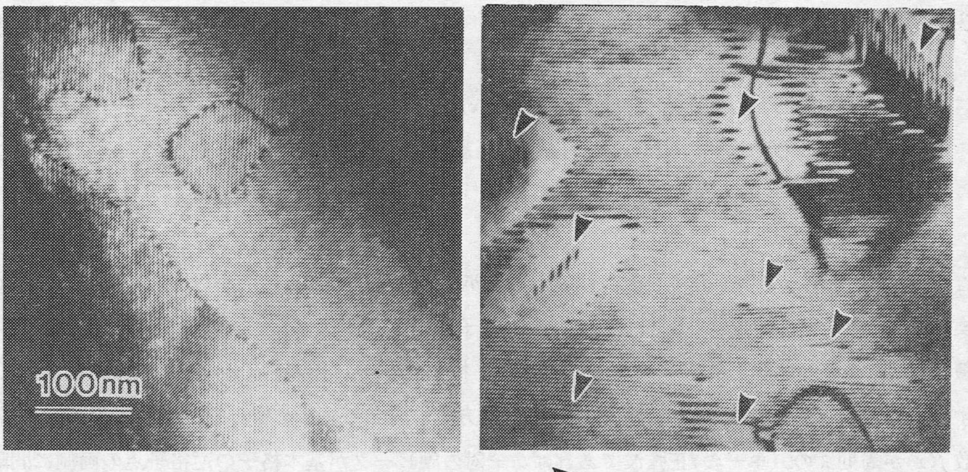

図１　１次元長周期構造の消滅過程（Cu－Pd合金）
変調構造が安定な高温（図左）ではきちんと並んだ縞模様が見られる。（変調関数の符号が反転するところ（ドメイン壁）がここでは黒い線として写っている。）　低温（図右）では変調構造はもはや安定ではなく、そのため縞模様が様々なパターンを造りながら所々（矢印）で消えて行く様が観察できる。

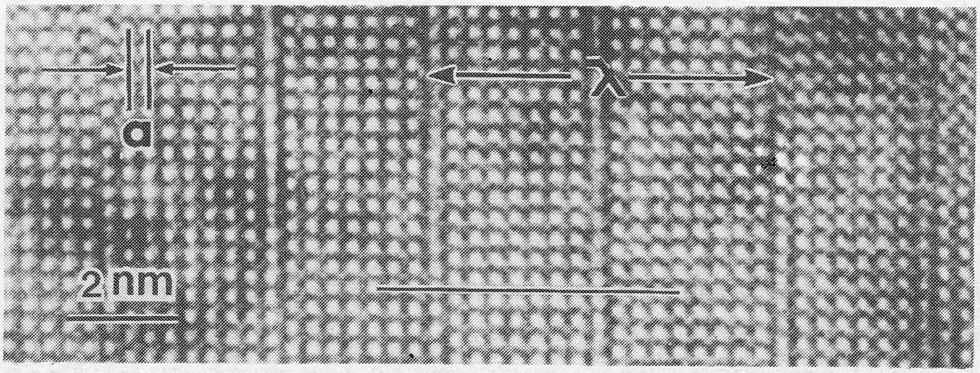

図2　1次元長周期構造の高分解能電子顕微鏡像（Cu－Pd合金）
図には基本格子の格子間隔aおよび変調周期λが示してある。

(1)　合金濃度と共にその変調周期が変化する。

(2)　温度と共にその変調周期が変化することもある。

(3)　高温では不規則格子に相転移する。

(4)　低温ではより簡単な基本規則構造に対して不安定となることがある。

(5)　合金の種類によって矩形波的変調、正弦関数的変調を示すが、正弦関数的変調は小さな矩形波的変調構造の領域が少しずつずれながら並んでいる。

図2に1次元長周期構造の高分解能電子顕微鏡像を示す。図の下の方に挿入した横線の方向（変調方向）に沿って基本格子の上をみていくと白い斑点が「ある」「なし」のいずれかである。これはIsingスピン模型でこの変調構造を考察すればよいことを示唆している。すなわち1次元長周期構造は決まった格子の上に2種類の原子を並べていく配列の問題としても考察できる。ただし変調の方向に沿っては競合関係にある2種類の原子対相互作用が作用しているとし、変調の方向に垂直な格子面内では1つの対相互作用だけを考えておく。原理的には考えられるあらゆる配列について原子対相互作用の大きさ、温度の関数として配列の自由エネルギーを計算できればこの系の相図を決定することができるはずである。実際にこの手続きを厳密に行うことは困難だが、さまざまな手法で行われた理論計算の結果をつぎはぎして得られた。相図には上に述べた1次元長周期構造の特徴が実によく再現されていた。

4.　おわりに

1次元長周期構造は荒っぽくいうと濃度変調構造であるが、このほかに格子変位による変調構造も知られており興味深い。現在の透過型電子顕微鏡法の課題の1つに個々の原子の微小変位をいかに検出するかが挙げられるが、像の電算機によるシミュレーションを丁寧にやればかなりの情報を引き出すことも可能である。[2] 最後に、もし興味をもたれた方がおられたならば文献を解説[1]にまとめて挙げたので見ていただきたい。

参考文献

1）竹田精治：日本金属学会報　28（1989）872.

2）S. Muto, S. Takeda, R. Ohshima and F. E. Fujita, J. Phys. C（1989）印刷中