

Kisliuk モデルでは説明できないものも多い。そこで、一般化した先駆状態モデルを用い、吸着子間の相互作用、短・長距離秩序の効果をも考慮した付着確率 S の被覆度 θ 依存性の計算を行った。

モデルとしては、先駆状態からの単位時間当りの遷移確率 (rate) へ、まわりの吸着状態の影響を取り入れた効果を考えた。計算を行った系として、吸着席が蜂の巣格子状のものに対しては、先駆状態が吸着席の上 (on top) にあるとし、吸着席が三角格子状のものに対しては、先駆状態が三角形の中心 (3-fold hollow) にあると仮定して、この2つについて行った。また、相互作用としては、簡単なものを仮定した。

その結果、特に先駆状態から気相へ脱離する遷移の rate が、まわりの吸着状態に依存するとして、短距離秩序の効果を取り入れれば典型的な $S(\theta)$ を説明できることがわかった。

3. 電子顕微鏡による非晶質 FeB 合金の結晶化と拡散の研究

堅 尾 吉 明

非晶質合金は熱的に不安定であり、ある温度になると結晶化が始まる。非晶質合金からの結晶の発生、成長過程は、非晶質の構造、組成、温度に大きく依存している。本研究は、電子顕微鏡内で加熱して、非晶質相から発生、成長する結晶粒をその場観察によって連続的に追跡し、定量的な解析から結晶界面での反応の性質を通じて非晶質の構造や、その内の拡散に対する知見を得て、結晶化に於ける粒成長の機構を正しく把握しようとするものである。

非晶質 Fe - 14 at% B では、最初に α -Fe 粒子が発生し径数 100 Å 程度まで急速に成長する。次に正方晶 Fe_3B 結晶粒が発生し、大きく成長する。従来の研究では、後者の成長速度の緩和が問題になっており、その原因が議論されたが明らかにされていなかった。今回、 α -Fe の格子定数の測定から α -Fe 中の B 濃度が変化することが判明した。その為に、非晶質の組成も変化して、粒成長の緩和現象に寄与していることが明らかになった。

非晶質 Fe - 25 at% B から発生する結晶相は、 α -Fe と正方晶 Fe_2B の共析、正方晶 Fe_3B 、斜方晶 Fe_3B の 3 種類が確認された。特に、大多数であり、非晶質相と組成を同じくする、正方晶 Fe_3B 結晶粒を追跡観察し、定量的な解析を行ない、次のことを明らかにした。正方晶 Fe_3B は等速成長する。近接結晶粒は、互いに干渉せずに成長するから、原子の輸送は短距離的なものである。成長速度は温度に対して可逆的であるから、界面の移動の素過程は変化していない。成長速度の温度依存は、アーレニウス型からのずれを示す。これらのこ

とをもとにして、粒成長の機構について次の2つの可能性を考えた。

- (1) 非晶質自体の不均一性により、粒成長が複合過程でおこる。
- (2) 原子の移動に要するポテンシャルの山が、温度に対して可逆的に変化する。

これらの解釈について詳細に検討した。

4. スピンのゆらぎと金属間化合物MnAs の磁性・構造転移

加藤敬子

金属間化合物MnAsは、低温相ではNiAs型構造をもち強磁性を示すが、中間相ではMnP型に歪み、 χ^{-1} がやまをもつという異常な振舞をする。高温相では再びNiAs型構造にもどり、常磁性となる。NiAs型の低、高温相はhigh spin state, MnP型の中間相はlow spin stateといわれ、Goodenoughは、C面内にひろがる軌道がa軸の伸縮に伴い、局所的になったり狭いバンドをつくったりすると仮定してこのhigh spin \leftrightarrow low spin 転移を説明した。しかし、我々が高温相におけるMnAsのバンド構造を調べた結果では、C面内にひろがる軌道からなる狭いバンドは存在していなかった。

そこで我々は、バンド構造を考慮して、遍歴電子モデルの立場で理論を展開した。高温相の χ^{-1} の傾きから見積ったモーメントが飽和モーメントよりもわずかに大きいこと、高温相の χ^{-1} がCurie-Weiss的ではあるが湾曲していることより、この物質では、最近守谷らによって明らかにされたスピンのゆらぎの効果が重要であると考えた。計算の手法としてはUsami-Moriyaの方法に従った。原子内クーロン積分Uのreasonableな値のもとで、飽和モーメント、Curie温度、高温相での χ^{-1} の温度変化に対して実験結果とよい対応を示す結果が得られた。MnP型の中間相では、歪みのためにバンドが変形を受け、Fermi levelにおける状態密度の値がNiAs型相でのそれに比べて減少する。その結果、飽和モーメント、local momentの値は、共に歪んでいない相での値に比べて小さなものが得られた。さらに、状態密度の歪みによる変化を調べ、それを取り入れて χ^{-1} の温度変化を計算した。その結果は、実験結果と同様、やまをもつ振舞を示した。このようにして我々は、high spin \leftrightarrow low spin 転移、MnP型をとる中間相での χ^{-1} の異常な振舞を定性的に説明した。