$VD_{0.81}$の短範囲規則構造

東北大工学部　杉崎康昭，山口貞衛
東北大金研　　梶谷　剛，平林　真

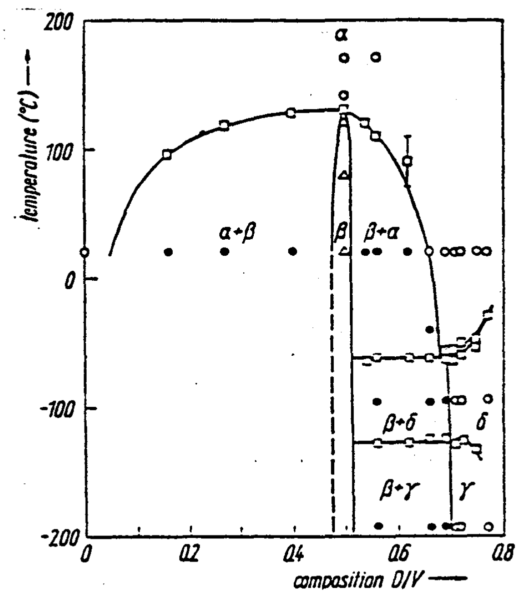
１．目的

散漫散乱の実験は合金の局所的な規則配列と原子変位について直接的な情報を与える唯一の研究手段である．しかしながら，これ迄に行われた散漫散乱の研究の殆どが，面心立方および体心立方構造をもつ置換型合金かＮａＣｌ型構造を持つ不定比化合物についてであり，侵入型合金において行われた研究は少ない．我々は最密六方構造をもつ侵入型合金$TiO_{0.32}$および$ZrO_{0.30}$において中性子散漫散乱の解析により，八面体格子間位置を占有する酸素原子の短範囲規則を研究した[1]．今回は体心立方構造をもつ侵入型固溶体$VD_{0.81}$について行った中性子散漫散乱の解析結果について報告する．

体心立方構造をもつ侵入型固溶体のなかで，Ｖ－Ｄ系のα相は中性子散漫散乱による短範囲規則の研究に適している．すなわち，Ｖ－Ｄ系においては，第１図の平衡状態図[2]で示すように広い組成域にわたる体心立方不規則固溶体と３つの規則相が存在するが，規則－不規則転移温度が低い（$\delta \rightarrow \alpha$転移温度は－32℃）から，室温で散漫散乱実験が可能である．また，Ｖの干渉性散乱振幅がＤの散乱振幅に比べてはるかに小さい（$b_V = -0.38 \times 10^{-13}$ cm，$b_D = 6.672 \times 10^{-13}$ cm）から，Ｖの原子変位により生ずる散乱強度は弱く，Ｄ原子の短範囲規則に基づく散漫散乱強度を精度良く測定できる．

２．散漫散乱強度式

散漫散乱を解析するためには，散漫散乱強度式を求める必要がある．そこで，早川とCohen[3]により導入された複数の副格子を含む結晶からの散漫散乱強度の一般式を体心立方侵入型固溶体に適用し，フーリエ係数α_{lmn}，γ^x_{lmn}，δ^x_{lmn} およびε^x_{lmn}に対する表式を得た．$VD_{0.81}$多結晶試料中性子回折により，Ｄ原子は体心立方格子内の１２の四面体格子間位置を同等に占有することが知られている．体心対称性を考慮すると，１２の四面体格子間位置は６つの副格子に分割することが出来る．第１表に副格子の種類とそれぞれの副格子に対す



第１図．Ｖ-Ｄ系の平衡状態図

るVおよびD原子の占有確率を示す．第２表および第３表に各格子点を結ぶベクトルの種類およびそれぞれのベクトルに対するα_{lmn}とγ^{x}_{lmn}の表式を示す．ここでα^{DV}_{lmn}はD原子の短範囲規則を表わすためのパラメターであり，$\alpha^{DV}_{lmn}=1-P^{DV}_{lmn}/(1-x)$で定義される．ただし，$P^{DV}_{lmn}$はD原子からベクトル $r=la_1+ma_2+na_3$ 離れた副格子上に空格子点を見出す確率であり，xは格子間位置に対するD原子の占有率である．γ^{i}_{lmn}は離れた原子対間の変位の平均値のx方向の成分Δ^{x}_{lmn}に比例したパラメターである．これらのパラメターにより体心立方侵入型固溶体における局所的原子配列を表わすことができる．

第１表．副格子の種類と占有率

Types of sublattice	Sublattice indices (0,0,0; ½,½,½) +	Occupation factors vanadium	deuterium	vacancy
H	0,0,0	1	0	0
I_1	$\frac{1}{4},\frac{1}{2},0$	0	x	1-x
$\bar{I}_1$	$\frac{3}{4},\frac{1}{2},0$	0	x	1-x
I_2	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{2}$	0	x	1-x
$\bar{I}_2$	$0,\frac{3}{4},\frac{1}{2}$	0	x	1-x
I_3	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$	0	x	1-x
$\bar{I}_3$	$\frac{1}{2},0,\frac{3}{4}$	0	x	1-x

３．実験方法

$VD_{0.81}$試料はジーベルツ型装置内でV単結晶と高圧重水素ガス（0.158 MPa）を反応させることにより作成した．粉末X線回折により，この試料の格子定数を求め a = 3.168 Å の値を得た．中性子回折の実験は，日本原子力研究所JRR－2に設置された４軸回折計KIDを用いて室温で行った．用いた中性子の波長は約1Å であり分解能は$\Delta h=0.03a^*$である．分解能はブラッグピークの半値幅より評価した．

第２表．格子間ベクトルの種類

Types of vector	l, m, n, (0,0,0; ½,½,½) +	Possible sublattice pairs
1	$\frac{4p}{4}, \frac{4q}{4}, \frac{4r}{4}$	H-H, I_1-I_1, $\bar{I}_1$-$\bar{I}_1$,‥
2	$\frac{4p+2}{4}, \frac{4q}{4}, \frac{4r}{4}$; ⊃	I_1-$\bar{I}_1$, $\bar{I}_1$-I_1; ⊃
3	$\frac{4p+1}{4}, \frac{\overline{4q+1}}{4}, \frac{4r}{4}$; ⊃	I_2-I_1, $\bar{I}_1$-$\bar{I}_2$; ⊃
4	$\frac{\overline{4p+1}}{4}, \frac{4q+1}{4}, \frac{4r}{4}$; ⊃	I_1-I_2, $\bar{I}_2$-$\bar{I}_1$; ⊃
5	$\frac{4p+1}{4}, \frac{4q+2}{4}, \frac{4r}{4}$; ⊃	H - I_1, $\bar{I}_1$ - H; ⊃

４．実験結果及び考察

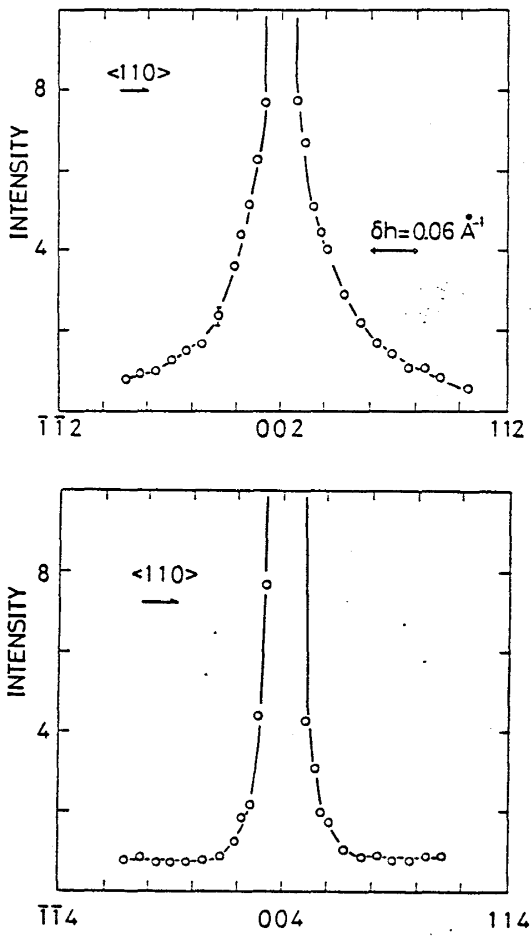
問題とする$VD_{0.81}$結晶の逆格子のくり返しの単位は辺の長さが$4a^*$の体心立方体である．種類の異なる副格子の格子点間を結ぶベクトルは通常の体心立方格子の並進ベクトルではないから，副格子による散乱波は体心立方構造のブラッグピークが現れる全ての反射に

第３表．短範囲規則度と原子変位パラメータ

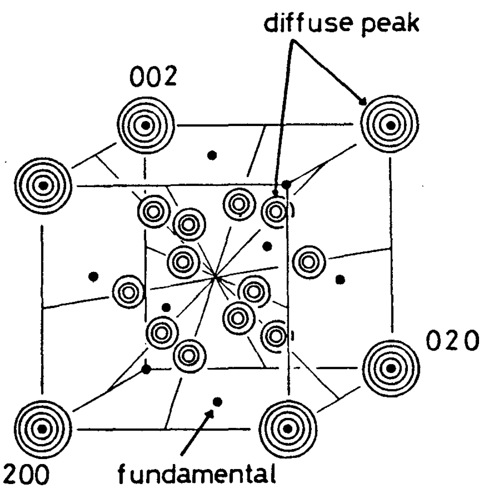
Types of vectors	α_{lmn}	γ^{p}_{lmn}
1	α^{Dv}_{II}	$\frac{2\pi}{1-x}\{x+(1-x)\alpha^{Dv}_{II}\} < \Delta^{p\,Dv}_{II} >$
2	$\frac{1}{3}\alpha^{Dv}_{II}$	$\frac{2\pi}{3(1-x)}\{x+(1-x)\alpha^{Dv}_{II}\} < \Delta^{p\,Dv}_{II} >$
3	$\frac{1}{3}\alpha^{Dv}_{II}$	$\frac{2\pi}{3(1-x)}\{x+(1-x)\alpha^{Dv}_{II}\} < \Delta^{p\,Dv}_{II} >$
4	$\frac{1}{3}\alpha^{Dv}_{II}$	$\frac{2\pi}{3(1-x)}\{x+(1-x)\alpha^{Dv}_{II}\} < \Delta^{p\,Dv}_{II} >$
5	0	$\frac{2\pi}{3(1-x)}\frac{b_v}{b_D} < \Delta^{p\,DV}_{IH} >$

おいて位相が一致していない．したがって，ある場合にはブラッグピークの現れる位置にも短範囲規則に基づく散漫散乱が現れる．第２図に002および004ブラッグ反射近傍の散漫散乱を示す．重水素の熱振動による比較的強い散漫散乱が存在する．ところで．熱散漫散乱強度は反射指数の二乗に比例することから，004近傍の散漫散乱強度の方が002の散乱強度よりも強いはずであるが，第２図の結果では002近傍の散乱強度の方が強い．これは重水素原子の短範囲規則配列により生じる散漫散乱が002点にも存在することの現れである．そのほか220反射および低温規則相VD_{1-x}の超格子反射の現れる位置（$\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$，$\frac{3}{2}\frac{3}{2}1$，$\frac{3}{2}\frac{1}{2}1$，$\frac{1}{2}\frac{3}{2}1$など）にも散漫散乱ピークが存在することが判った．第３図に散漫散乱強度分布の模式図を第４図に$\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$点近傍の散漫散乱強度分布を示す．第４図の散漫散乱強度の非対称性は原子変位の寄与が無視できないことを示している．

Ｖの非干渉性散乱断面積が大きいために，問題とする散漫散乱の強度は全体の約1/3にしか過ぎない（第５図）．充分な統計精度を得るためにはＪＲＲ－２においても，１点約１０分の測定時間を必要とした．測定された散漫散乱強度はバックグランドと多重散乱の補正をしたのち，Ｖからの非干渉性散乱強度と比較することによりラウエ散乱強度に変換した．短範囲規則散乱と原子変位による散乱の分離に関しては，Ｖからの散乱は無視できるとして，Ｄ原子の熱散漫散乱と１次の原子変位に寄る強度変調のみ補正を行った．かくして得られた短範囲規則強度分布のフーリエ変換により短範囲規則パラメターα^{DU}_{lmn}を求めた．第６図に短範囲規則パラメターα^{DU}_{lmn}を原子間距離の関数として示す．この図には，比較のために，低温規則相VD_{1-x}構造（第７図）に対するα^{DU}_{lmn}の計算値も併せて示す．実験値は第６隣接位置ま



第２図．基本格子反射００２及び００４近傍の強度分布



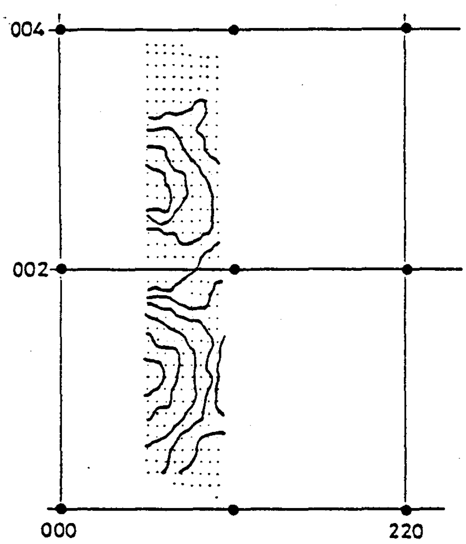
．散漫散乱強度分布の模式図

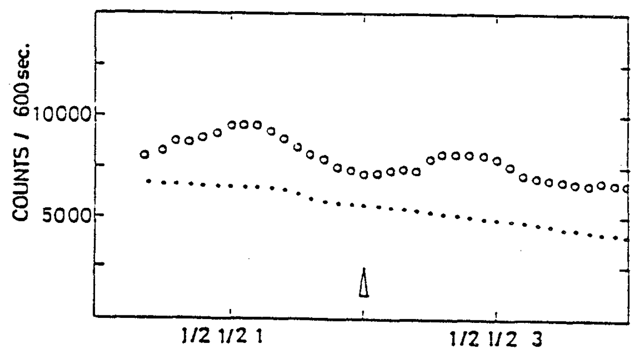
で比較的大きな振幅をもっており，最隣接，第２隣接，第３隣接まで負の値，第４隣接において初めて正の値を持つことが判る．これより$VD_{0.81}$侵入型固溶体において，重水素原子の占有した四面体位置の第３隣接位置まで空格子点である確率が大きいことが判る．また，第４隣接対は重水素－重水素対が形成される確率が高いが，これは低温規則相の構造より期待される結果である．

1) Y. Sugizaki, S. Yamaguchi, S. Hashimoto, M. Hirabayashi and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Japan 54 (1985) 2543.

2) H. Asano and M. Hirabayashi: Phys. Stat. Sol. (a)15 (1973) 267.

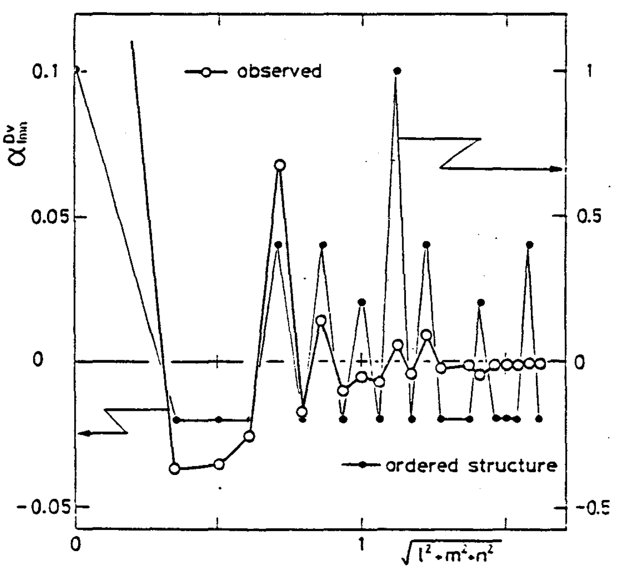
3) M. Hayakawa and J. B. Cohen: Acta Cryst. A31 (1975) 635.



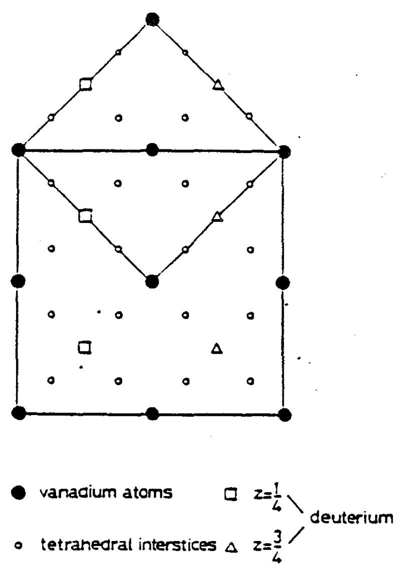


第５図．1/2 1/2 l 方向の散漫散乱強度分布

第４図．逆格子ｈｈｌ面上の散漫散乱強度分布



第６図．短範囲規則度



第７図．VD_{1-x}規則構造