

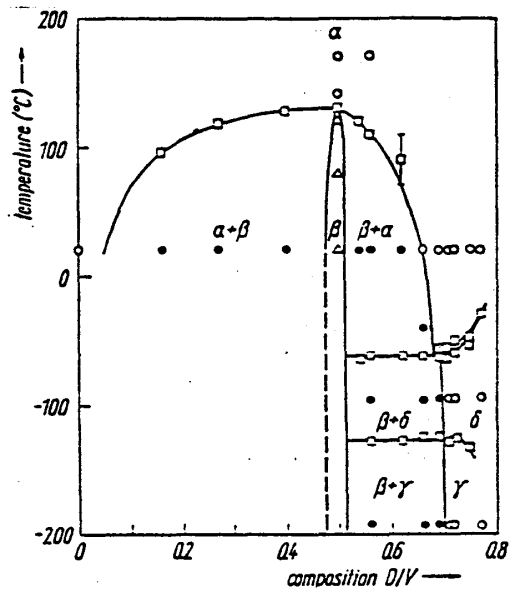
1. 目的

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V-D系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 $-32^\circ C$)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($b_V = -0.38 \times 10^{-13} \text{ cm}$, $b_D = 6.672 \times 10^{-13} \text{ cm}$)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Cohen³⁾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_{100} , γ_{100} , δ_{100} および ϵ_{100} に対する表式を得た。V-D系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_{lmn}^p の表式を示す。ここで α_{lmn}^{Dv} はD原子の短範囲規則を表わすためのパラメータであり、 $\alpha_{lmn}^{Dv} = 1 - P_{lmn}^{Dv} / (1-x)$ で定義される。ただし、 P_{lmn}^{Dv} はD原子からベクトル $r = l a_1 + m a_2 + n a_3$ 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_{lmn}^p は離れた原子対間の変位の平均値の x 方向の成分 Δx_{lmn} に比例したパラメータ

である。これらのパラメータ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; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) +	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

V D_{0.51}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 $a = 3.168 \text{ \AA}$ 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 $\Delta h = 0.03 a^*$ 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; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) +	Possible sublattice pairs
1	$\frac{4a}{4}, \frac{4a}{4}, \frac{4a}{4}$	H-H, $I_1-I_1, \bar{I}_1-\bar{I}_1, \dots$
2	$\frac{4a+2}{4}, \frac{4a}{4}, \frac{4a}{4}; \circ$	$I_1-\bar{I}_1, \bar{I}_1-I_1; \circ$
3	$\frac{4a+1}{4}, \frac{4a+1}{4}, \frac{4a}{4}; \circ$	$I_2-I_1, \bar{I}_1-\bar{I}_2; \circ$
4	$\frac{4a+1}{4}, \frac{4a+1}{4}, \frac{4a}{4}; \circ$	$I_1-I_2, \bar{I}_2-\bar{I}_1; \circ$
5	$\frac{4a+1}{4}, \frac{4a+2}{4}, \frac{4a}{4}; \circ$	H- $I_1, \bar{I}_1$ -H; $\circ$

4. 実験結果及び考察

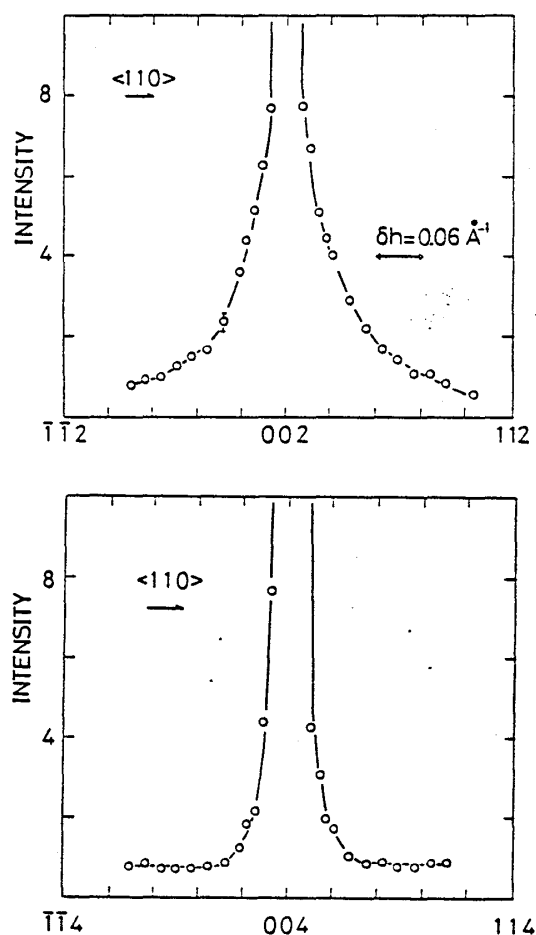
問題とするV D_{0.51}結晶の逆格子のくり返しの単位は辺の長さが $4a^*$ の体心立方体である。種類の異なる副格子の格子点間を結ぶベクトルは通常の体心立方格子の並進ベクトルではないから、副格子による散乱波は体心立方構造のブラッグピークが現れる全ての反射に

第3表. 短範囲規則度と原子変位パラメータ

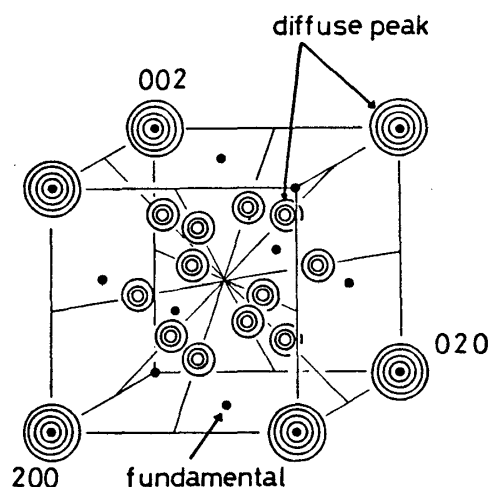
Types of vectors	α_{lmn}^{Dv}	γ_{lmn}^p
1	α_{II}^{Dv}	$\frac{2\pi}{1-x} \{x + (1-x)\alpha_{II}^{Dv}\} < \Delta^p \frac{Dv}{II} >$
2	$\frac{1}{3} \alpha_{II}^{Dv}$	$\frac{2\pi}{3(1-x)} \{x + (1-x)\alpha_{II}^{Dv}\} < \Delta^p \frac{Dv}{II} >$
3	$\frac{1}{3} \alpha_{II}^{Dv}$	$\frac{2\pi}{3(1-x)} \{x +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

に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ウ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ータ $\alpha^{001}_{1,n}$ を求めた。第6図に短範囲規則パラメータ $\alpha^{001}_{1,n}$ 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 $\alpha^{001}_{1,n}$ の計算値も併せて示す。実験値は第6隣接位置ま



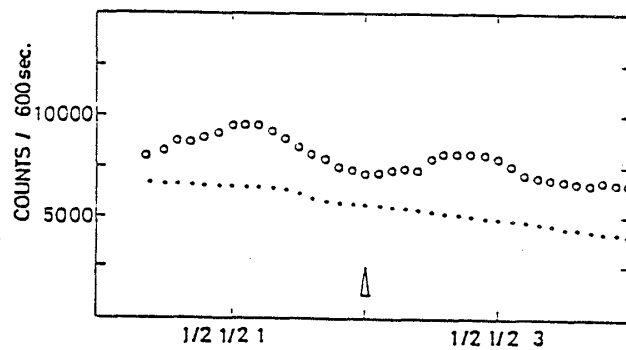
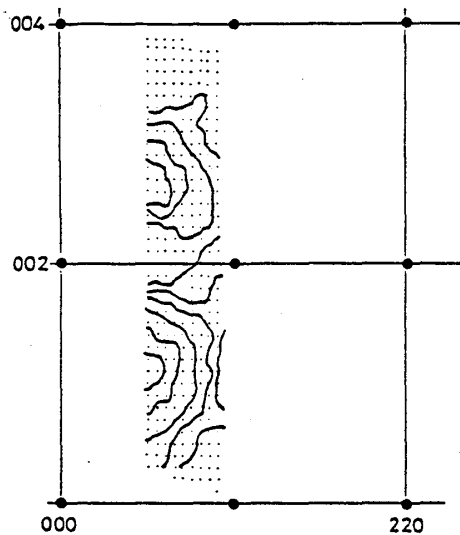
第2図. 基本格子反射002及び004近傍の強度分布



・ 散漫散乱強度分布の模式図

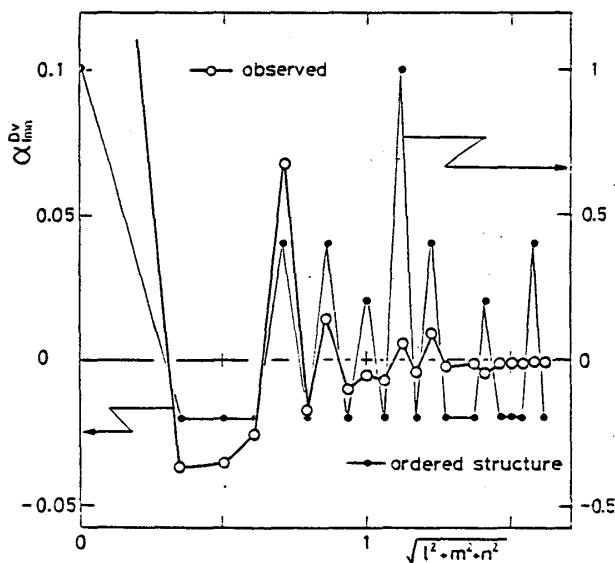
で比較的大きな振幅をもっており、最隣接、第2隣接、第3隣接まで負の値、第4隣接において初めて正の値を持つことが判る。これより $VD_{0.81}$ 侵入型固溶体において、重水素原子の占有した四面体位置の第3隣接位置まで空格子点である確率が高いことが判る。また、第4隣接対は重水素-重水素対が形成される確率が高いが、これは低温規則相の構造より期待される結果である。

- 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.

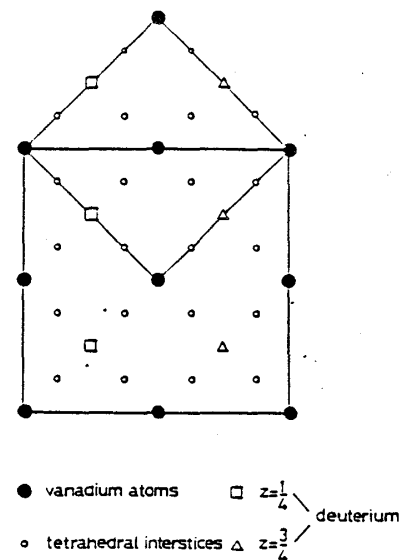


第5図. $1/2\ 1/2\ 1$ 方向の散漫散乱強度分布

第4図. 逆格子 $h\ h\ l$ 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