

12. Ag-Mg 合金の長周期構造における整合化過程のその場観察

東北大・工	藤 野	豊
東北大・金研	平 林	真
Purdue Univ.	里	洋

1. 要旨

不整合・整合相転移がどのような経過をたどって生じるのか、そのダイナミックスを直接その場観察した例は未だない。我々は Ag - 24 at% Mg 合金 (219 °C で 39 日間アニールして作成) の場合に、不整合・整合相転移のダイナミックスを透過電子顕微鏡中で、高温ステージを用い試料を加熱し、その際に見られる整合欠陥 (discommensuration) の動きをその場観察することにより調べた。その結果、合金の長周期構造における整合化過程は、整合欠陥がある所で集まりくびれ “jellyfish” 様パターンが形成され、さらに縮み消えて行くという経過をたどることが実際に観察された。整合化過程が、このような過程を経て進行するであろうことは、例えば層状遷移金属ダイカルコゲナイド 2H-TaSe_2 の場合にも予想されていたことである。

2. 研究の背景および実験結果

近年、さまざまな物質における整合・不整合相転移のダイナミックスが注目されている。しかしながら、相転移の過程を実空間で直接観察した例は少い。我々は、ここで、Ag-Mg 合金の長周期構造における整合化過程のダイナミックスをその場観察した¹⁾ので報告する。

合金の長周期構造は、稠密構造を持つ規則合金において周期的に逆位相境界が入ることにより生ずる変調構造としてとらえることが出来る。長周期構造の周期は、慣例的には、回折により得られる 1 つの逆位相領域中に含まれる、通常の規則格子の単位格子を単位として測った格子の数 M で表わされる。 M の値は必ずしも整数であるとは限らない。従って、通常の意味での周期は $2M$ になる。

長周期構造の形成は、Fermi 面の (110) 方向の平らな部分における “ネスティング” によると説明されている。また、実験的に得られる $2M$ の値は、合金の電子の数と原子の数の比から求められる (110) 方向の $2k_F$ の大きさを持った 2 つ (AB 型合金) または 4 つ (A_3B 型合金) の Q -ベクトルの重ね合せから得られる²⁻³⁾以下では、 $2k_F$ から求まる M の値を理論的 M 値と呼ぶことにする。合金において長周期構造が形成されるその起源は層状遷移金属ダ

イカルコゲナイドの場合と同様電荷密度波によるものであるから、合金の場合の不整合・整合相転移の特徴は、例えば、“ 2H-TaSe_2 において見出されたもの⁴⁻⁷⁾と類似のものとなり、ほぼ平行した議論が可能となる。

前に述べた様に、合金の長周期構造は通常の規則格子が周期的な変調を受けたものと定義することが出来る。従って、層状遷移金属ダイカルコゲナイド、例えば、 2H-TaSe_2 の場合の normal-incommensurate-commensurate 相転移に関係した normal 相の構造は、合金の場合には CuAuI 構造のような通常の規則格子の構造である。また、合金の整合構造というのは、定義により整数の M 値を持つ構造である。しかしながら、合金の長周期構造の場合には、 2H-TaSe_2 の場合とは異なる幾つかの注目すべき特徴がある。例えば、合金の長周期構造は、一般に無秩序相から直接形成される。そして、温度を下げる際に 2H-TaSe_2 の場合に観察される normal-incommensurate 相転移は合金の場合には全く観測されていない³⁾。さらにまた、合金の長周期構造の場合には、原子の再配列がかなりゆっくりしたものであることのせいであることのせいであると思われるが、整合構造への転移温度は、これまで決して明瞭には認められたことはなかった。これらの理由のために、温度を変える際にあらわれる、合金の長周期構造における整合化過程に関する研究は、 $M=2$ (DO_{23}) の (整合) 構造を持つ (合金の) 長周期構造の場合に見られる特徴的な振る舞いに関する著者らの研究⁸⁾ 以外には、これまでなされなかった。

Ag-Mg 合金の長周期構造は Ag_3Mg 近傍の組成領域において現れる。そして、その M 値は、だいたい 1.6 から 2.0 の間の値になる⁹⁾。それらの長周期構造を持つ合金は、長周期構造が見出される温度領域内で、(不整合な) M の理論値に近い M 値をとろうとして、整合な $M=2$ の構造を持つ母相中に、適当な割合で $M=1$ のドメインを導入する¹⁰⁾。そのようにして、あるきまった組成の合金の周期が、平均としては、理論的に得られる M 値に近い値を採るようになる。

最近、著者等は Ag-Mg 合金の長周期構造を 22 から 27 at% Mg の組成領域において、整合化過程および非整合化過程に特に注目して調べた⁹⁾。その結果、Ag-Mg 合金は、高温 (無秩序相) から焼き入れると、理論から得られる M 値に等しい M 値を持つ不整合な構造を採る傾向があること、そしてまた、アニールするにつれて、それぞれの組成および熱処理条件に依存して、理論値に近い M 値を持つ周期的な整合欠陥を持つ構造、あるいは $M=2$ の整合構造が観察されることを見出した⁹⁾。ここで、整合欠陥を導入することは、 $M=1$ のドメインを挿入することを意味する。また、アニールするにつれて、 M の値が理論値から大きく変化することは、整合化過程を直接観察し得る可能性があることを示す⁹⁾。周期的な整合欠陥構造が出現

することについては、ANNNI モデルに基づいた議論がすでになされている¹¹⁾

$M=2$ の母相中に、 $M=1$ のドメインを挿入することは、位相のずれ $2\pi/4$ が導入されることを意味する⁹⁾ から、 M の値が増大する条件下では、 $M=2$ の母相中に、4本の整合欠陥が1点に集まった “Jellyfish pattern” (JFP) を見出すことが期待される。 2H-TaSe_2 の場合に見られる3本足のJFPは “Stripple” と呼ばれている⁴⁾ JFPは収縮すると、その後整合構造を残す。すなわち、JFPの運動は整合相への時間発展を示すことになる。

図1は、2種類の異なる条件下でアニールした24 at% Mg合金試料から得られた顕微鏡写真を比較して示したものである。両方の試料とも、まず最初に650℃から急冷し、次に、1つの試料は384℃で7日間アニールし、他の1つの試料は(252℃で30日間アニールした後)219℃で39日間アニールして作成したものである⁹⁾ 図1(a)には、384℃でアニールして作成した試料から得られた $M=1.83$ を持つ $\langle 2^5 1 \rangle$ の型の構造を示してある。 $(\langle 2^5 1 \rangle$ 等は、FisherとSelkeによって導入された長周期構造の表示法¹²⁾である。)一方、図1(b)は21.9℃でアニールして作成した試料からのもので $M=1.89$ を持ちJFPが見られる。図1の両方の顕微鏡写真において、幾分太い線は $M=1$ のドメインの位置に相当し、整合欠陥の線を示す。219

℃でアニールした24 at% Mg合金試料において、JFPが沢山見られることは、219℃よりも幾分高い温度で、JFPの動き、即ち整合化過程の動的振舞いを観察出来る可能性があることを示す。そこで、合金の長周期構造における整合化過程の動的振舞いを直接確認するために、透過電子顕微鏡を用いてその場観察を行った。

その場観察は、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡2000 EX中に、2軸傾斜型の試料

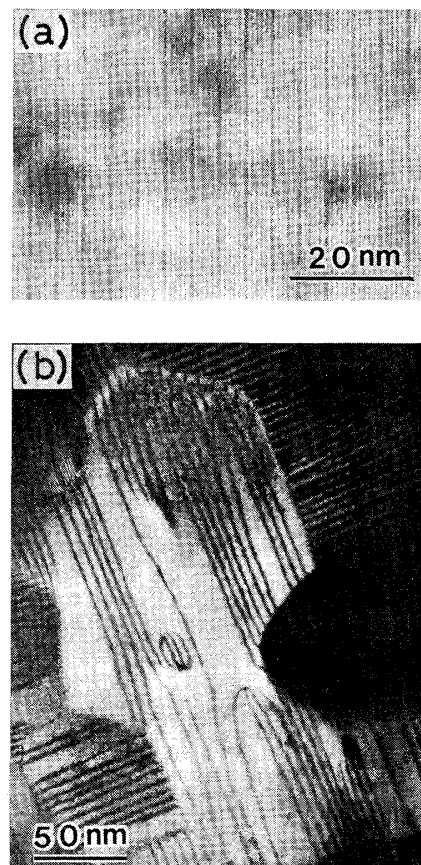


図1. Ag-24 at% Mg合金の暗視野像。(a)384℃で7日間アニールした場合。 $\langle 2^5 1 \rangle$ 構造が見られる。(b)219℃で39日間アニールした場合。JFPが見られる。

加熱ホルダーをサイド
エントリ・ゴニオメー
タと共に取り付けるこ
とにより行った。観察
を行った温度は 325°C
であった。すなわち、
試料を加熱装置にセッ
トし、温度が約 325°C
に安定化すると同時に
JFPの動きを追って
一連(全部で17枚)の
写真を撮影した。これ
らの写真は、30秒から
2分の間隔で撮影され、

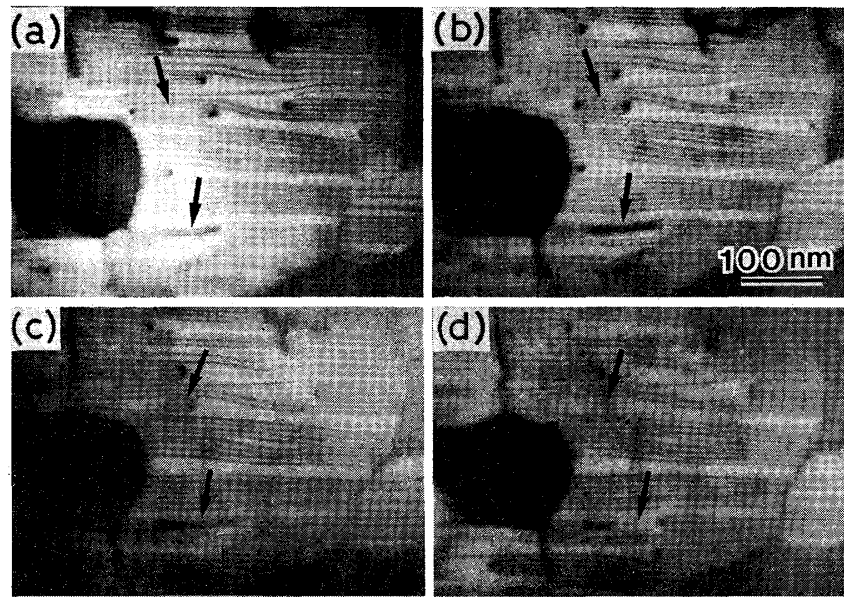


図2. Ag - 24 at % Mg 合金を 219°C で 39 日間アニールした
試料の場合には整合化過程が観察される。同じ試料を 325°C に
加熱し、整合化過程の動きをその場観察した電子顕微鏡写真。
連続して撮影した17枚の写真の中の4枚のみを示す。

各々の写真の露出時間は、 $5 \sim 10$ 秒であった。図2は、これら17枚の写真中の4枚である。
これらの顕微鏡写真は、電子ビームを (001) 面に垂直に入射させ、分裂した110超格子回
析斑点によって得た暗視野像である。これらの写真には沢山のJFPの動きが撮影されている。
しかしながら、矢印で示した2つの異なるタイプのJFPの大きさあるいは形の変化に特に注
目して戴き度い。1つのタイプは楕円形のループであり、もう1つのタイプは、整合欠陥が一
部寄り集まりくっついてJFPが出来始めているものである。時間が経過するにつれ、楕円型
のループは縮み消えるのが、また他方においては、もう1つの型のものが次第に2つの逆向き
のJFPに分離していくのが明瞭に見られる。また、これらの他にドメインあるいは粒の境界
で最終的に消えていくJFPが見られる。それ故、これらの過程は、整合化過程がJFPの
どのような動きによって生じるのかを示すものである。JFPが消えていった後には、母相
(下地)である $M=2$ の整合構造が残る。観察を終えた後の試料から得られた M の平均値は
 1.97 であった。

本実験は、物質を問わず、整合化過程をその場観察した最初のものである。また、本観察は、
 $\langle 2 \frac{1}{2} 1 \rangle$ 型の構造は物理的には、周期的な整合欠陥構造として記述した方がより自然である
ことを支持するものである。

〔謝辞〕

東京工業大学小山泰正博士には討論して戴きましたことに対して感謝致します。本研究の遂行は、学振および NSF の日米科学協力研究事業に部分的に負っています。

参考文献

- 1) Y. Fujino, H. Sato, M. Hirabayashi, E. Aoyagi and Y. Koyama: Phys. Rev. Letters **58** (1987) 1012.
- 2) H. Sato and R. S. Toth: Phys. Rev. **124** (1961) 1833, **127** (1962) 469.
- 3) H. Sato and R. S. Toth: in *Alloying Behavior in Concentrated Solid Solutions*, edited by T. B. Massalski (Gordon and Breach, New York, 1965), pp. 295–419.
- 4) K. K. Fung, S. McKernan, J. W. Steeds and J. A. Wilson: J. Phys. **C14** (1981) 5417.
- 5) C. H. Chen, J. M. Gibson and R. E. Fleming: Phys. Rev. **B26** (1982) 184.
- 6) T. Onozuka, N. Otsuka and H. Sato: Phys. Rev. **B34** (1986) 3303.
- 7) Y. Koyama, Z. P. Zhang and H. Sato: Phys. Rev. B, in press.
- 8) M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, K. Hiraga, N. Ino, H. Sato and R. S. Toth: in proceedings of the Third Bolton Landing Conference on Ordered Alloys: Structural Applications and Physical Metallurgy, 1969, edited by B. H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook (Claitor's, Baton Rouge, LA, (1970), pp. 137–148.
- 9) Y. Fujino, H. Sato and N. Otsuka: in *Materials Problem Solving with the Transmission Electron Microscope*, Society Symposium Proceedings Vol. 62 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1986), p. 349.
- 10) K. Fujiwara: J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 7.
- 11) D. de Fontaine and J. Kulik: Acta Metall. **33** (1985) 145.
- 12) M. E. Fisher and W. Selke: Philos. Trans. R. Soc. **302** (1981) 1.