金属間侵入型固溶体の構造と拡散

楠 克之* 井野博満** 西川 精一***

1. はじめに

一般に異種金属原子間で固溶体が形成される場合、その金属間の性格の差異に応じてさまざまな理想溶液からのずれを示すものである。その結果として Hume-Rothery 則⁽¹⁾で示される置換型でもなく、Hägg 則⁽²⁾で示される侵入型でもない、両者を混ぜ合わせたような固溶体が出現したとしても別に不思議はないはずである。

したがってある平衡状態でその1部分は格子点に位置し、残りは格子間に位置するような固溶体を考えることが、格子内異常高速拡散の問題とからみ合せて研究の対象となっていた。鉛中での Au 原子の拡散挙動はこの高速拡散の中心的課題のひとつと考えられる。

鉛中での Au 原子の拡散については 1896 年 Robert-Austen がその報告⁽³⁾を行なっている。ところがその拡散挙動が鉛の自己拡散に比較して数桁大きい高速拡散であるということは、1920 年の鉛の自己拡散に関する Hevesy の報告⁽⁴⁾があるまでは明瞭に認知されないままであった。その後多くの研究者、特に Seith を中心にした研究グループの鉛中での不純物拡散について精力的な研究活動⁽⁵⁾によって、1 価の貴金属原子はすべて同様の傾向を示すことが明らかとなった。その高速の原因については粒界拡散、転位に沿っての短回路拡散などに原因を求める努力も払われたが、結局はこれらの考え方はすべて、少なくとも鉛中での拡散に関するかぎりでは、捨て去られ、現在ではいわゆる Frank-Turnbull の提唱した解離拡散モデル⁽⁶⁾が主流をなしている。

ここでいう解離とは次の反応式で示される。

侵入型イオン (I) + 空孔 (V) $\rightleftharpoons$ 置換型イオン (S) (1)
これに伴って拡散恒数は次式で示される。

$$D = \frac{c_S}{c} \cdot D_S + \frac{c_I}{c} \cdot D_I \quad (2)$$

ただし c は全溶質濃度、 c_S は置換型溶質濃度、 c_I は侵入型溶質濃度、 D_S は置換型イオンの拡散恒数、 D_I は侵入型イオンの拡散恒数である。

式(2)が高速拡散を示す理由は、一般に解離度は小さいことが多いので $c_S > c_I$ であるが、 $D_I \gg D_S$ であることより $c_I \cdot D_I \gg c_S \cdot D_S$ が成立することを前提としているからである。したがって式(2)は次のようにも書き変えることができる。

$$D \approx \frac{c_I}{c} \cdot D_I \quad (2)'$$

その後このように金属イオンが金属結晶中で侵入位置を占めるための一般条件として次のような考え方がまとめられている。

- (1) 溶媒金属のイオン径が原子径に比較して十分小さく、いわゆる open structure であること。
- (2) 溶質のイオン径も十分小さいこと。
- (3) 溶媒原子の原子価ができるだけ大きいこと。
- (4) 溶質原子の原子価ができるだけ小さいこと。
- (5) ある特殊な結合、たとえば d-d 相関結合などが形成されるのに格子点より格子間に都合のよい場所があること。

このような観点より溶媒としては半導体も含めて IVb 族、Vb 族、IIIa 族の希土類などの多価金属と、いわゆる open structure ということで Ia 族のアルカリ金属などが考えられる。また溶質としては Ib 族の貴金属 VIII 族の遷移金属類が原子価のできるだけ小さな原子として考えることができる。

現在では単純な解離拡散モデルだけでは説明できない現象が多く発見され、これら合金系の構造や高速拡散の説明としては複雑な複合体を考慮する研究も多くなっている。次にわれわれの研究室における鉛中での Ag、希土類中での Au、Ag、Fe などの研究結果を中心に、最近の研究の概略を紹介する。

2. 鉛中での一価貴金属原子の拡散挙動

同じ鉛-貴金属系でも、溶質原子の個性が、その種々の特性に反映されていて、Pb-Au、Pb-Ag、Pb-Cu 各々挙動が異なっているのは興味深い。拡散の活性化エネルギーの値は $E_{Cu} < E_{Au} < E_{Ag}$ であり、また、高圧実験か

* 東京大学大学院

** 東京大学助教授；生産技術研究所

*** 東京大学教授；生産技術研究所

Structure and Diffusion of Metal-Metal Interstitial Solid Solutions; Katsuyuki Kusunoki, Hiromitsu Ino, Seichi Nishikawa (*Student of Graduate Course, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo; **,**The Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

1977 年 7 月 8 日受理

求められた拡散の活性化体積も $\Delta V_{\text{Cu}} < \Delta V_{\text{Au}} < \Delta V_{\text{Ag}}$ である。そしてこの Au, Ag, Cu の差異の序列は、溶媒金属の種類によらないのが一般的傾向である。

鉛-貴金属系においては、溶質原子が単純な侵入型位置に固溶しているのではなく、何らかの複合体を形成していると考えられる。

その 1 つは、I と V とが結合したもの (I-V) である。V の中へ I がすっぽり入れば、置換型溶質原子 (S) であるが、一般的には次式で示される。

この形成の理由として、弾性論的には、侵入型原子も原子空孔も、独立に存在するよりは、対をつくっている方が、格子歪を緩和できることが挙げられる。電気的には、溶質原子、溶媒原子の原子価を各々、 Z_s , Z_m とするとき、 $+Z_s$ の侵入型溶質原子と、 $-Z_m$ の原子空孔とが静電的な引力を持って隣接していることを意味し、都合が良い。実際、Pb 中の Cd⁽⁷⁾, Hg⁽⁸⁾ については、I-V の存在を示す実験報告があり、鉛-貴金属系についても、I-V の存在の可能性は否定できない⁽⁹⁾。

もう 1 つの複合体は、I が S または I-V と結合し、I-S または split-interstitial (I-V-I または I₂-V) を形成するというものである。

I₂-V については合金中の析出⁽¹⁰⁾、内部摩擦⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、超伝導遷移温度の溶質濃度依存性⁽¹³⁾、拡散実験⁽¹⁴⁾などからその存在が示唆されている。以上の溶質原子位置を図 1 に示した。

Pb-Cu 固溶体中の Cu の状態については、その固溶度が非常に小さい (573 K で 3×10^{-4} 重量%程度⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾) ことから、拡散実験以外には研究が少い。Cu が Pb 中

図 1 溶質原子の位置 (FCC).
● 溶質原子, ○ 溶媒原子, □ 原子空孔

の貴金属元素のなかで、最も拡散速度の大きいのは、Au や Ag に比べて I 位置により多く入っているためであると解釈されている。また拡散に及ぼす同位体効果の実験結果⁽¹⁵⁾および拡散に際しての活性化体積の検討⁽¹⁷⁾によれば、純粋な格子間機構でないという考え方も残されている。

他方 Cu に次いで典型的な高速拡散を示す鉛中での Au については、極めて研究結果も多く多彩である。Rossolimo と Turnbull⁽¹⁰⁾ は Pb-Au 合金の析出機構を調べ、合金中の Au は単純な I よりはむしろ I₂-V であると考えており、Warburton⁽¹⁴⁾ は希薄な Pb-Au 合金中での Au の拡散係数を検討し、溶質濃度と共に拡散係数が小さくなる結果を示しているが、統計熱力学的方法による欠陥の平衡濃度の計算⁽¹⁸⁾との比較において、Au は I のみではなく I₂-V または更に高次のクラスター (trimer や tetramer などの複合体) も考え得るとしている。以上のことは鉛中 Ag の拡散を調査するにあたって極めて重要な意味を含むものと考えられる。

さて、鉛中への Ag の固溶度は貴金属中最も大きく $c_{\text{Ag}}, c_{\text{Au}}, c_{\text{Cu}}$ となっており、拡散係数の大きさの順とちょうど逆になっている。

Weyland ら⁽¹⁹⁾ は、Curtin ら⁽²⁰⁾ の行なった 4 GPa (40 kbar) までの高圧下の Pb 中の Ag 拡散実験報告を解析し、 $\Delta V/V_0$ の値として 0.34 ± 0.04 を得た。そして、この値が、格子間拡散と空孔機構による拡散が同時に起こっているとする考え方と矛盾しないとしている。

これに対し、Ascoli ら⁽²¹⁾ は 860 MPa (8.6 kbar) までの圧力下で同様の実験を行い、 $\ln D$ と圧力 P との間に曲率が存在し、これは単純な c_I と c_S だけの解離拡散機構だけでは説明できないことを示した。

Miller ら⁽²²⁾ は ¹⁰⁵Ag と ^{110m}Ag を用いて、拡散への同位体効果を調べ、また、567 K における Pb-0.08 at% Ag 合金中の Ag の拡散係数を求めた。その結果は、Herzig ら⁽²⁰⁾ が ¹⁰⁵Ag と ¹¹¹Ag を用いて得た値、 $E \approx 1$ とは異なって、これよりずっと小さな値 $E \approx 0.25 \pm 0.05$ (573 K) を得た。彼らはその説明として、I-V の外に、溶質原子 1 つと、溶媒である Pb 原子 1 つとによって構成された split-interstitial の存在を考えている。

われわれ⁽²³⁾ は、残留法により Pb-Ag 希薄合金中での ^{110m}Ag の拡散実験を行い、Pb-Au の場合⁽¹⁴⁾と同様に、拡散が溶質原子濃度に依存して減速されるという結果を得た (図 2)。主な結果を要約すると

$$\begin{aligned} (1) \text{ 純 Pb 中の Ag の拡散係数 } D(0, T) \text{ の値としては} \\ D(0, T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = (3.94 \pm 0.66) \times 10^{+2} \exp \\ \left(- \frac{59.45 \pm 0.62}{RT / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

図2 希薄な Pb-Ag 合金中の Ag の拡散の濃度依存性.

を得た. この値は, 既報の値⁽²⁴⁾と比較して妥当なものである.

(2) 固溶体領域においては, 拡散係数 D は, 溶質濃度とともに減少するが, この傾向は低温での方が大きい. この結果は, 減速の認められなかった Cohen と Warburton⁽²⁵⁾の報告とは異なっている.

(3) 図2で, 濃度の小さいところに見られる折れ点は, 円谷ら⁽²⁶⁾の報告する Ag 固溶限とほぼ一致している. 濃度の大きいところでの D の減少の飽和点は, 福家ら⁽²⁷⁾の報告する固溶限よりやや大きい.

(4) 円谷らの固溶限を越えて, 析出相領域に入ると, D は急速に減少し, 濃度の大きなところで飽和する. この減少の傾向も低温で著しい.

以上の実験結果を説明するため, 筆者らの1人⁽²⁸⁾は, I, V, S, I-V, I_2 -V を含む固溶体を考え, その系全体の Gibbs の自由エネルギー

$$G = \sum_k c_k g_k - RT \ln \prod_k w_k \quad (6)$$

ここに w_k は欠陥 k の配置の数

を最小にするという条件のもとに, 各欠陥濃度を計算した. 途中の計算は煩雑なので省略するが,

$$c = c_I + c_S + c_{I-V} + 2c_{I_2-V} \quad (7)$$

の条件のもとで, c_I は次式で表現される.

$$c_I = \frac{\alpha + \beta + 1}{2\gamma} \left\{ \left(1 + \frac{4\gamma c}{(\alpha + \beta + 1)^2} \right)^{1/2} - 1 \right\} c \quad (8)$$

ここで, c は全溶質原子濃度であり, α, β, γ は, g_I, g_S を I, S の形成のための自由エネルギー, B_{I-V}, B_{I_2-V} を I-V, I_2 -V の結合の自由エネルギー, c_V を自由な原子空孔濃度としたとき

$$\alpha = \frac{1}{6c_V} \exp \left(-\frac{B_{I-V}}{RT} \right) \quad (9)$$

$$\beta = \alpha \exp \left(\frac{g_I - g_S}{RT} \right) \quad (10)$$

$$\gamma = 6\alpha\beta \exp \left(\frac{B_{I_2-V}}{RT} \right) \quad (11)$$

と表現できる. 拡散が I によって支配的に行なわれてい

るとすれば, (2)' が成り立つので

$$D \approx \frac{\alpha + \beta + 1}{2\gamma} \left\{ \left(1 + \frac{4\gamma c}{(\alpha + \beta + 1)^2} \right)^{1/2} - 1 \right\} D_I \quad (12)$$

となる. 溶質原子濃度 c が小さく, $4\gamma c / (\alpha + \beta + 1)^2 \ll 1$ が成立し, かつ, I-V の結合が I_2 -V の結合に比べて弱い場合には, $\beta \gg \alpha \gg 1$ となるから, 式(12)は近似的に

$$D(c, T) =$$

$$\exp \left(-\frac{g_I - g_S}{RT} \right) \left\{ 1 - 6 \exp \left(\frac{B_{I_2-V} - g_I + g_S}{RT} \right) c \right\} D_I \quad (12')$$

となり, 拡散の濃度依存性を示す次式

$$D(c, T) = D(0, T) (1 + b_1 c + b_2 c^2 + \dots) \quad (13)$$

において, c の1次の項までをとったものと同じ形を得る. 実験結果は, 固溶体領域においては式(12)' でよく表現される. また, 式(13)の b_1 は式(12)からわかるように, 温度の関数になっているが, 実際, 実験から求めた b_1 の値を, 温度の逆数に対してプロットすると, Arrhenius の式によくのっていることがわかる(図3).

図3 拡散の減速係数 $-b_1$ の温度依存性.

以上から, 次のような結論が得られる.

(1) Pb-Ag 固溶体においては, 溶質原子の一部は, I_2 -V またはそれより高次のクラスターとして存在している. これは I-V の存在の可能性を否定するものではないが, その情報を得るには, さらに, 合金中の自己拡散の挙動を調べる必要がある.

(2) 高温においては b_1 が小さく, I_2 -V が解離することが(12)' でよく説明されるため, Miller ら⁽²²⁾のように「溶質原子と溶媒である Pb 原子とから形成された split-interstitial」の存在を考える必要はないと思われる.

(3) 固溶限を越すと, D がはじめ急激な減少を示し, 次第に飽和する. これは析出物による束縛(trap)の効果と考えられるが, 最初の急激な減少は, 析出物の数の増加(trap 数の増加)段階に対応し, 飽和は析出物の粗大化によるものと考えられる.

(4) I_2 -V の結合エネルギーを実際に計算するには、厳密には、I-V の結合の自由エネルギーと、 c_I/c_S とがわからなければならない。たとえば、I-V の寄与を小さいとし⁽²⁹⁾、 c_I/c_S の値としては、Tsumuraya らの、Pb 中への Ag の溶解度⁽³⁰⁾を $c \approx c_S + c_I$ として解析すれば

$$c_I/c_S = 29.1 \exp\left(-\frac{18000}{RT/J \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \quad (14)$$

が得られた。この結果から、結合エンタルピー $E_{I_2-V}^B$ として約 72.4 kJ/mol (17.3 kcal/mol) という値を得る。

Pb-Ag 希薄合金においても、従来の報告⁽²⁵⁾と異なり Ag 濃度とともに拡散が減速されることが明らかとなった。これは、Pb-Au 合金における結果⁽¹⁴⁾と基本的に同じであり、Pb-Au 合金の研究において結論づけられている I_2 -V ないし、より高次の溶質原子を含む複合体の存在は、Pb-Ag 合金の場合においても確からしいと結論できる。

3. 希土類金属中での一価貴金属および鉄原子の挙動

希土類金属と貴金属もしくは遷移金属との間で形成される侵入型固溶体について、最近、われわれの研究室で得られた結果⁽³¹⁾⁽³²⁾を中心に紹介する。希土類金属のなかで唯一の超伝導体である La ($T_c = 6$ K) を母金属に選び、液体急冷法により Au, Ag, Fe を強制固溶させ、X 線回折、超伝導転移温度 T_c 、 ^{57}Fe 核のメスバウア効果の測定を行なった。

La は、室温では ABAC... の積み重ねをもつ六方晶であるが、573 K 以上では面心立方晶となる。La に対する Au, Ag, Fe の原子半径比はそれぞれ、約 0.77, 0.77, 0.69 で、従来の固溶体形成則の範囲外に属している。平衡状態で La はこれらの元素をほとんど固溶せず、固溶限は知られていないが、La 中の Au は高速拡散を行なうことが知られている⁽³³⁾。

(1) X 線回折

電子ビーム溶解で作った La 基合金を対ピストン法で液体急冷し、試料を作成した⁽³⁴⁾。5 原子% 程度以下の試料では、高温相である β -La (FCC 相) 中への Au, Ag, Fe 原子の強制固溶が実現される。しかし、合金濃度が増えるとともに、La-Au, La-Fe では非晶質相との、La-Ag では未知の中間相との 2 相共存となる。La-Au では、18 原子% Au 以上で非晶質相のみとなる。

La-Au, La-Fe 強制固溶体では、格子常数は、純 La にくらべてわずかに大きくなる (La-Ag は未測定)。測定は高角側の (440) 面と (531) 面とで行なったが、面間隔の増大は $\Delta d/d \approx 0.001$ 程度で、回折線のピーク幅が広いことと強度が弱いことのため十分な精度が得られず、きちんとした濃度依存性は求まっていない。

原子半径の小さい Au や Fe が La 中に置換型に固溶すれば格子常数が小さくなるはずであるが、逆にわずかに増大しているのは、Au や Fe 原子の少なくとも一部が格子間位置に固溶したことを意味していると考えてよいであろう。しかし、この格子常数の変化は、たとえば、典型的な侵入型固溶体である Fe-C オーステナイト (FCC 相) の格子常数変化 $\Delta a/a = 0.012 \times (\text{重量 \% C})$ とくらべると一桁以上も小さい。このような特徴は La 系に限られたものではない。Giesen のグループが報告している Y-Cu⁽³⁵⁾、Gd-Cu, Fe⁽³⁶⁾ の格子常数変化も同程度の大きさである (ただし、Y, Gd は HCP 構造である)。

通常の金属-非金属間の侵入型固溶体にくらべて格子常数変化が小さい理由として、次のような構造モデルが考えられる。

(1) I と S (または I-V) とが共存し、格子常数変化を打消し合っている。

(2) I_2 -V もしくはより高次のクラスターが形成されている。

(3) 通常の I のみが形成されているが、La-Au, Fe 間の原子間ポテンシャルの特徴によって、La 格子は大きな変位を受けない。

Giesen のグループは密度の測定を併用し、Y 中の Cu は I 位置を占めると結論した、これが事実とすれば 10% 程度の Cu がほとんど格子変位を与えずに I 位置に固溶できることになり、(3) のモデルを支持する。Gd 中の Cu, Fe は I_2 -V の形態をとるとしているが、彼らのデータをよくみると、格子点の Gd が 1 つ抜けて、2 つの Cu または Fe が入る (I_2 -V の形成) という関係は正確には成立っていない。

(2) 超伝導転移温度の変化⁽³²⁾

図 4 は、液体急冷した La-Au 合金の超伝導転移温度 T_c の測定例である。Au 濃度がふえると、純 La β 相にくらべて T_c は低下する。図で、2.7 原子% Au の T_c は 1.9 原子% Au より高くなっているが、これは焼入れ条件がよくなかったためと思われる、常伝導状態の残留抵抗値も小さくなっている。

図 5 は、合金濃度に対し T_c の値を示した結果である。 T_c が点でなく線分で表わしてあるのは、転移の開始から終了までの温度範囲の意味である。La-Au 合金の T_c は、濃度とともに初め、 $dT_c/dx \approx -0.07$ K/原子% の割合で減少するが、10% 前後から飽和する傾向を示す。

18 原子% および 20 原子% Au の試料は、1 K 以上に及ぶだらだらとした転移をする。22 原子% および 25 原子% Au 試料では再び鋭い転移になる。X 線回折の測定では、これらの試料はいずれも非晶質相に特徴的な幅広いピークのみとなり、ピーク幅にも差がない (Cu K α 放射線)。

図4 液体急冷した La-Au 合金の超伝導転移の測定.

図5 液体急冷した La-Au 合金における超伝導転移温度 T_c の濃度依存性. >18 at% Au は非晶質領域.

で $42\theta \approx 5^\circ$). しかし, 電気抵抗の温度係数の測定では差が現われ, 後者の 22, 25 原子% Au 試料には負の温度係数領域が存在する. 非晶質相におけるこのような異常については, さらに研究を進めているところであるが, 同じ非晶質でもミクロにみると差があり, 微結晶的な性質(ミクロな不均質性)のもの((18, 20% Au)とより均質な構造のものとのちがいが T_c の挙動に敏感に反映されたのではないかと考えられる.

さて, Au の固溶とともに T_c が大きく減少することはどのように説明されるであろうか. BCS 理論によれば, T_c は次式で与えられる.

$$k T_c = \hbar \omega_D \exp(-1/N(0) \cdot V) \quad (15)$$

ここに, ω_D はデバイ振動数, $N(0)$ はフェルミ面にお

る電子密度, V は電子とフォノンとの相互作用定数である. Ray ら⁽¹³⁾は, 式(14)において V を不変と仮定して, Pb-Au, Ag 系の T_c の変化を解析している. しかし, T_c の変化をすべて $N(0)$ の変化に押しこめることは危険であるし, さらに, Pb や La では $N(0) \cdot V \ll 1$ という弱結合の条件が満たされず, 式(15)を用いることは適当でないと考えられている($N(0) \cdot V$ の値は Pb で 0.37, La は 0.28 程度である⁽³⁷⁾).

McMillan⁽³⁸⁾は, 電子・フォノン相互作用の正確な取扱いにともづいて, 強結合の場合にも適用できる次の表式を得た:

$$k T_c = \hbar \omega_m \exp \left[\frac{-(1+\lambda)}{\lambda(1 - (\langle \omega \rangle / \omega_m) \mu^*) - \mu^*} \right] \quad (16)$$

ここに, ω_m と $\langle \omega \rangle$ はフォノンの最大と平均の振動数, λ は電子・フォノン結合常数で,

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_m} \alpha^2(\omega) F(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \quad (17)$$

で与えられる. $\alpha^2(\omega)$ は電子・フォノン相互作用の平均値, $F(\omega)$ はフォノン状態密度である. μ^* は電子間の斥力相互作用の大きさである. フォノン状態密度の変化が T_c にどのような影響を与えるかを示すために, Bergmann と Rainer⁽³⁹⁾は $\delta T_c / \delta (\alpha^2(\omega) F(\omega))$ の値を多くの金属合金について計算した. その結果を ω に対してプロットすると, $\omega/T_c \sim 7$ 付近になだらかなピークを持つ同じような形となった.

以上のような理論的背景のもとに考えると, La-Au 合金における T_c の大きな減少は, 格子間位置に固溶した Au 原子によって局在モードが形成され, かつフォノン状態密度が大きく変化し, T_c への寄与が大きいフォノンが減ったためと考えられる. 置換型固溶ではフォノン状態密度の大きな変化は期待できず, 実際, 置換型固溶体における T_c の濃度変化は図5の勾配よりずっと小さい.

Zeller と Dederrichs⁽⁴⁰⁾は, FCC 格子中の self-interstitial について, 八面体位置(I)と [100] dumb-bell (I_2 -V) の場合のフォノン状態密度を計算した. その結果は, とくに, フォノンスペクトルが低振動数側へずれ局在モードが出現することを示している. La-Au 合金において, Au 原子が I 位置にあるのか, I_2 -V 位置にあるのかは, T_c の実験結果だけでは決定できない. I_2 -V を I-S と考えれば, Au 原子1つあたりの T_c の減少への寄与は I より小さくなるから, 1つの可能性として, dT_c/dx の値が高濃度ほど小さくなるという結果(図5)は, I $\rightarrow$ I_2 -V という変化に対応しているという推論ができる.

図5には, La-Ag, La-Fe の結果もあわせて示している. La-Fe の場合に T_c の低下がより顕著なのは, 磁性不純物による効果と考えられる.

(3) メスバウア効果⁽³¹⁾

図6は、液体急冷した La-3 原子% Fe 合金中の ^{57}Fe 核のメスバウアスペクトルである。測定温度は 300 K で中央付近に 2 本の吸収線が観測される。これは、Fe 原子核位置に結晶電場勾配があって、核のエネルギー準位が分裂したことを示す。結晶電場テンソルの主軸を V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} とし、 $eq = V_{zz}$, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ($V_{xx} > V_{yy}$) とおくと、四重極分裂の大きさ ϵ は、

$$\epsilon = e^2 q Q / 2 \times (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (18)$$

で与えられる⁽⁴¹⁾。ここに、 Q は核の四重極モーメントの大きさである。

図6 液体急冷した La-Fe 合金のメスバウアスペクトル(3 原子% Fe, 300 K で測定)

もし、Fe 原子が結晶中の立方対称な位置に存在していれば、 $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ であるから、Laplace の方程式 $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ を考慮すると、 $V_{zz} = 0$ となり $\epsilon = 0$ となる。だが実験結果は $\epsilon \approx 0.4 \text{ mm/s} \approx 0$ であり(図6)、Fe 原子が立方対称な位置に存在しているのではないことを明らかにしている。FCC 格子中の S もしくは I は立方対称な位置であり、したがって、これらの位置に Fe 原子が単独で存在しているという可能性は否定される。

格子常数の測定のところでも考えた3つの可能性のうち、メスバウア効果の結果を説明できるモデルはどれだろうか。I と I-V を考える(1)のモデルは、そのような2種類の位置にある ^{57}Fe のスペクトルは観測されないから否定される。最も考えやすいのは(2)の I_2 -V または高次のクラスターで、Fe 原子は明らかに非対称な結晶電場を受けている。(3)のモデルは、単独の I を考えるかぎり否定されるが、電場勾配に寄与する隣接位置に他の I が存在するような Fe rich ゾーンをついているのであればメスバウアの結果を説明できる。

77 K の測定では、内部磁場による Zeeman 分裂が観測されている(図7)。これは Fe 原子間に磁気的な相互作用が働きスピンの固定されていることを意味している。1 原子%程度の Fe 原子が I または I_2 -V として La 中にランダムに存在しているならば、平均間隔は $3a$ (1.6 nm [$16 \text{ \AA}$]) ないし $4a$ (2.1 nm [$21 \text{ \AA}$]) 程度となり、

図7 液体急冷した La-Fe 合金のメスバウアスペクトル(1 原子% Fe, 77 K で測定)。

このような長距離に及ぶ力としては伝導電子を介しての s - d 相互作用が考えられる。しかし、一方、Fe 原子がランダムに存在しているのではなく、急冷中の濃度ゆらぎによってある種の Fe rich ゾーンができて Fe 原子間の直接的な磁気的な相互作用が生じたという可能性も考えられる。

4. む す び

2. で紹介した Pb 中の一価貴金属の拡散実験と、3. で紹介した La 中の Au や Fe の挙動の研究とは、対象とする系も異なっており、また、前者が希薄合金での固溶状態を調べているのに対し、後者は強制固溶状態を対象にしているという違いがある。それにもかかわらず、両方とも、単純な I や I-V だけでなく、 I_2 -V ないしは高次のクラスターを想定する方向へ認識が進んでいることは共通である。他の系でのくわしい研究は少ないので⁽⁴²⁾、これが金属間の侵入型固溶体についての一般的な現状認識と考えてよいであろう。

金属原子同志が、このような侵入型固溶体を形成する根拠については、溶媒-溶質原子間の d - d 相関を考えたモデル⁽⁴³⁾や、溶媒金属と溶質原子との荷電数 (valence) の差を重視したモデル⁽⁴⁴⁾などが提出されているが満足できるものではない。

最近、Turnbull⁽⁴⁵⁾と Warburton と Turnbull⁽⁴⁶⁾は、金属間侵入型固溶体と非晶質合金との関係について興味ある考察を進めている。A を貴金属もしくは d 殻がほとんど閉じた遷移金属とし、B をより電気的に正な元素とすると、非晶質合金は A の母体中に B が入る場合に形成され、金属間の侵入型固溶体は B 中に A が入る場合に形成されるという逆の関係があると Turnbull らは指摘している。両者に共通な性質として、A-B 原子間の反発ポテンシャルが比較的やわらかいために、乱れた構造にもかかわらず密度の高い非晶質合金の形成が可能であり、一方、Hägg の法則からはずれた原子半径の大きい金属原子が侵入位置に固溶できるのだと結論している。

ところで, Turnbull らは A 中に B, B 中に A という逆の関係を強調しているが, 3. で述べたように, La-Au 系などでは, B(La) 中に A(Au) が入る形で, Au 濃度が低い場合には侵入型固溶体になり, 20 原子% Au 原子付近で非晶質合金になる. 必ずしも逆の関係にはない. また, A 中に B が入る非晶質合金のなかには, Fe-C 系のよう A(Fe) 中に B(C) が入る金属と非金属(metalloid)間の侵入型固溶体を形成する系も存在する. このように考えると, Turnbull らのいう逆の関係は必ずしも本質的なものでなく, 侵入型固溶体と非晶質を形成しやすい合金との間にはより一般的な共通性があると考えてよさそうである.

このように, 金属間の侵入型固溶体は合金学上大変興味ある研究対象である. 日本での研究が少ないのは残念であり, より多くの方々に関心をいただいていただくことを期待して筆をおく.

最後に 3. で紹介した結果は, 当研究室 七尾 進氏および大学院生 川野紘志郎, 大路 譲両君との共同研究によって得られたものであり, 深く感謝する次第です.

文 献

- (1) W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott and K. M. Channel-Evans : Phil. Trans. Roy. Soc., **233** [A], (1934), 1.
- (2) G. Hägg : Z. Phys. Chem., **8** (B), (1930), 445.
- (3) W. C. Robert-Austen : Proc. Roy. Soc., (London), **59** (1896), 281.
- (4) G. V. Hevesy : Wien-Ber., II (A) **129** (1920), 549.
- (5) W. Seith, E. Hofev and H. Etzold : Z. Electrochem., **40** (1934), 322; W. Seith and J. G. Laird : Z. Metallk., **24** (1932), 193; W. Seith and T. Heuman : *Diffusion in Metals*, Springer-Verlag, New York, (1955); W. Seith and A. Keil : Phys. Chem., **22** (1933), 350.
- (6) F. C. Frank and D. Turnbull : Phys. Rev., **104** (1956), 617.
- (7) J. W. Miller : Phys. Rev., **188** (1969), 1074.
- (8) W. K. Warburton : Phys. Rev., **B7** (1973), 1330.
- (9) J. W. Miller : Phys. Rev., **B2** (1970), 1624.
- (10) A. N. Rossolimo and D. Turnbull : Acta Met., **21** (1973), 21.
- (11) A. A. Sagues and A. S. Nowick : Solid State Commun., **15** (1974), 239.
- (12) T. J. Turner and C. H. Nielsen : Solid State Commun., **15** (1974), 243.
- (13) R. Ray, S. H. Haun and B. C. Giessen : Acta Met., **20** (1972), 1335.
- (14) W. K. Warburton : Phys. Rev., **B11** (1975), 4945.
- (15) J. N. Mundy, J. W. Miller and S. J. Rothman : Phys. Rev., **B10** (1974), 2275.
- (16) C. T. Candland : Ph. D. Dissertation, Brigham Young Univ., (1971).
- (17) D. L. Decker : Phys. Rev., **B11** (1975), 1770.
- (18) W. K. Warburton : J. Phys. Chem. Solids, **34** (1973), 451.
- (19) J. A. Weyland, D. L. Decker and H. B. Vanfleet : Phys. Rev., **B4** (1971), 4225.
- (20) H. R. Curtin, D. L. Decker and H. B. Vanfleet : Phys. Rev., **139** (1965), A 1552.
- (21) A. Ascoli, L. Filoni, G. Poletti and S. L. Rossi : Phys. Rev., **B10** (1974), 5003.
- (22) J. W. Miller, J. N. Mundy, L. C. Robinson and R. E. Loess : Phys. Rev., **B8** (1973), 2411.
- (23) 楠 克之, 円谷和雄, 梅津 清, 長田和雄, 徳満和人, 朴カンジン, 西川精一 : 日本金属学会講演概要, (1976-10 月), 170.
- (24) B. F. Dyson, T. R. Anthony and D. Turnbull : J. Appl. Phys., **37** (1966), 2370.
- (25) B. M. Cohen and W. K. Warburton : Phys. Rev., **B12** (1975), 5682.
- (26) K. Tsumuraya, Y. Ohno and S. Nishikawa : Mat. Sci. Eng., **17** (1975), 169.
- (27) 福家好太良, 近藤 明 : 日本金属学会誌, **16** (1952), 611.
- (28) 楠 克之, 西川精一 : 未発表, 日本金属学会講演概要, (1977-10 月) (予定).
- (29) 次の文献が参考になるが, B_{I-V} を決定するには, 現在のところパラメーターが不足している. F. A. Huntley : Phil. Mag., **30** (1975), 1075.
- (30) 文献(26)の生データーを円谷氏からいただいた.
- (31) 川野紘志郎, 七尾 進, 井野博満, 西川精一 : 日本金属学会講演概要, (1976-4 月), 30; 生産研究, **29** (1977), 481.
- (32) 大路 譲, 七尾 進, 井野博満 : 日本物理学会春の分科会予稿集, 物性 B, (1977), p. 307; 大路譲 : 修士論文 (東大工学部) (1977).
- (33) M. P. Dariel, G. Erez and G. M. J. Schmidt : Phil. Mag., **19** (1969), 1053.
- (34) 井野博満, 大屋茂茂, 川野紘志郎, 七尾 進, 並木 徹, 吉岡振一郎 : 生産研究, **28** (1976), 58.
- (35) B. C. Giesen and S. H. Hahn : Phys. Rev. Letters, **26** (1971), 509.
- (36) R. Ray, M. Segnin and B. C. Giesen : Solid State Commun., **10** (1972), 163.
- (37) 津田惟雄他 : 超伝導の化学, 共立出版, (1973), 46.
- (38) W. L. McMillan : Phys. Rev., **167** (1968), 331.
- (39) G. Bergmann and D. Rainer : Z. Physik., **263** (1973), 59.
- (40) R. Zeller and P. H. Dederrichs : Z. Physik., **B25** (1976), 139.
- (41) たとえば, 佐野博敏 : メスバウアー分光学—その化学への応用, 講談社, (1972).
- (42) 西川精一, 楠 克之 : 生産研究, **25** (1973), 380.
- (43) T. R. Anthony and D. Turnbull : Appl. Phys. Letters, **8** (1966), 120.
- (44) T. R. Anthony, J. W. Miller and D. Turnbull : Scripta Met., **3** (1969), 183; T. R. Anthony : *Vacancies and Interstitials*, (ed. A. Seeger et al.), North-Holland Pub., (1970), p. 935~958.
- (45) D. Turnbull : J. Phys. (Paris), **35** (1974), c4-1.
- (46) W. K. Warburton and D. Turnbull : Thin Solid Films, **25** (1975), 71.