Hume-Rothery合金に関する最近の研究

水 谷 宇 一 郎*

1. 序 論

貴金属 Cu, Ag, Au のいずれかと周期律表の II A, II B, III A, IV A, V A に位置する多価金属を組み合わせ得られる合金相は Hume-Rothery 相あるいは電子相 (electron phase) と呼ばれ, 特定の結晶構造がある決まった電子濃度 (1 原子あたりの伝導電子の数で e/a と表す) で現れることはよく知られている. その代表的な状態図を組成のかわりに e/a を用いて表すと図 1 のようになる. 貴金属と同じ fcc 構造の領域は α 相と呼ばれる. たとえば Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Ga, Cu-Ge 合金の α 相の固溶限界はそれぞれ ~ 40 原子 % Zn, ~ 20 原子 % Al, ~ 20 原子 % Ga, ~ 10 原子 % Ge である. これを e/a で表せば溶質原子の種類を問わず α 相 Cu 合金は $e/a=1.0\sim 1.4$ の領域で安定であるということになる. α 相に続いて β 相 (bcc) か μ 相 (β -Mn) から γ 相 (hcp) が現れる. β 相は $e/a=1.45\sim 1.50$, μ 相は $e/a=1.40\sim 1.54$ とかなり狭い領域でのみ安定である. $e/a=1.54\sim 1.70$ の領域にはしばしば γ 相 (complex cubic) が現れる. cubic 構造の中間相

(β, μ, γ) はかなり狭い e/a の領域に限られるのに対して α 相および ϵ 相 (hcp) は幅広い e/a の領域 ($e/a=1.2\sim 1.90$) にわたって存在する. Ag-Cd 合金系のように hcp 相が途中で γ 相に分断されることがある. 便宜的に $e/a=1.2\sim 1.6$ の領域すなわち γ 相より低電子濃度側の hcp 相を ζ 相, $e/a=1.7\sim 1.9$ に存在する Cd あるいは Zn を基とした hcp 相を ϵ 相と呼んでいるが両者に本質的な差はない. なお Zn および Cd の 1 次固溶体も hcp 相であり η 相と呼ばれ $e/a=1.95\sim 2.0$ に存在する.

このように伝導電子の濃度が特定の結晶構造の安定化に深い関わりあいをもつことを実験事実として始めて Hume-Rothery が指摘して以来, この関係は Hume-Rothery rule として知られている. Hume-Rothery rule がなぜ成り立つかについて多くの解釈が試みられてきたが貴金属さらにはその合金の電子構造が明らかになるにつれてその新しい事実のもとに再評価をせまられ, Hume-Rothery が指摘して以来 40 年以上たった現在でも明快な理論はない. たとえば Jones⁽¹⁾ により Cu-Zn 合金の α 相と β 相の安定領域と e/a の結びつきが議論されたのは 1937 年である. この議論は多くの教科書にも引用されている⁽²⁾⁽³⁾が, 貴金属の Fermi 面は Brillouin zone (以後 Bz と表す) の $\{111\}$ 面に接触していないことになっている. Hume-Rothery rule の議論は当然これらの合金の電子構造の理解なくしてありえない. まず Hume-Rothery 合金の電子論の歴史について簡単に述べよう.

3つの貴金属の Fermi 面が Bz の $\{111\}$ 面に接触し neck をもつことが確立したのが 1950 年代末から 1960 年代の初めであった⁽⁴⁾. この時期に de Haas van Alphen 効果, 超音波吸収などのすぐれた実験のみならず計算機の発達とともにバンド計算も精力的に行われ, これら3つの純金属の Fermi 面, 電子の状態密度曲線が詳しく決定された. 当然のことながらこれらの実験手段は合金になるとたちまち有効でなくなり合金の電子構造の研究はさらに遅れた. 1968 年ごろより陽電子消滅法がこの舞台に登場し⁽⁵⁾, α 相合金の Fermi 面が電子濃

図 1 貴金属を基とした Hume-Rothery 合金の典型的な状態図. 点線は hcp 相の最大存在領域を示す.

* 名古屋大学助教授; 工学部結晶材料工学科
Recent Studies on the Hume-Rothery Alloys; Uichiro Mizutani (Department of Crystalline Materials Science, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)
1979 年 10 月 18 日受理

度の増加とともにどのように変化するかが明らかになった。バンド計算も CPA 法などが発達し α 相合金の電子構造も計算されるに至った⁽⁶⁾。現在 α 相合金および β 相を急冷して得られる CsCl 型の規則合金 β' 相の電子構造は実験的にも理論的にもかなり詳しく研究されている。

陽電子消滅法は現在、合金の Fermi 面を決定するもっとも有力な手段であろう。 α 相, β' 相の次には中間相の $\zeta, \epsilon, \mu, \gamma$ 相がその研究の対象となろう。事実ここ数年前より平林らにより ζ 相 Hume-Rothery 合金の電子構造が陽電子消滅法により研究されている⁽⁷⁾。これら中間相合金に対しては α 相合金の場合にくらべて少し複雑であり実験も容易ではない。なぜならば、(1)これらの合金の結晶構造は α 相 (*fcc*) に比較して対称性が低く Fermi surface-Brillouin zone 相互作用 (以下略して FSBz と書く) は複雑である。(2)データ解析の基礎となるバンド計算がほとんど行われていない。(3) k -ベクトルが良い量子数ではないために Fermi 面がボケる。(4)良い単結晶試料を作ることが容易ではないなどの理由である。最近 Berko⁽⁸⁾により 2次元の角関数曲線が測定されるようになり陽電子消滅法の分解能も一段と向上しているので中間相の Fermi 面が詳細に決定されるのも遠い将来ではなかろう。もちろん多結晶試料を用いた研究は数多く蓄積されている。たとえば格子定数、磁化率、超伝導遷移温度、電子比熱係数の測定がある。特に電子比熱係数は FSBz 相互作用を平均した量すなわち Fermi レベルにおける状態密度 $N(E_F)$ に関する情報をもっとも直接提供してくれるであろう。図 2 には種々の Hume-Rothery 相における電子比熱係数のふるまいを示す。含まれる成分元素の種類にはほとんど依存せず、各相で電子比熱係数は特有なふるまいをしていることがわかる。これは明らかに各相固有の FSBz 相互作用を反映しているためである。中間相の電子構造に関する関心が高まっている折、電子比熱の結果を中心としてその電子構

図 2 Cu および Ag を基とした Hume-Rothery 合金の電子比熱係数の電子濃度依存性。

造を議論することは重要であり、今後の研究に対する案内役となろう。本稿では Hume-Rothery 合金の各相の電子構造を議論し、最後に Hume-Rothery rule ついてコメントを加えることにする。なお本稿の内容は筆者が最近 Progress in Material Science にまとめた review を中心に構成しているので詳細はこの文献⁽⁹⁾に譲ることにする。

2. α 相合金の電子構造

α 相合金および貴金属-貴金属合金の電子構造は、もっとも詳しく研究されている。この場合すでによく確立された貴金属の電子構造を出発点に選ぶことができるので有利である。また多価金属の添加にともない Fermi 面がどのように変化するか、合金にともなう Fermi 面のボケはどの程度かといった合金の電子構造の研究においてもっとも基本的な課題を含んでいる。Cu の α 相合金に関して陽電子消滅法による多くのデータが報告されている。図 3 には α 相 Cu-Zn 合金の Fermi 面の変化を示す。Zn の濃度の増加とともに Fermi 面はほぼ等方的にふくらみ rigid band model で予想されるふるまいをしている。合金化にともなう格子の周期性の乱れは Fermi 面のボケを引き起す。Berko ら (1979)⁽¹⁰⁾の陽電子消滅の実験によれば 30 原子 % Zn-Cu 合金の Fermi 面もきわめて sharp でそのボケは k_{110} ベクトルの 3% 以内と評価されている。合金系によってその程度は異なるであろうが、中間相合金でも Fermi 面ははっきり定

図 3 陽電子消滅法により求められた Cu および α 相 Cu-Zn 合金の Fermi 面。下図は (111) belly と neck の組成変化を示す (文献 (10) より)。

義されかつ測定ができると予想される。

すでに述べたように Cu の α 相合金はほぼ $e/a=1.4$ が固溶限界である。この関係は結晶構造と伝導電子の結びつきが存在することを示唆し FsBz 相互作用がもっとも直接的にこの相互作用を表すはずである。しかしながら陽電子消滅法の測定結果によればこの電子濃度すなわち $e/a=1.4$ で FsBz 相互作用の急激な変化、たとえば $\{111\}$ 面からの電子の overlap とか $\{002\}$ 面への Fermi 面の接触は起らないことが強く示唆される。したがって fcc 構造がこの電子濃度で FsBz 相互作用により不安定になるとは考えにくい。Hume-Rothery rule を理解するためには注目している相のみならず次に現れる相との競争比較が重要であることを示しているといえよう。

α 相の電子比熱係数のふるまいについて考えよう。 α 相に限らず Hume-Rothery 合金の低温比熱は

$$C_p = \gamma T + \alpha T^3 + \delta T^5 \quad (1)$$

の温度依存性をもつ。ここに γ は電子比熱係数、 α は格子比熱係数でデバイ温度 $\theta_D = (12\pi^4 R/5\alpha)^{1/3}$ が求まる。 δ は phonon の分散関係において Debye 近似からのずれを表す。実験で測定される電子比熱係数 γ_{exp} は $N(E_F)$ と

$$\gamma_{\text{exp}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N(E_F) (1 + \lambda) \quad (2)$$

の関係を満たす。ここに k_B はボルツマン定数であり、 λ は electron-phonon 相互作用による enhancement factor で Hume-Rothery 合金では 0.1~0.3 の大きさでありその組成依存性は小さいので γ_{exp} の e/a に対するふるまいはほぼ $N(E_F)$ の変化と考えられる。1960 年代のはじめ電子比熱の測定は合金の電子構造を研究するもっとも有効な手段と考えられ、多くの研究者により α 相合金の電子比熱が測定された。しかし rigid band model から予想されるふるまいに反して、図 2 に示すように γ_{exp} は e/a の増加とともに増加した。この不一致を説明するためにいくつかの解釈が提出されたが、 α 相では比較的 Fermi level の近くに存在する d -バンドの $N(E_F)$ へ及ぼす影響が重要な鍵をにぎっていると思われる。理論との比較をする場合、特に溶質原子の濃度が 1% 以内の希薄合金において γ_{exp} のふるまいを正確に決定することが重要であるが信頼あるデータをうることは容易ではない。

3. β および β' 相合金の電子構造

bcc 構造をもつ β 相は α 相の次に現れる。その安定な組成領域は温度の低下とともに急激に狭くなり V 字型となる。比較的低温 ($T=573\sim 673$ K) で、安定な領域は $e/a=1.45\sim 1.50$ とかなり狭い範囲に限られる。さらに常温以下になると β 相はマルテンサイト変態を起すかあ

るいは CsCl 型規則合金に変態する。後者は β' 相と呼ばれ液体ヘリウム温度まで β' 相が安定に存在するのは Cu-Zn, Ag-Zn 合金のみである。

β 相の Bz は 12 枚の $\{110\}$ 面で構成されるが β' 相はさらにその内側に 6 枚の $\{100\}$ 面が Bz となる。ちょうど stoichiometric な組成の 50 原子 % Zn の β' 相は結晶ポテンシャルの周期性も完全で de Haas van Alphen 効果の実験が可能である。したがってその FsBz 相互作用は詳しく調べられている。バンド計算もかなり精力的に行われている。図 4 には dHvA 効果、バンド計算により確立された β' 相 Cu-Zn 合金の Fermi 面を示す⁽¹¹⁾。M 点のまわりの丸い断面は Fermi 面が $\{110\}$ 面に接触していることを示す。また明らかに Fermi 面は X 点を中心とする $\{100\}$ 面から大きく overlap している。こ

図 4 β' 相 Cu-Zn 合金の Fermi 面(文献(11)より)。

図 5 β' 相 Cu-Zn 合金の状態密度曲線(文献(12)より)。

のような FsBz 相互作用は状態密度曲線に反映される。Skriver and Christensen⁽¹²⁾が計算した状態密度曲線を図 5 に示す。Fermi 面は X 点から overlap すると同時に M 点に接触する。すなわち MX 方向における $E-k$ 曲線はかなり平らな曲線となり状態密度に大きく寄与する。これが図 5 における X_4' である。それ以後、Fermi 面は $\{110\}$ 面への接触面積を増し状態密度はほぼ直線的

に減少する。 β' 相すなわち $e/a=1.5$ に相当する Fermi レベルはこの領域にくる。 β' 相 Cu-Zn 合金の電子比熱係数は Veal and Rayne⁽¹³⁾により測定されている。彼らのデータを Fermi レベル近傍の状態密度曲線と比較すると図 6 に示すようにほぼ平行な直線となる。この差を electron-phonon 相互作用に帰すると $\lambda \approx 0.2$ となる。この系ではほぼ rigid band model が成り立つといえよう。

図 6 β' 相 Cu-Zn 合金の電子比熱係数。

4. γ 相合金の電子構造

γ 相は $e/a=1.54 \sim 1.70$ において現れる。その結晶構造は bcc の単位胞を縦、横、深さの 3 方向に 3 個ずつ合計 27 個積み重ねた後、中心および四隅の原子を取り除き残り 52 個の原子をもとの位置よりわずかに変位させることにより得られる。D_{8h} 構造と呼ばれる γ 相合金には Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd 等がある。 γ 相の Bz は X 線回折で実測される強い回折線 (411) および (330) をもとにして作られる。12 枚の $\{330\}$ 面と 24 枚の $\{411\}$ 面はともに原点から $3\sqrt{2}\pi/a$ の距離にありこの多面体の体積は $45(2\pi/a)^3$ である。この Bz を図 7 に示す。単位胞に 52 個の原子が入っているので 1 原子あたりの体積は

図 7 γ 相の Brillouin zone. Cone model では (330), (411) 面はそれぞれ等しい面積をもつ円でおきかえられる。

$a^3/52$ である。したがってこの Bz には 1 原子あたり 1.73 個の電子が収容できる。またこの Bz に対する内接球は $e/a=1.54$ の電子をつめることができるので γ 相においては Fermi 面はこれらの Bz にすでに接触していると考えられる。Massalski and Mizutani⁽⁹⁾ は Ziman の cone model を拡張し γ 相 Cu-Zn 合金の状態密度曲線を計算した。{330} および {411} 面のエネルギーギャップはそれぞれ 2.01 eV (3.22×10^{-19} J), 1.29 eV (2.07×10^{-19} J) と評価された。その結果を e/a でプロットし Veal and Rayne⁽¹⁴⁾ により測定された電子比熱の結果と比較すると図 8 を得る。かなり粗い近似にもかかわらずよい一致がみられる。この結果は γ 相が安定な領域では Fermi 面が {330} と {411} 面の全部で 36 枚の Bz と完全に接触していることを示している。

5. μ 相合金の電子構造

μ 相は β -Mn 構造でありその単位胞には 20 個の原子が入る。Hume-Rothery 合金の μ 相は Cu-Al, Cu-Si, Ag-Al および Au-Al の 4 つの系においてのみ存在することが知られていていずれも $e/a=1.4 \sim 1.54$ において安定に存在する。興味深いことに溶質原子は Al か Si に限られ d -電子を含まない元素である。 μ 相の Bz

図 8 Cone model により計算された γ 相 Cu-Zn 合金の状態密度曲線と電子比熱係数⁽¹⁴⁾。

も X 線回折の最強線から実験的に組み立てられる。図 9 にその Bz を示す。24 枚の {221} 面と 24 枚の {310} 面から成る多面体である。{221} および {310} 面までの中心からの距離はそれぞれ $3\pi/a$, $\pi\sqrt{10}/a$ である。この Bz の体積は $(971/60) (2\pi/a)^3$ であり全部で 1 原子あたり 1.62 個の電子を収容できる。丸い Fermi 面は {221} および {310} 面とそれぞれ $e/a=1.41$ および 1.65 で接

図 9 μ 相の Brillouin zone. Cone model では {221}, {310} 面はそれぞれ等しい面積をもつ円でおきかえられる。

触することになり μ 相の組成領域では Fermi 面は少なくとも $\{221\}$ 面には接触していると考えられる。

μ 相の電子構造は Ag-Al 合金の電子比熱の結果に基づいて議論されている⁽¹⁵⁾⁽⁹⁾。 γ 相の場合と同様 cone model を用いて状態密度曲線が計算された。その結果 $\{221\}$ 面、 $\{310\}$ 面のエネルギーギャップはともに 1 eV (1.6×10^{-19} J) 程度であり、その Fermi 面は $\{221\}$ 面には既に接触しているが $\{310\}$ 面にはまだ達していないことが示唆された。

6. hcp 相の電子構造

hcp 相は Hume-Rothery 中間相のうちでもっとも多くの合金系に存在する。しかも cubic 構造の合金が比較的狭い e/a の領域に存在しているのに比べて、hcp 相は $e/a=1.2 \sim 1.87$ および $1.93 \sim 2.0$ と幅広い領域に存在し電子構造を研究するのに好都合である。Hume-Rothery and Raynn の教科書⁽²⁾には ζ および ϵ 相は特定の電子濃度すなわちそれぞれ $e/a=3/2$ および $7/4$ の化合物として引用されているが特にこの電子濃度が特別な役割を演じているわけではなく ζ と ϵ を区別することも意味がない。 ζ および ϵ 相の軸比 c/a は比較的“理想値” 1.633 に近い。一方 γ 相は $e/a=1.93 \sim 2.0$ に存在し Zn または Cd の 1 次固溶体である。その軸比は Zn, Cd の大きな軸比を反映し、1.633 よりはるかに

大きいことが特長である ($1.75 \leq c/a \leq 1.88$)。

hcp 構造の Bz とエネルギー定面 (種々の電子濃度に対応する Fermi 面) の軌跡を extended zone および reduced zone で示したのが図 10 である。状態密度曲線や電子比熱係数を議論する場合 extended zone 形式が便利であり、dHvA 効果のように Fermi 面の特定の断面をみる場合は reduced zone 形式が必要である。2 枚の $\{00.2\}$ 面と 12 枚の $\{10.1\}$ 面から成る Bz には 1 原子あたり 2 個の電子をつめることができる。しかし $\{10.0\}$ 面にもエネルギーギャップがあるため $\{10.0\}$ 面の外側に屋根の形で突き出た $\{10.1\}$ 面を取り除いてもエネルギーギャップで囲まれた zone ができる。この zone は Jones zone と呼ばれ、この中に

$$e/a = 2 - \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{1}{4} \right) \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \quad (3)$$

の電子が入る。ここに c/a は軸比であり適当な c/a を代入すると 1 原子あたりたかだか 1.78 個の電子しか収容出来ない。 $e/a=2.0$ の金属すなわち Zn, Cd, Be あるいは Mg の Fermi 面は定量的にかなり詳細に測定されている。いずれの場合も電子は $\{10.0\}$ 面から overlap し $\{10.1\}$ 面と大きく接触している。Be を除く 3 つの金属は $\{00.2\}$ 面から電子の overlap も存在しこの Fermi 面は“lens”と呼ばれる。図 10(c)において $\{00.2\}$ 面と $\{10.1\}$ 面がつくる隅には hole が残っている。これを

reduced zone で表すと Bz の折り返しにより一カ所に集まり hole の Fermi 面が生ずる。これが“monster”の一部となる。 γ 相、さらに ϵ , ζ 相の Fermi 面は $e/a=2.0$ に相当する図 10(c)の実線から電子濃度をへらしその Fermi 面を点線のごとく縮小することによりおよそその予想がつけられる。興味深いことは (1) $\{10.0\}$ 面からの電子の overlap, (2) $\{10.1\}$ 面への Fermi 面の接触, (3) $\{00.2\}$ 面からの電子の overlap が $e/a=1.2 \sim 2.0$ の領域内のどこかで起ると予想されることである。さらに, FsBz 相互作用のこのような特異点が Hume-Rothery rule と関係するであろうか。 ζ および ϵ 相の FsBz 相互作用は格子定数の組成依存性から Massalski ら⁽¹⁶⁾によりはじめて

図 10 extended zone(a)および reduced zone scheme(b)による hcp 構造の Brillouin zone. (c), (d) は対応する Brillouin zone の断面図であり、点線は種々の e/a における Fermi 面の断面を示す。実線は $e/a=2.0$ すなわち Zn の Fermi 面に対応する。

本格的に議論された。最近 Mizutani and Massalski^{(17)~(20)}は電子比熱の測定結果から ζ および ϵ 相の状

態密度曲線を求め $FsBz$ 相互作用を議論している。ここではその結果を中心に hcp 構造の電子構造を考察する。

図 11 は hcp Hume-Rothery 合金の電子比熱係数を e/a に対して plot したものである。溶質原子あるいは Cu, Ag, Au の種類によらず全てのデータが山型の曲線の上によく乗ることがわかる。残念ながらこの実験データと直接比較可能な hcp 合金の状態密度曲線は計算されていない。 hcp 構造は cubic 構造に比べて対称性が低い上に 2nd zone へ電子は overlap しているので cone model は適当ではない。実際にバンド構造が計算されているのは 2 価の純金属 Be, Mg, Zn および Cd である。これら 4 つの hcp 金属の状態密度曲線はその原子容 (atomic volume) Ω_a の差を反映してかなり大きさを異にし Fermi レベルにも大きな差が生ずる[†]。たと

図 11 hcp 合金の電子比熱係数。点線はバンド計算により求められた Zn の状態密度曲線。

えば Mg のように原子容の大きな元素は $N(E)$ が大きく電子をつめる“容器”が大きいので電子比熱係数は大きく、Fermi レベルは小さくなる。これらは図 12 にまとめる。ところがこれらの状態密度曲線に電子をつめこみ $N(E_F)$ を e/a でプロットすると Fermi レベルの大きな値がいにもかわらず 4 つの元素ともその特長的な大きな peak が常に $e/a \approx 1.5$ 近傍で起っていることに気付く。これを図 13 に示す。図 11 の点線はその代表として Zn の状態密度曲線を示す。興味深いのは実験データにみられる peak がバンド計算でみられる hcp 金属固有の peak とよく一致することである。この peak がどこから現れるかを確かめるには計算で求めた状態密

図 12 4 つの hcp 金属におけるフェルミレベル (○) と電子比熱係数 (●) の原子容依存性。

図 13 Be, Mg, Zn のフェルミレベルにおける状態密度 $N(E_F)$ の e/a 依存性。 $N(E_F)$ は電子比熱係数の単位で示してある。

度曲線の基になる $E-k$ 曲線を調べればよい。4 つの hcp 純金属いずれの $E-k$ 関係^{(21)~(23)} をみても $\{10.0\}$ 面の中心 M から電子が 2nd zone へ overlap するとほとんど同時に $\{10.1\}$ 面の中心 L 点に Fermi 面が接触することである。すなわち ML 方向にほぼ平らな $E-k$ 関係が存在しほとんど同じエネルギーをもった電子が多数存在することになり、 Bz の多重度も考慮するとここに大きな状態密度を呈することになる。Fermi 面が $\{10.1\}$ 面に接触した後は電子は 2nd zone の隅をうめていくことになり状態密度は減少していく。したがって $e/a \approx 1.5$ で観測された電子比熱係数の peak は電子が $\{10.0\}$ 面から overlap しさらに $\{10.1\}$ 面へ Fermi 面が接触することにより生じたと解釈できよう。

図 11 の結果を個々の合金系についてながめると、 $Au-Cd$ 合金は peak の位置よりも低電子濃度側に、 $Cu-Ge$ 、 $Ag-Sn$ 合金は peak にまたがる領域、 $Ag-Al, Ag-Zn$ 、 $Ag-Cd, Cu-Zn$ 合金は peak の位置より高電子濃度側に

[†] 自由電子模型によれば電子の状態密度 $N(E)$ は $N(E) = 6.813 \times 10^{-3} \times \Omega_a \times (m^*)^{3/2} \times E^{1/2}$ states/eV · atom と表され原子容 Ω_a に比例する。大部分の hcp Hume-Rothery 合金は $\Omega_a = 12 \times 10^{-30} \sim 20 \times 10^{-30} m^3$ である。

その安定な組成領域が存在することがわかる。したがって α 相の電子構造の議論でも指摘したように Fermi 面と Bz の相対的位置が必ずしも *hcp* 構造の安定化と直接関係しているのではなく、他相との安定に関する比較競争が重要なことを示唆している。もう 1 つ注目すべき点について述べよう。図 12 に示したように大部分の *hcp* Hume-Rothery 合金はその原子容が $12 \times 10^{-30} \sim 20 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ の領域にあるのでそのバンド構造を代表するには 4 つの *hcp* 純金属のうち Zn がもっともふさわしいと思われる。図 11 において実験結果は Zn の状態密度曲線に比較して全体に約 30% ほど大きい。これは electron-phonon 相互作用が $\lambda \approx 0.3$ 程度でほとんど電子濃度により変化しないと考えれば両者はよく一致することになる。実際 ϵ 相 Ag-Zn 合金のように 1 K 以下で超伝導を示す合金系では T_c および θ_D から McMillan の式⁽²⁴⁾を用いて λ を評価出来る。それによれば $\lambda \approx 0.2 \sim 0.3$ となり上述の値とよく一致する。{10.0} 面から overlap した後の *hcp* 相の Fermi 面の様子は図 14 のようになっているであろう。

図 14 電子比熱の結果から予想した *hcp* Hume-Rothery 合金の Fermi 面。{10.0} 面からの overlap および {10.1} 面への接触を考慮した。

hcp 合金の最後の話題として {00.2} 面からの電子の overlap の可能性について述べよう。図 15 に示すように ϵ 相合金において軸比、磁化率、電子比熱係数等の電子濃度依存性をみると $e/a \approx 1.85$ でその傾向が反転していることがわかる。この変化は電子が {00.2} 面から overlap することにより生ずると考えられている。たとえば電子比熱係数を例にとれば、その単調減少の領域は Fermi 面が {10.1} 面に大きく接触し電子が 2nd zone の隅をうめていくことを反映している。 $e/a = 1.85$ でその直線から急にはずれ、状態密度曲線に小さな突起を生ずる。{00.2} 面から電子が overlap すると仮定し、この電子比熱係数のふるまいに一致するように overlap した電子の有効質量を求めると $m^*/m = 0.4$ をうる。こ

図 15 ϵ 相 Ag-Zn 合金における種々の物理的性質の e/a 依存性。 γ : 電子比熱係数, θ_D : デバイ温度, c/a : 軸比, χ_{el} : 伝導電子による磁化率, d^2F/dX_{Zn}^2 : 自由エネルギーの Zn 濃度に関する 2 次微係数, T_c : 超伝導遷移温度。

の値から {00.2} 面のエネルギーギャップは $2.4 \text{ eV} (3.84 \times 10^{-19} \text{ J})$ と計算された。{00.2} 面から電子が overlap する可能性は ϵ 相 Ag-Zn, ϵ 相 Cu-Zn, ϵ 相 Au-Zn, ζ 相 Ag-Al, ζ 相 Ag-Sn 合金において存在することが電子比熱の結果等から主張されている。*hcp* 相の電子構造は最近 ζ 相 Cu-Ge, ζ 相 Ag-Al 合金について陽電子消滅法で調べられ $e/a \approx 1.4$ で {10.0} 面からの電子の overlap が主張されている⁽²⁵⁾。しかし {00.2} 面からの overlap についてはまだ報告されていない。

7. Hume-Rothery rule

Hume-Rothery rule は相の安定性が伝導電子の数により大きく支配されていることを示している。結晶構造と伝導電子の結びつきをもっとも直接表すのは FsBz 相互作用であろう。実際 FsBz 相互作用に基づいて Hume-Rothery rule を解釈しようとした試みは数多い。2 つの異なった相 α, β において伝導電子系の内部エネルギーの差は

$$\Delta U_{el}^{\alpha \rightarrow \beta} = \int_{E_b}^{E_F^\alpha} N_\alpha(E) E dE - \int_{E_b}^{E_F^\beta} N_\beta(E) E dE \quad (4)$$

と表されよう。ここに E_b はバンドの底のエネルギーである。状態密度曲線 $N(E)$ が各結晶構造固有の Fsbz 相互作用を受けて特有な形を示すことにより ΔU_{el} を生ずる。たとえば銅の Fermi 面が {111} 面に接触して生ずる $N(E)$ 曲線上の van Hove 型特異点を考えよう。この相互作用のある相 α とない相 β の間で ΔU_{el} を計算すれば模式的に図 16 のようになり α 相がより安定になる。しかし、Faulkner ら⁽²⁶⁾ により実際にバンド計算で求められた状態密度曲線を使って ΔU_{el} を求めるとわずか 0.04 kJ/mol オーダー (数 10 cal/mol) の大きさとなり伝導電子の全エネルギーが約 4000 kJ/mol (10⁶ cal/mol) の大きさの故 0.1% 以下の大きさにすぎない。これは Heine and Weaire⁽²⁷⁾ によっても指摘されている。 ΔU_{el} への寄与は Fsbz 相互作用の他にも原子容 Ω_a , d -バンド, E_b の差によっても生ずるであろう。すでに述べたように $N(E)$ は Ω_a に比例するので注目する 2 つの相で Ω_a が 0.1% ちがっていても ΔU_{el} は 4 kJ/mol (1000 cal/mol) を越えてしまう。したがって Fsbz 相互作用がどの程度その相の安定化に寄与しているかを評価することは非常にむずかしい事が理解されよう。

図 16 2 つの相 α, β 間の相安定に関する模式図。

Fsbz 相互作用は一般に Fermi レベル近傍の $N(E)$ に影響を与える。仮に Fsbz 相互作用以外の ΔU_{el} への寄与が無視出来るとしてこの相互作用がもっとも顕著に $N(E)$ に反映される 2 つの相として hcp 相と γ 相を取り上げ ΔU_{el} を考察してみよう。図 17 はすでに議論した 2

図 17 γ および hcp 相の相安定。それぞれの状態密度曲線は図 8 および図 13 を基にした。

つの相の $N(E)$ 曲線を示す。この 2 つの $N(E)$ 曲線を用いて ΔU_{el} を計算すると図 17 に示すように γ 相が $e/a = 1.6 \sim 1.7$ の狭い領域で安定化する。 γ 相を安定化させる原因は $N(E)$ 曲線に存在するその大きな peak であるが実際に安定化領域が現れるのは peak を過ぎた後 $N(E)$ が急激に減少する領域である。これは電子比熱の結果からも裏付けられる。ここでやはり Fsbz 相互作用が安定相を決定する critical な役割を演ずるとすれば ΔU_{el} がせいぜい 0.4 kJ/mol (100 cal/mol) 程度であることがわかる。もう 1 つ興味深いことは両相の Fsbz 相互作用のバランスが少しくずれば例えば図 17 で面積 (A), (B) がごくわずかな大きくなれば γ 相の安定領域は e/a のもっと大きな領域に容易にシフトしてしまうことである。したがって図 17 の議論は γ 相の Fsbz 相互作用の特長を生かし、その隣り合う相と比較することにより目的とする e/a の領域に作為的に γ 相を安定化させることを試みたにすぎない。各相の電子構造を議論した際にも述べたように、各相の安定領域で Fsbz 相互作用が必ずしも特定な条件を満していることはない。このように Hume-Rothery rule はその結果の単純さにくらべてその解釈は非常にむずかしい問題である。

文 献

- (1) H. Jones : Proc. Phys. Soc., **A49**(1937), 250.
- (2) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor : *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, (1962).

- (3) C.Kittel : *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd ed., (1956).
- (4) A.P.Cracknell : *Adv.Phys.*, **20**(1971), 1.
- (5) K.Fujiwara, O.Sueoka and T.Imura : *J. Phy.Soc.Japan*, **24**(1968), 467.
- (6) A.Bansil, H.Ehrenreich, L.Schwartz and R.E.Watson : *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 445.
- (7) T.Suzuki, M.Hasegawa and M.Hirabayashi : *J.Phys.*, **F6**(1976), 779.
- (8) S.Berko : *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation*, Japan, (1979), p.65.
- (9) T.B.Massalski and U.Mizutani : *Prog. Mat. Sci.*, **22**(1978), 151.
- (10) M.Haghoie, S.Berko and U.Mizutani : *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation*, Japan, (1979), p.291.
- (11) J.-P.Jan and C.M.Perrot : *J.Low. Temp. Phys.*, **8**(1972), 195.
- (12) H.L.Skriver and N.E.Christensen : *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 3778.
- (13) B.W.Veal and J.A.Rayne : *Phys. Rev.*, **128**(1962), 551.
- (14) B.W.Veal and J.A.Rayne : *Phys. Rev.*, **132**(1963), 1617.
- (15) J.Bevk, J.P.Abriata and T.B.Massalski : *Acta Met.*, **21**(1973), 1601.
- (16) T.B.Massalski and H.W.King : *Prog. Mat. Sci.*, **10**(1961), 1.
- (17) T.B.Massalski, U.Mizutani and S.Noguchi : *Proc. Roy. Soc.*, **A343**(1975), 363.
- (18) U.Mizutani and T.B.Massalski : *Proc.Roy. Soc.*, **A343**(1975), 375.
- (19) T.B.Massalski and U.Mizutani : *Proc.Roy. Soc.*, **A351**(1976), 423.
- (20) U.Mizutani and T.B.Massalski : *J.Phys.*, **F5**(1975), 2262.
- (21) R.W.Stark and L.M.Falicov : *Phys. Rev. Lett.*, **19**(1967), 795.
- (22) J.H.Terrell : *Phys.Rev.*, **149**(1966), 526.
- (23) S.T.Inoue and J.Yamashita : *J.Phys.Soc. Japan*, **35**(1973), 677.
- (24) W.L.McMillan : *Phys.Rev.*, **167**(1968), 331.
- (25) M.Hasegawa, M.Hirabayashi and S.Koike : *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation*, Japan, (1969), p.673.
- (26) J.S.Faulkner, H.L.Davis and H.W.Joy : *Phys. Rev.*, **161**(1967), 656.
- (27) V.Heine and D.Weaire : *Solid State Physics*, (ed.H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull), **24**(1970), Academic Press, New York, London.

<新刊案内>

Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials

J.A.Belk 編

本書は、次の分担執筆による 9 章から成る。

1 電子光学の原理	W.James
2 電子回折	J.A.Belk
3 析出の研究	G.W.Lorimer
4 透過電顕の塑性変形への応用	M.H.Loretto and R.E.Smallman
5 走査電子顕微鏡	C.G.van Essen
6 X線マイクロアナライザーの装置	W.J.M.Salter
7 定量的マイクロアナリシス	C.W.Haworth
8 X線マイクロアナライザーの応用	J.A.Belk
9 コッセルX線マイクロ回折	N.Swindells

この題目からわかるように、金属結晶の内部構造の研

究と表面分析に広く用いられている諸方法の基礎と応用、長所と限界、を実際問題について解説している。合金変形機構に対する積層欠陥エネルギーの影響、析出物と転位の相関、2 相合金における両相の配向など、具体的な研究例を述べ、さらにそれに用いられる装置や測定機器も詳しく記されている。金属関係の学部上級生、大学院学生向きにわかりやすい内容になっている。編者による旧著、*Electron Microscopy and Microanalysis of Metals*(1968)、を大幅に増補した改訂版で、この方面のいろいろの装置や技術を実際に利用する場合の入門的参考書として役立つであろう。(M.H.)

[15.5×23 cm 250 頁 1979 年 US\$ 35.00
Applied Science Publishers LTD,London]