合金の長周期規則構造における不整合構造と 不整合・整合相転移

小 山 泰 正*

1. 不整合相とは

スピノーダル分解、合金の長周期規則構造等の変調構造は、基本となる結晶構造(基本構造)に変調波が重なることによって生じた構造である。変調波は、具体的には、空間的な濃度変化あるいは原子変位によって生じるが、その物理的起源は種々様々であり、現在までこれら変調構造の起源解明を目的として数多くの研究がなされている。

変調構造の周期は、基本構造の単位胞を単位として測られる。ここで、周期は大きく基本構造の単位胞の有理数倍と無理数倍とに分けられ、それぞれ整合および不整合周期として定義される。しかしながら、この定義は実験上あまり実現的ではなく、通常整数倍周期を前者、非整数倍周期を後者として呼ぶことが多い。すなわち、不整合相とは、熱力学的に安定な相の中で、非整数倍周期の変調構造(不整合構造)を有する相をいう。歴史的には、不整合相という名は、2H-TaSe₂等の低次元物質における電荷密度波(CDW)に関係した相に対して使われたことに端を発し、現在ではより一般的に、強誘電体、合金の長周期規則構造等に見られる非整数倍周期の変調構造に対しても用いられている。

最近、我々はこれら不整合構造の中で合金の長周期規則構造に注目し、これら構造に関し実験および理論の両面から研究を行っている^{(1)~(4)}。特に、長周期規則構造が低次元物質の場合と同様にCDWによるものであると考え、その特徴の詳細を検討している。そこで、本報告では、まず不整合・整合相転移を理解するための基礎事項を述べた後、合金の長周期規則構造の従来の研究結果、さらにこの構造の特徴をCDWを秩序パラメータとするGinzburg-Landau理論を用いて検討した結果について報告する。

* 早稲田大学助教授;理工学部材料工学科

Incommensurate Structure and Incommensurate-to-commensurate Transition in Superlattice Structures of Alloys; Yasumasa Koyama (Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

Keywords: alloys, superlattice structure, charge density wave, incommensurate structure, incommensurate-to-commensurate transition, Ginzburg-Landau theory, discommensuration

1991年7月8日受理

2. 不整合・整合相転移とディスコメンシュレーション

電荷密度波(CDW)は、電子系に内在する不安定から生じる負電荷の密度波であり、フェルミ面形状に直接関係している^{(5)~(7)}。CDWに関する研究は、パイエルスが1次元系に対してこの不安定性を指摘したところから始まる⁽⁶⁾。ここで、不安定は1次元系での誘電関数が常に $Q=2k_F$ (k_F :フェルミ波数)において発散しているという事実による。従来の研究から、CDWの出現は1次元系および2次元物質において報告されているが、3次元ではそのフェルミ面形状(球状)のため不安定な状態にとどまるとされている⁽⁷⁾。

CDWはフェルミ面の平行部を結ぶベクトルによって決まる不整合な周期を持つ。このため、CDWは格子系に対しエネルギー的に不利な状態であり、温度低下に伴い格子との整合性を得るため整合周期を持つ構造へと相転移する。この相転移が不整合・整合相転移である。不整合・整合相転移に関するより深い理解はマクミランによってなされた^{(8)~(9)}。彼は低次元系での不整合・整合相転移をLandau理論により検討し、整合相への相転移直前の不整合相は整合構造を有するドメインがディスコメンシュレーションと呼ばれる領域によってわけられた一種の分域構造(ディスコメンシュレート構造)から成ることを示した。この結果、不整合・整合相転移はこのディスコメンシュレーションの消滅過程として特徴づけられることになる。

ここで、ディスコメンシュレーションについて簡単に説明する。不整合構造から得られるX線・電子線回折像には、1次のCDW斑点に加え、高調波による回折斑点の存在する場合がある。マクミランは、この高調波を電気抵抗で知られるウムクラップ過程による高次CDWと解釈し、これら高次CDWが1次CDWの位相を効果的に変調すると考えた⁽⁹⁾。図1に変調された1次波、図2にこの1次波の位置に対する位相変化を示している。位相は基準点($r=0$)から測った整合波の位相との差としてあらわされている。図から、曲線は位置に対して一定な位相を有する領域(in-phase領域)と位相が大きく変化する領域から成っており、さらに隣り合うin-phase領域間には $2\pi/P$ (P :整数)の位相すべり(phase slip)が生じていることが分かる。

図 1 3 次, 5 次および 7 次波によって変調された 1 次 CDW. 計算は, $\phi_3/\phi_1=0.37$, $\phi_5/\phi_1=0.06$ および $\phi_7/\phi_1=0.01$ を用いて行った.

図 2 図 1 に示す 1 次 CDW での位相変調. 位置 r は隣り合うディスコメンシュレーション間の距離 (Δr) で規格化されている.

る. マクミランはこの位相すべりの領域をディスコメンシュレーションと名付けた. 彼の提案は不整合相を研究する者にとって非常に興味深いものであり, このためこの観点に立った数多くの研究が生まれた. その結果, 1981 年ブリストル大学のグループにより 2H-TaSe_2 においてディスコメンシュレーションの存在が発見された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. 現在では, 合金の長周期規則構造⁽²⁾, γ -黄銅型合金の縞状長周期構造⁽¹²⁾さらに強誘電体等⁽¹³⁾においてもその存在が見出されている.

3. 合金の長周期規則構造に関する最近の研究結果

CuAu 合金の CuAu II 構造に代表される合金の長周期規則構造は, L1_0 (AB 型)あるいは L1_2 (A_3B 型)基本構造に反位相境界を周期的に導入した構造であり, 周期 M は 1 つの反位相ドメインに含まれる基本構造の単位胞の数で定義される⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. 里とトースは数多くの合金系に対して周期の組成依存性を調べ, 周期は基本的に $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ったフェルミ面の大きさによって決まる不整合周期であることを示した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. このことから, 長周期規則構造の安定性はフェルミ面上にバンドギャップを形成することによ

る電子系エネルギーの減少として理解される. この安定性に関する理解にもかかわらず, なぜ長周期規則構造が出現するかという物理的起源については現在でも十分に理解されたとはいえない. 最近, 起源解明の手がかりとして周期の温度依存性等の実験結果が得られている.

Ag-Mg 合金の 1 次元長周期規則構造は $\langle 211 \rangle$ 型構造として特徴づけられる⁽¹⁾⁽¹⁶⁾. ここで, $\langle 211 \rangle$ 型構造とは j 個の $M=2$ ドメインと 1 個の $M=1$ ドメインが交互に配列した混合構造をいう. 最近, この合金の周期の温度依存性が詳しく調べられた. その結果, 周期は温度低下とともに $M=2$ 整合周期へ近づくこと, その変化の程度は周期が $M=2$ に近いものほど顕著であることが示された. また, 各温度で現れる構造はすべて上述の $\langle 211 \rangle$ 型構造であることも報告されている. $\langle 211 \rangle$ 型構造は厳密には高次整合構造であり, よって周期の温度変化は $\langle 211 \rangle$ 型構造間の相転移によるものとして理解される. この挙動は ANNNI (Axial-Next-Nearest-Neighbor Ising) モデルで知られる『悪魔の階段』そのものであり, ディ・フォンティエンら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾あるいはセルケ⁽¹⁹⁾は, この観点から長周期規則構造の特徴を検討している.

Ag-Mg 合金において $\langle 211 \rangle$ 型構造から $M=2$ 整合構造への相転移が見出されている⁽²⁾. 図 3 は Ag-24 原子% Mg 合金を 658 K から室温へ急冷後, 598 K で保持した際に得られた一連の超格子暗視野像であり, $M=2$ 整合構造への相転移挙動を示している. 図中の黒い線状コントラストは $M=1$ ドメインに, 白いコントラストは $M=2$ ドメインに対応しており, $M=2$ ドメイン内の反位相境界は観察されていない. 一連の暗視野像から, 相転移はまず 4 本の $M=1$ 線状ドメインが一点で結合したパターン (jellyfish パターン) を形成し, これが移動・消滅することにより進行していくことが分かる. ここで, この相転移挙動は低次元系 2H-TaSe_2 の不整合・整合相転移の場合と非常に類似している. すなわち, この類似性は, $\langle 211 \rangle$ 型高次整合構造が不整合構造としての特徴も有していること, さらに $\langle 211 \rangle$ 型構造から $M=2$ 構造への相転移が不整合・整合相転移とみなし得ることを示唆している. 我々は, この観点から, 合金の長周期規則構造を Ginzburg-Landau 理論を用いて検討した.

4. 合金の長周期規則構造と電荷密度波

我々は, 低次元系物質での不整合構造と同様に, 合金の長周期規則構造が CDW の出現によるものと考えている. ここでは, 長周期規則構造での反位相境界の周期的配列ならびに実験で見出されている原子変位を CDW のクローン場に対する格子系の応答として検討する.

図 4 は AB 型 1 次元長周期規則構造におけるフェルミ面の $(001)^*$ 断面を示している. 従来の研究から, 長周期規則構造を形成する合金のフェルミ面は $\langle 110 \rangle^*$ 方向に平

図3 Ag-24原子%Mg合金における $\langle 281 \rangle$ 型構造から $M=2$ 整合構造への相転移挙動. 時間経過は $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ である. 一連の像は超格子反射を用いた暗視野像である.

図4 長周期規則構造を有するAB型合金におけるフェルミ面の(001)断面. 規則構造のフェルミ面には $\langle 110 \rangle$ 方向に平坦部が存在する.

平坦部を有していることが知られている⁽²⁰⁾. CDWの出現はこの平坦部の存在と直接関係しており, その波数は平坦部を結ぶネスティング・ベクトル $\mathbf{Q}=2\mathbf{k}_F$ によって与えられる. 図4より, 1次元長周期規則構造が $[010]$ 方向に沿って存在する場合, AB型に対するネスティング・ベクトルは $\mathbf{Q}_1=2\mathbf{k}_{F1}=[\bar{1}, 1+\Delta, 0]$ および $\mathbf{Q}_2=2\mathbf{k}_{F2}=[1, 1+\Delta, 0]$ となる. ここで, Δ は逆空間での1次超格子反射と110型規則反射との距離であり, 周期 M と $\Delta=1/2M$ の関係

にある. 同様な作図から, A_3B 型に対しても4つのネスティング・ベクトル $[1, 1+\Delta, 0]$, $[\bar{1}, 1+\Delta, 0]$, $[0, 1+\Delta, 1]$ および $[0, 1+\Delta, \bar{1}]$ が得られる. すなわち, 1次元長周期規則構造は, 単に1つのCDWの出現によるものでなく, AB型の場合2方向に沿ったCDW, A_3B 型では4方向に出現したCDWの重ね合わせによって特徴づけられていることが理解される.

次にCDW出現に対する格子系の応答について検討する. 合金中の原子は, 伝導電子を放出して正の電荷を持つイオン芯となる. CDWの出現は, 空間に負電荷領域を生じさせることから, 原子(イオン芯)は負電荷によるクーロン場を遮蔽するため原子配列の変化および原子変位を生じさせる. ここで, 効果的な遮蔽効果を得るためには, 特定の原子が負電荷に近い原子位置を占め, さらにすべての原子が負電荷に向かって変位することが予想される. この手続により決定した原子配列と原子変位を以下に示す.

図5(a)は $M=5.0$ を持つAB型1次元長周期規則構造に対して上述の方法で決定した原子配列と原子変位を, 図5(b)にこの場合に対応するCuAuIIで見出された配列と変位を示している⁽²¹⁾. 図から, 決定した原子配列は $L1_0$ 規則構造に反位相境界を周期的に導入したものであることが分かる. このことから, 格子系の応答の1つは長周期規則構造を特徴づける周期的な反位相境界の導入であること

図5 AB型($M=5$)における原子配置と原子変位.

が理解される. 原子変位に関しては, 図中の白丸の原子が反位相境界に向かって, 黒丸の原子が境界から遠ざかるように変位している. 今, 黒丸の原子を Au, 白丸を Cu とした時, 図5(a)の原子変位は図5(b)に示す CuAu II における変位と一致している. 以上のことから, 周期的な反位相境界の配列ならびに原子変位は, CDW の出現に対する格子系の応答であり, CuAu II の場合負電荷領域に近い原子位置は Au によって占められていると結論される.

ここでは示さないが, 格子系の応答に関し, A_3B 型 1 次元長周期規則構造においても, 同様な結論が得られている. これらの結果は明らかに合金の 1 次元長周期規則構造が 3 次元系での CDW によるものであることを示唆している. ここで, 低次元系物質と比較した場合, 3 次元系での特徴は CDW によるクーロン場の遮蔽が主に反位相境界の周期的な導入によってなされているということである. これは, 反位相境界エネルギーが原子変位による弾性エネルギーに比べ非常に小さいという事実と直接関係している. すなわち, 3 次元系での球状フェルミ面から得られる小さな電子系エネルギーの得は, 反位相境界の導入によってそこなわれることなく, このため CDW が 3 次元系において出現したと結論される.

5. 長周期規則構造の Ginzburg-Landau 理論

前節で述べた結果に基づき, 我々は 1 次元長周期規則構造に対する Ginzburg-Landau 理論を検討した⁽³⁾⁽⁴⁾. 以下その詳細について報告する.

温度低下により長周期規則構造は直接不規則構造から生じるが, 実はこの構造変化は 2 つの過程を含んでいる. 1 つは不規則構造から規則構造への規則化過程であり, もう 1 つは長周期規則構造を得るための反位相境界の周期的な導入である. このことは, 相転移が本来不規則構造→規則構造→長周期規則構造となるべきであることを示唆している. 菊地と里は AB 型と A_3B 型(基本構造は面心立方構造)の不規則・規則相転移をクラスター変分法を用いて検討し, 相転移が 1 次転移であること, 転移温度は規則構

造中に存在するフラストレーションにより大きく抑制されていることを示した⁽²²⁾. その結果, 実験で見出されている不規則構造→長周期規則構造の相転移はこのフラストレーションによる不規則・規則相転移の抑制効果によるものであると結論される. 上述のことに加え, CDW の出現は反位相境界の導入を導く. よって, 我々は基本構造を規則構造, 秩序パラメータを CDW と仮定し, 合金の長周期規則構造に対する Ginzburg-Landau 理論を構築した.

上述の観点に立つと, 1 次元長周期規則構造の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ は, 規則構造の密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ を用いて,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) [1 + \eta(\mathbf{r})] \quad (1)$$

と表される. ここで, $\eta(\mathbf{r})$ は CDW の出現に関係する秩序パラメータで, 複素秩序パラメータ $\bar{\Psi}(\mathbf{r})$ の実数部 $\eta(\mathbf{r}) = \text{Re}[\bar{\Psi}(\mathbf{r})]$ として与えられる. 複素秩序パラメータは, 1 次元長周期構造の変調方向が $[010]$ 方向の場合, j 次 CDW の複素振幅 Φ_j と波数 $q_j \mathbf{G}_{010}$ を用いて,

$$\bar{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_j \Phi_j \exp[iq_j \mathbf{G}_{010} \cdot \mathbf{r}] \quad (2)$$

となる.

次に, 長周期規則構造に対して我々が提案している Ginzburg-Landau 自由エネルギーは

$$F(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} [K |(\nabla - i\bar{q}_0 \mathbf{G}_{010}) \bar{\Psi}(\mathbf{r})|^2 + a\eta(\mathbf{r})^2 + b\eta(\mathbf{r})^3 + c\eta(\mathbf{r})^4] \quad (3)$$

である. 式(3)の特徴は, 通常の展開項に加え, 秩序パラメータの空間変化を記述する第 1 項が含まれていることである. ここで, 実際の 1 次 CDW の波数は, 高次 CDW による位相変調のため, ネスティング・ベクトルから決まるベクトル $\bar{q}_0 \mathbf{G}_{010}$ とは異なっている. さらに, 式(3)で与えられる自由エネルギーは規則構造の並進対称性に対して不変でなければならない. このため, 自由エネルギーの各係数は, たとえば 4 次の係数 c に対して

$$c = c_0 + \sum_{\mathbf{G}_m} c_m \exp(-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \quad (4)$$

となる. 温度依存性については 2 次の係数に対して $a_0 = a'(T - T_0)$ と仮定する. 結局, 式(2)を式(3)に代入することにより, 我々は

$$\begin{aligned} F = & \sum_j \sum_j K \Phi_j \Phi_j (q_j - \bar{q}_0) (q_j - \bar{q}_0) G_{010}^2 \delta(q_j - q_j) \\ & + \frac{1}{4} \sum_j \sum_j a \Phi_j \Phi_j \delta(q_j + q_j) \\ & + \frac{1}{8} \sum_j \sum_j \sum_j b \Phi_j \Phi_j \Phi_j \delta(q_j + q_j + q_j) \\ & + \frac{1}{16} \sum_j \sum_j \sum_j \sum_j c \Phi_j \Phi_j \Phi_j \Phi_j \delta(q_j + q_j + q_j + q_j) \end{aligned} \quad (5)$$

という自由エネルギーの一般式を得る. ここで

$$\delta(q_j) = \begin{cases} 1 & \text{for } q_j \mathbf{G}_{010} = 0 \text{ or } \mathbf{G}_m \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (6)$$

であり, 係数は, たとえば係数 c について

$$c = \begin{cases} c_0 & \text{for } (q_j + q_j + q_j + q_j) \mathbf{G}_{010} = 0 \\ c_m & \text{for } (q_j + q_j + g_j + q_j) \mathbf{G}_{010} = \mathbf{G}_m \end{cases} \quad (7)$$

として扱う。さらに、ディスコメンシュレーションに関する位相変調を求めるには、式(2)を

$$\bar{\Psi}(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \exp i[g\mathbf{G}_{010} \cdot \mathbf{r} + \theta(\mathbf{r})] \quad (8)$$

と変形する。合成波の振幅と位相はそれぞれ $A(\mathbf{r})$ および $\theta(\mathbf{r})$ であり、位相変調は位相 θ の $\mathbf{r}$ 依存性として求められる。また、 $3.0 \geq M \geq 1.5$ の A_3B 型の場合、 g 値は $g=3/2$ となる。

式(5)の自由エネルギーを用いて計算を行う場合、一番の問題点は何個の高次 CDW を考慮するかということである。当然より多くの高次 CDW が必要であると思われるが、実験結果を説明するには数個の CDW で良い場合が多い。たとえば、Ag-Mg 合金の回折像中には、1 次 CDW の超格子反射に加え、3 次、5 次および 7 次の高次反射が観察され、実際、この合金の長周期規則構造の特徴はこれら 4 波を用いた計算で十分に再現される⁽³⁾⁽⁴⁾。そこで、我々は主に 4 波を考慮した理論計算を行っている。具体的に、 $3.0 \geq M \geq 1.5$ A_3B 型の場合について 4 波に対する不整合構造の自由エネルギーを書き出すと、 $\Phi_j = \phi_j \exp(i\alpha_j)$ で与えられる実数振幅 ϕ_j を用いて、

$$F_1 = \sum_j K'_j \phi_j^2 + \sum_j C_1 \phi_j^4 + \sum_j \sum_{k(\neq j)} 4C_1 \phi_j^2 \phi_k^2 - C_2 (\phi_0^3 \phi_{-1} + 3\phi_0 \phi_{-1}^2 \phi_1 + 3\phi_0^2 \phi_1 \phi_{-2} + 3\phi_{-1} \phi_1^2 \phi_{-2}) + C_3 (\phi_0^2 \phi_{-1} \phi_1 + \phi_0 \phi_{-1}^2 \phi_{-2} + 2\phi_0 \phi_{-1} \phi_1 \phi_{-2}) \quad (9)$$

となる。 $K'_j = K_0(q_j - q_0)^2 G_{010}^2 + (1/2)a'(T - T'_0)$ 、 $T'_0 = T_0 - (a_1/a')$ であり、式(9)において自由エネルギーは新しい係数 C_1, C_2, C_3 を用いて表されている。さらに、1 次、3 次、5 次および 7 次 CDW に対する j 値はそれぞれ 0, -1, 2, -2 である。一方、 $M=2$ 整合構造に対する自由エネルギーは、

$$F_c = K'_c \phi_c^2 + \left(C_1 - \frac{1}{4}C_2\right) \phi_c^4 \quad (10)$$

と与えられる。 ϕ_c は整合波の実数振幅、 $K'_c = K_0[(1/4) - (1/2M_0)]^2 G_{010}^2 + (1/2)a'(T - T'_0)$ である。各温度での実数振幅および周期 M は、これら自由エネルギーの最小値を求めることによって得られる。

本報告では、不整合・整合相転移が見出されている $3.0 \geq M \geq 1.5$ A_3B 型の場合の計算結果について報告する⁽³⁾⁽⁴⁾。図 6 に、この場合における周期の温度依存性を示している。図中の M_0 は、位相変調を考慮していない、すなわちフェルミ面の大きさによって決定される周期である。計算は、 $a' = T'_0 = 1.0$ 、 $K_0 G_{010}^2 = 20.0$ 、 $C_1 = 0.122$ 、 $C_3 = 0.350$ を用いて行った。図 6 から、温度低下により、周期 M は $M=2$ 整合周期に向かって変化し、その変化は M_0 が $M_0=2$ に近いものほど顕著であることが分かる。また、 $2.2 > M_0 > 1.8$ において不整合・整合相転移が再現されている。すなわち、これら計算結果は第 3 章で述べた

図 6 A_3B 型 ($3.0 \geq M_0 \geq 1.5$) での周期 M の温度依存性。温度 T は T'_0 に関して規格化されている。矢印で示すように、 $M_0=2.2$ および 1.8 において不整合・整合相転移の存在が予想される。

Ag-Mg 合金での実験結果と非常に良い一致を示している。さらに、図 7 には $M_0=1.8$ 、 $T/T'_0=0.73$ の条件で計算した位相変調を示している。第 2 章で述べたように、曲線は位置 $\mathbf{r}$ に対してほぼ一定の位相を持つ in-phase 領域と 2 つの in-phase 領域間に存在するディスコメンシュレーションから成り立っている。この場合、in-phase 領域の構造は $M=2$ 整合構造、ディスコメンシュレーションは $2\pi/4$ の位相すべりによって特徴づけられている。 $M=2$ 整合構造に対する $2\pi/4$ の位相すべりは、 $3.0 \geq M > 2.0$ の場合 1 個の $M=3$ ドメインを、 $2.0 > M \geq 1.5$ で 1 個の $M=1$ ドメインを導入することにより生じる。よって、 $3.0 \geq M \geq 1.5$ A_3B 型 1 次元長周期規則構造でのディスコメンシュレート構造は、実験で見出されている $\langle 2'3 \rangle$ 型および $\langle 2'1 \rangle$ 型構造となる。さらに、不整合・整合相転移は、ディスコメンシュレーションが $2\pi/4$ の位相すべりを有することから、4 本のディスコメンシュレーション ($M=3$

図 7 A_3B 型 1 次元長周期規則構造における $M_0=1.8$ 、 $T/T'_0=0.73$ での位相変調。

あるいは $M=1$ ドメイン)が作る jellyfish パターンによって特徴づけられることが予想される。これらの理論的予想は、実際、図 3 に示すように Ag-Mg 合金で観察されている。

6. 結 言

本報告では、合金の 1 次元長周期規則構造に関する最近の我々の研究結果について述べた。第 4, 5 章で示した理論的予想と実験結果との一致は、長周期規則構造が 3 次元系での CDW の出現によること、さらにその特徴が不整合相に関する種々の概念を通してより深く理解されることを示した。すなわち、古くから知られている長周期規則構造の理解には、現代物理学における新しい概念の助けを必要としたということである。我々はまた同様な観点が γ -黄銅型構造に現れる縞状長周期構造に対しても有効であることも示している。今後は、他の長周期規則構造についてもその物理的起源を検討し、新しい視点に立った合金の長周期構造に関する統一的理解の獲得をめざして努力していくつもりである。

最後に、本報告を書く機会を与えて下さった早稲田大学理工学部 南雲道彦教授、図面等の作製にお手伝いいただいた早稲田大学大学院生 森 茂生氏に心から感謝いたします。

文 献

- (1) H. Sato, Y. Fujino, M. Hirabayashi and Y. Koyama: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, Ed. by S. Komura and H. Furukawa, Plenum, New York, (1988), pp. 519-524.
- (2) Y. Fujino, H. Sato, M. Hirabayashi, E. Aoyagi and Y. Koyama: *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1012.
- (3) Y. Koyama and M. Ishimaru: *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 8522.
- (4) Y. Koyama and S. Mori: *Phys. Rev.*, **B44**(in press).
- (5) A. W. Overhauser: *Phys. Rev.*, **167**(1968), 691.
- (6) R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solid*, Clarendon Press, Oxford, (1955), 第 5 章.
- (7) J. A. Wilson, F. J. DiSalvo and S. Mahajan: *Adv. Phys.*, **24**(1975), 117.
- (8) W. L. McMillan: *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 1187.
- (9) W. L. McMillan: *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 1496.
- (10) K. K. Fung, S. McKernan, J. W. Steed and J. A. Wilson: *J. Phys.*, **C14**(1981), 5417.
- (11) C. H. Chen, J. M. Gibson and R. M. Flemming: *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 184.
- (12) Y. Koyama, J. Yoshida, H. Hoshiya and Y. Nakamura: *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 5378.
- (13) 山本直紀: 固体物理, **23**(1988), 547.
- (14) H. Sato and R. S. Toth: *Phys. Rev.*, **124**(1961), 1833.
- (15) H. Sato and R. S. Toth: *Alloying Behavior in Concentrated Solid Solutions*, Ed. by T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, (1965), pp. 295-419.
- (16) M. Guymont, R. Portier and D. Gratias: *Acta Cryst. Sect.*, **A36**(1980), 792.
- (17) D. de Fontaine and J. Kulik, *Acta Metall.*, **33**(1985), 145.
- (18) G. Ceder, D. de Fontaine, H. Dreyse, D. M. Nicholson, G. M. Stocks and B. L. Gyorffy: *Acta Metall. Mater.*, **38**(1990), 2299.
- (19) W. Selke: *Alloy Phase Stability*, Ed. by G. M. Stocks and A. Gonis, Kluwer Academics Publishers, (1989), pp. 205-232.
- (20) B. L. Gyorffy and G. M. Stocks: *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 374.
- (21) K. Okamura, H. Iwasaki and S. Ogawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**(1968), 569.
- (22) R. Kikuchi and H. Sato: *Acta Metall.*, **22**(1974), 1099.