アモルファス合金の中範囲規則構造

弘 津 禎 彦* 大久保 忠 勝**

1. は じ め に

原子配列に長周期規則性を持たない非晶質性の合金(アモルファス合金)の存在⁽¹⁾が認知されて以来、40年近くが経とうとしている。この間、特に1970年代において、X線、中性子線回折による構造解析が種々のアモルファス合金についてなされ、構造モデルについての検討が行われた結果、Dense Random Packing (DRP) モデルに SRO モデルを加味したモデルが定着した。その後、局所構造解析手法の発展と精密化が進むに連れて、原子間の最隣接以遠の原子間相関の議論が盛んになってきた。最近では、アモルファス合金構造もアモルファス半導体の構造と同様に原子の中範囲規則が少なからず関与した構造であるとする論文が増えており、用語的にも「Medium Range Order」や「Short and Medium Range Order」の表現が頻繁に見られるようになっている。

アモルファス合金の構造モデル(DRP モデル, SRO モデル, 微結晶モデル, 転位モデルなど)に関係した解説記事、解説書は1970年代後半から80年頃に多く見られる⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。本稿は特に、1970年代後半から議論され始め、現在研究が進展しつつあるアモルファス合金の MRO 構造、およびそれに関連する SRO 構造の論文を集録し、まとめを試みたものである。構造情報、構造モデルについては、研究手法毎に違いが見られるため、本稿では研究手法毎に章を区切って説明を行っている。

2. MRO (Medium Range Order) の定義

アモルファス相の局所構造の議論で、原子の周りの最隣接

原子の作る環境構造(短範囲構造と呼ばれる)には結晶相に類似した規則性があり、この短範囲構造の規則化は短範囲規則(Short Range Order: SRO)の名で呼ばれている。原子種は問わず原子サイトのみを考えた場合の SRO を特に幾何学的短範囲規則(Topological SRO: TSRO)と呼び、また、異種原子間の相関が強く現れる SRO は化学的短範囲規則(Chemical SRO: CSRO)と呼んでいる。さらに、SRO 形成に止まらず、原子相関が最隣接原子以遠に及ぶ原子配列が局所構造として形成される場合、これを中範囲規則(Medium Range Order: MRO)と呼ぶ。個々の MRO の空間的広がりには最大2~3 nm 程度のものであり、DRP 構造の場合と同様なハロー回折強度を与える程度の広がりに限られる。SRO の定義については上述の定義のほかに、第2, 3 隣接位置くらいまでの環境構造を含めた定義も見かけるが、MRO 構造が議論され始めてからは、特に第3 隣接以遠に及ぶ環境構造はむしろ MRO の守備範囲に含める傾向にある。アモルファス物質に関する SRO と MRO の明確な定義は、Elliott が特に共有結合物質について行っている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。以下、Elliott の定義(動径分布解析に適合した定義)に習って、アモルファス合金の SRO, MRO の関係を記述する。

[SRO]: 中心原子 i を考え、その周りに最隣接原子が配置するとき、TSRO を規定するパラメーターは、最隣接原子数 N_i , 最隣接原子間距離 R_{ij} , i 原子を挟む原子間の結合角 $\theta_{jij'}$ となる(実験上得られるのはこれらの平均値)。4 面体配位が構造の基本と考えられる共有結合性アモルファス物質の場合は、図1(a)に示すような TSRO となっている。CSRO については i に特定の種類の原子を置いたとき、 N_i , R_{ij} , $\theta_{jij'}$ に加えて原子種相関 α_{ij} を議論することになる(図1(b))。原子種相関パラメーターとしては、Warren-Cowley パラメー

* 大阪大学教授; 産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1)

** 大阪大学助手; 産業科学研究所

Medium Range Ordering in the Atomic Scale Structure of Amorphous Alloys; Yoshihiko Hirotsu, Tadakatsu Ohkkubo (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: *amorphous alloys, medium range order, short range order, local structure analysis, local structure models*

1998年3月2日受理

ター⁽¹⁰⁾, Cargill-Spaepen パラメーター⁽¹¹⁾などが用いられている。共有結合性のアモルファス物質については, $N_i \sim 4$, $\theta_{ijj'} \sim \text{const.}$ となるが, アモルファス合金の場合は単純ではない。アモルファス合金で見出されている TSRO での N_i は 6~12 の間であり, Elliott と同じく $\langle \theta_{ijj'} \rangle$ を中心原子周りの 2 つの隣接原子が中心原子を介して張る角度と定義すると, アモルファス合金で可能な, 主たる配位構造およびその配位数, $\langle \theta_{ijj'} \rangle$ の種類, 角度などは, 表 1 のようになる。表 1 からわかるように, 同じ N_i , R_{ij} を持つ fcc 配位, hcp 配位, 20面体配位の TSRO の区別は原子結合角 $\langle \theta_{ijj'} \rangle$ (第 1 殻上の原子間距離と対応) で区別される。

[MRO]: アモルファス構造では配位多面体同士の連携の相関が存在する。これは共有結合物質で顕著であり, AB_2

図 1 SRO 構造(4 面体配位の場合).
(a) TSRO, (b) CSRO.

図 2 4 面体配位の連携による MRO 生成と関連パラメータ (ϕ, θ)⁽⁹⁾.

型のカルコゲン・ガラスでは, AB_4 4 面体の稜(edge), 隅(corner)共有の連携構造(MRO)が見られる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。図 2 はこのような 4 面体の連携に関する相関のパラメーターについて示したもので⁽⁹⁾, 隅を共有する場合のねじれ角 ϕ と 4 面体のなす角 θ で連携が規定される。Elliott は, この連携が約 0.5 nm 程度の距離に及ぶ場合を「short-range MRO(短範囲 MRO)」, 連携が 0.5~0.8 nm に及ぶ場合を「intermediate-range MRO(中範囲 MRO)」, 0.8~2.0 nm の場合を「long-range MRO(長範囲 MRO)」と定義している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

金属-非金属系アモルファス合金ではプリズム構造の SRO が見出されており, これらが連携した形の局所構造が形成され易いことが指摘されている。図 3(a), (b) はそれぞれ, AB_6 プリズム構造の 4 面体原子, capping 原子を介しての MRO 構造形成の様子を示しており, いずれも稜共有プリズム構造が展開されている。ここで例示したような配位多面体の隣接相関に限る MRO は Elliott に従えば「短範囲 MRO」である。後述する Gaskell の三角プリズム同士の稜共有ランダムパッキングのモデルは短範囲 MRO をもとにした構造モデルである。

アモルファス金属系で議論されている 20 面体クラスターや bcc, fcc クラスター, および三角プリズム配列のクラスターなどは, 規模によって中範囲 MRO, 長範囲 MRO と呼び分けることができる。なお, これら 20 面体や fcc, bcc クラスターなどは 4 面体構造の短範囲の規則配列(20 面体や fcc クラスターではそれぞれ, 面および稜共有, bcc クラスターでは歪んだ 4 面体の面・稜共有)により形成されるため, 4 面体構造単位の連携による MRO と見なすこともできる。ただ

図 3 AB_6 プリズムの capping 原子, 4 面体原子を介しての MRO 形成⁽⁸⁾. A: プリズム中心原子, B: プリズム 6 配位構成原子. C, D はそれぞれ, Capping 原子, 4 面体原子を示す。

表 1 アモルファス合金で可能な主たる TSRO 構造.

構 造	三角プリズム	8 面体	bcc 配位	capping 原子付 三角プリズム	fcc 配位	hcp 配位	20面体
配位数	6	6	8	9	12	12	12
$\langle \theta_{ijj'} \rangle$ (種類)	3*	2	3	6*	4	5	3
(角度°)	60°, 109°, 146°	90°, 180°	70°, 110°, 180°	60°, 109°, 73°, 146°, 120°, 125°	60°, 90°, 120°, 180°	60°, 90°, 109°, 120°, 180°	63°, 117°, 180°

*: 中心原子と周辺原子のサイズを同じに仮定した場合。実際の構造では中心原子サイズの方が小さい。

し、この4面体構造は中心に原子を持つ4配位構造ではないため、Elliott流の定義でのSRO構造には相当しないことに注意する必要がある。長範囲MROについては高分解能電子顕微鏡観察も可能であり、アモルファス酸化物⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、硫化物⁽¹⁶⁾、アモルファス半導体⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾、アモルファス合金(後述)などにおいて結晶格子縞として観察されている。

3. X線、中性子線回折による研究

アモルファス合金がNi-P系、Au-Si系などで最初に見出されたこともあり、構造解析データが豊富なのは金属-非金属系についてである。特に1970年代に入り部分相関関数を求める手法が発達してから、SROの具体的な構造の知見が得られるようになった⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽²⁰⁾。Fe-B、Ni-B、Co-P、Pd-Si合金などを代表とする遷移金属(M)-非金属(N)系のアモルファス合金(組成: $M_{80}N_{20}$ 周辺)のX線、中性子線回折による部分構造解析結果によれば、非金属原子の周りの配位数は6に近い場合と9に近い場合があり、最近接非金属-金属原子距離は0.21~0.24 nm程度となっている。SRO構造としては、これらの合金の結晶固体で見出される化合物相の一般的な構成単位、すなわち、中心に非金属原子(N)を置いた M_6N 三角プリズムや、さらにその側面に3つのcapping M原子がついた形の M_9N 構造が考えられるため、Gaskellは M_6N プリズムがcapping原子を介して稜共有の形でランダムに連結を展開して行くDLC(defined local coordination)モデル⁽²¹⁾を提案した。その後、Gaskellは2体ポテンシャルを用いた計算と考察を行い、三角プリズム M_6N 、 M_9N 構造単位が1~2 nmの範囲内で規則的に配列し、空間を有効に充填させて全体のエネルギーを安定化させるような構造(MRO構造)が実現されている可能性を指摘した⁽²²⁾。Dubois、Gaskellらはこの考えに基づき、化学結合を有する M_6N プリズムが双晶対称性を持って規則配列した1~2 nmサイズのドメインモデル⁽²³⁾(chemical twinningモデル)により実験2体分布関数を説明している。図4にはDuboisら⁽²³⁾の提唱するchemical twinningモデルの例とそれによる2体分布関数の計算結果を示した。Gaskellらの提唱するこのようなプリズム配位に基づくモデルは「Stereo-chemical Model」とも呼ばれる。Machizaudら⁽²⁴⁾はX線回折で得られたa-Ni₆₆B₃₄(以後、a-はアモルファスの意味)の干渉関数がNi₆Bプリズム鎖状配列モデルにより説明できるとしており、a-Ni₇₇P₂₃については正12面体クラスターモデルにより説明している。Taniguchi⁽²⁵⁾はこの頃、a-Fe-Bの磁性を説明するため、同様なFe₆Bプリズム鎖状配列モデルを提案している。

Gardner-Cowlam⁽²⁶⁾はパルス中性子回折実験で得られたa-Ni₆₄B₃₆合金の部分動径関数がo-Ni₄B₃相に原子変位を与えた擬結晶モデルにより良く説明できることを示した。Faigel-Svab⁽²⁷⁾は同じ方法で得られたa-Fe₈₁B₁₉、a-(Ni₆₅Fe₃₅)₇₇B₂₃の部分動径関数を、それぞれ、Fe₃B、Ni₃Bの擬結晶モデルにより説明している。

Lustingら⁽²⁸⁾は、a-Ni₈₂B₁₈、a-Ni₆₇B₃₃、および結晶Ni₂B

図4 (a) M_6N プリズム(M:金属原子, N:非金属原子)配列のドメインモデル(chemical twinningモデル)の例⁽²³⁾。2つのドメインの境界の構造を示しており、境界での M_6N プリズム配列には緩和による変位が見られる。(b) M_6N プリズム配列のドメインモデルにより計算した2体分布関数と実験2体分布関数との比較(Pd₈₀Si₂₀合金の場合)⁽²³⁾。

の中性子非弾性散乱を利用した格子振動状態密度の測定を行い、a-Ni-B合金で三角プリズム原子配置の存在を確認している。Suzukiら⁽²⁹⁾は、a-Pd₇₉Ge₂₁合金の中性子非弾性散乱実験を行い、Pre-Peak(Ge-Ge相関)の現れる空間周波数(Q)域では低エネルギーロス側で非弾性散乱強度の増大が起こることから、稜共有三角プリズムの集団運動の励起の可能性を指摘し、三角プリズム間にMRO的な強い相関があることを示した。また、アモルファス合金についてもラマン散乱⁽³⁰⁾が試みられた。原子振動モードを通じてのMRO構造情報が期待されている。

Waseda⁽³¹⁾は金属-金属系のa-Cu-Zr, a-Ni-Nb, a-Fe-Zr合金の異常分散法によるX線解析を行い、いずれの原子周りについても配位数がほぼ12であること、原子間距離の考察から、Cu-Zr, Ni-Nb, Fe-Zr間に化学結合が存在することなどを見出した。Sakataら⁽³²⁾はTiの中性子原子散乱因子が負であることに着目し、a-Cu₆₆Ti₃₄合金の中性子回折を行い、Cu-Tiが短距離的に規則配列していることを見出した。Wagnerら⁽³³⁾⁽³⁴⁾は、a-Ni-Ti合金の中性子零散乱組成に着目して中性子回折実験を行い、CSROの研究を行っている。Fukunagaら⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾は中性子零散乱a-Ti₆₀Ni₄₀, a-Ti₆₇Ni₃₃, a-Ti₇₄Ni₂₆合金を利用して濃度相関関数を求め、Ni周りのTi原子数が無秩序配列状態の数よりむしろNiTi, NiTi₂化合物結晶の数に一致し、対応化合物結晶の原子配置に類似した短範囲構造が存在することを示した。a-Ni-Zr⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾、a-Mg-

Zn⁽³⁹⁾合金などにおいても中性子回折実験により短範囲構造が調べられ、類似した結果が得られている。Aurら⁽⁴⁰⁾はa-Mo₅₀Ni₅₀合金の局所構造を放射光を利用したX線異常分散法により調べ、同じ組成の結晶相(δ -相: Frank-Casper相)に5%原子変位を導入した構造に局所構造が類似していることを見出した。Matsuuraら⁽⁴¹⁾はLaとFeの原子サイズ比およびLaの散乱因子が大きいことを利用し、X線動径分布解析によってもFe-La, La-La相関情報が得られることをFe-richのa-Fe-La合金により示し、short range MROについての情報を得ている。Suzuki-Fukunaga⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾は中性子回折法を用いたNi₄₀V₆₀合金(4面体構造のみから成る σ 相)のメカニカルミリングによる動径分布解析を行い、頂点共有4面体結合の0.5 nm 頂点距離のピークが急激に減少し、面共有、稜共有の0.45 nm, 面共有の0.4 nmのピークが生き残ることを見出している(図5(a), (b))。これらの情報は原子4面体の連結性に関するもので、短範囲MROの情報を

与えるものである。なお、アモルファス金属の基本構造単位が歪みを許容した原子4面体であることや、4面体の連結性についてはIchikawa⁽⁴⁴⁾, Takeuchi-Kobayashi⁽⁴⁵⁾らにより論じられている。

準結晶形成合金のアモルファス状態に関する研究も行われており、Petkovらはa-Re₄Al₃(Re: Pr, Gd, Tb, Dy)のX線構造解析により、Zr₄Al₃型のFrank-Casper相の構造に類似した局所構造が形成されることを見出した⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。Matsubaraら⁽⁴⁸⁾は同じくX線構造解析により、a-Al₇₅Cu₁₅V₁₀合金やa-R(Fe_xAl_{1-x})₁₃合金(R=La, Ce, Lu, Y)中にFe(Al)20面体原子クラスターが形成されること、およびこれらの系では短範囲MROの情報が非常に得やすいことなどを見出している。特に後者のアモルファス合金の特異な磁性とFe(Al)20面体クラスター構造との関係に興味を持たれている⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。

アモルファス合金の濃度や密度のゆらぎを知ろうとする試みも1970年代から始められている。SadocとDixmier⁽⁵¹⁾はX線小角散乱により、Ni-P合金で約2 nm距離の密度ゆらぎを確認した。次いでWalterら⁽⁵²⁾はa-Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆合金をX線小角散乱により調べ、平均距離25 nmで広がる3 nmサイズの密度ゆらぎを検出した。Noldら⁽⁵³⁾は同じ方法でa-Fe₈₀B₂₀中に1~2 nm距離の構造のゆらぎを見出し、Osamuraら⁽⁵⁴⁾は同じくa-Fe₈₄P₁₀C₆, a-Fe₈₃B₁₇合金のX線小角散乱により1.5~2 nm程度に広がる密度ゆらぎを観察しLocal Orderを想定した。Schildら⁽⁵⁵⁾はa-Ni₈₀P₂₀合金の部分小角散乱強度より約1.5 nm直径の濃度ゆらぎを確認し、高濃度領域での組成がNi/P=3であり、後の結晶化での析出核になり得ることを述べている。また、a-Fe₇₅M₅B₂₀(M: 遷移金属)での添加元素Mと密度ゆらぎとの関係のCoccoら⁽⁵⁶⁾の研究もあり、Fe-Ti-B, Fe-V-BなどではFe-B, Fe-Co-B, Fe-Ni-Bよりも密度ゆらぎが小さいようである。MatsuuraらはX線動径分布解析法とX線小角散乱法を併用したFeクラスターとスピングラスについての研究(a-Fe-La系)⁽⁴¹⁾や、X線小角散乱による過冷却液体温度域でのa-Mg-Ni-La合金の濃度ゆらぎの研究などを行っている⁽⁵⁷⁾。その他、Boucherら⁽⁵⁸⁾の中性子小角散乱による希土類系アモルファス合金のクラスターおよびドメイン構造の研究や、Ohnumaら⁽⁵⁹⁾の、最近注目を浴びているFe-Si-B-Cu-Nb系ナノ結晶合金でのbcc-Fe析出過程の中性子小角磁気散乱による研究などがある。

小角散乱やCSRO構造などのデータを基にした「phase-separation」の議論が1980年代からなされ始め⁽⁶⁰⁾、「micro-phase separation」のモデルがCunatら⁽⁶¹⁾, Hermann-Mattern⁽⁶²⁾により提唱されている。これは特に、Fe-B系などの金属-非金属系アモルファス合金(共晶組成付近)に関するものであり、注目に値する。このモデルについては後述する。

4. EXAFS による研究

X線吸収端の高エネルギー側に現れる微細構造はEXAFS

図5 Ni₄₀V₆₀合金のメカニカルミリングによるアモルファス化と4面体連結・短範囲MROの形成⁽⁴³⁾。(a) 動径分布関数のミリングに伴う変化。(b) 4面体の頂点・面・稜共有連結。

(extended X-ray absorption fine structure)と呼ばれ、これを用いた構造解析は、軌道放射光強力X線源が利用できるようになって急速に普及した。アモルファス合金に適用した場合、構成原子それぞれのX線吸収スペクトルのフーリエ変換により、各構成原子の環境構造が知られ、多元系アモルファス合金の詳細なSRO, MRO構造の解析が可能となる。また、この手法では、隣接原子間距離の解析精度が回折法によるよりも高いのが特徴である。ただし、解析プロセスは複雑であり、デバイ因子、位相因子などが結果に大きく影響する⁽⁶³⁾。EXAFS法によるアモルファス合金の局所構造の解析は、対応する結晶相のEXAFSデータとの比較の形で行われる場合が多い。

金属-非金属系については、 $a\text{-Co}_{80}\text{P}_{20}$ の原子配置が Co_2P 相のものに類似し、 $a\text{-Ni}_{80}\text{P}_{20}$ についても Ni_3P に類似していることをLagardeらは見出している⁽⁶⁴⁾。WongとLiebermannは $a\text{-Ni}_{66}\text{B}_{33}$ について Ni_2B 結晶相と同様のNi環境構造を見出し、BをGeで一部置換して、非金属原子環境構造を調べている⁽⁶⁵⁾。Coccoらは $\text{Pd}_{76}\text{B}_{24}$ の急冷およびアニール試料について構造を調べ、 Pd_6B 三角プリズムよりなる約0.85 nmサイズのクラスターが急冷試料中に存在し、アニールに伴って方位を保ちながら成長すると結論し(X線データ併用)、クラスター構造としてDuboiらの提唱するChemical Twinningモデルが適用できることを示した⁽⁶⁶⁾。ZschechらはFe-B系について微細構造を調べ、 $a\text{-Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ではbct構造の Fe_3B (Fe_3P 型)とfcc(α 相)のDRP構造がクラスター状態で共存するmicro-phaseモデルが成立することを示し⁽⁶⁷⁾、 $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ 系についても同様な考えが当てはまるとしている⁽⁶⁸⁾。上記と類似した相分離構造は、 $a\text{-Fe-Ni-B}$ 系についてPiller-Haasen⁽⁶⁹⁾によって提案されている。Ayersら⁽⁷⁰⁾はナノ磁性粒子析出型 $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金について急冷状態とアニール状態の構造をEXAFSにより調べ、急冷時のCuの環境構造はfccのそれに近く、アニールに伴ってfcc-Cuの原子配置に更に近づくことを示し、液体急冷時でのCuクラスターの存在を指摘している。同様な研究はSakuraiら⁽⁷¹⁾によっても行われ、結晶化温度以下でfcc-Cuクラスターの成長が始まることを見出している。これらの結果はHonoら⁽⁷²⁾のAtom-Probe FIMの結果と良く対応しており、 $\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶の核生成との関係に興味を持たれる。

金属-金属系合金についてのEXAFS実験は1980年頃からsadowらを中心とするフランスのグループにより積極的に進められた。金属-金属系においても、やはり結晶相の原子配置に近い局所構造が実現されているとするデータが、 $a\text{-Cu}_{66}\text{Ti}_{33}$ ⁽⁷³⁾、 $a\text{-Ni}_{66}\text{Y}_{33}$ 、 $a\text{-Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ⁽⁷⁴⁾、 $a\text{-Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ ⁽⁷⁵⁾、 $a\text{-Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x=0.30\text{--}0.68$)⁽⁷⁶⁾などで得られている。Terauchiらは⁽⁷⁷⁾ $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金についてEXAFS, SAXSの両手法により調べ、 Fe_2Zr クラスターがDRP-Fe中に約0.6 nmのサイズで分散するモデルを提案している。

EXAFSでは近接原子間距離算出精度が高く、同じ原子対についてもしばしば異なる2種類の距離が現れるため、2種類の最隣接shellを考える場合が多いが、その解釈には注意

を要する。特に共晶系合金の場合、前出の「microphase」構造の可能性も考えられ、その場合、同種原子対に関して各相で原子結合距離が異なり、2種類の結合距離の情報が出て現れる。このためSAXSなどの構造データも考慮した解析の必要性が指摘されている⁽⁶⁷⁾。

5. メスバウワー分光, NMR, 磁気測定による研究

メスバウワー分光法によりFujitaら⁽⁷⁸⁾は $a\text{-Fe}_{80}\text{P}_{17}\text{C}_3$ について、Oshima-Fujita⁽⁷⁹⁾は $a\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0.15\text{--}0.25$)合金について内部磁場を詳細に調べ、bcc-Fe的構造のクラスターが既に急冷状態で発達していることを報告している。Vinczeら⁽⁸⁰⁾、Kemenyら⁽⁸¹⁾は種々の組成の $a\text{-Fe-B}$ 合金のメスバウワースペクトルについて調べ、非化学量論的 Fe_3B 化合物の歪んだ擬結晶が存在し、B濃度が Fe_3B より低い場合はBサイトにFeが置換し、アニールによりFeが析出すると考えた。同様にKoshimuraら⁽⁸²⁾は $a\text{-Fe}_{83}\text{P}_{18}$ 、 $a\text{-Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 合金のメスバウワースペクトルから、これらの合金がそれぞれ Fe_3P 、 Fe_3B 化合物(極微)結晶を含むことを述べている。一方、Oshima-Fujita⁽⁷⁹⁾は $a\text{-Fe}_{75}\text{B}_{25}$ 合金では Fe_3B 化合物クラスターと固溶体型(bcc)クラスターが共存し、 Fe_3B クラスターはB濃度が20原子%以下で消失するとしている。また、この組成範囲においても、急冷速度が遅い場合は、 Fe_3B クラスターが凍結されるとしている。Fujitaらは上述した彼らの実験結果に基づき、 $a\text{-Fe-B}$ 合金についての結晶embryoモデル(約1 nmサイズの結晶性クラスターがDRP構造に埋められた構造モデル)を提唱し⁽⁸³⁾、構造モデルに従う動径分布関数が実際のものと良く一致することを示した⁽⁸⁴⁾。図6にそのモデルを示す。

Panissodら⁽⁸⁵⁾は $a\text{-La}_{75}\text{Ga}_{25}$ 、 $a\text{-Mo}_{70}\text{B}_{30}$ 、 $a\text{-Ni}_{78}\text{P}_{14}\text{B}_8$ および結晶 Mo_3B 、 Ni_3P の ^{11}B 、 ^{71}Ga 核のNMRから、核周囲の電界の対称性を調べ、これらのアモルファス合金が対応する結晶のものと同様な電界対称性を有しており、結晶と類似した局所原子配置を持つとしている。また、 ^{11}B 、 ^{31}P 核のNMRから、 $a\text{-Fe-B}$ 、 $a\text{-Fe-P-B}$ の内部磁場が Fe_3B 、 Fe_3P 結晶のものと類似しているとの報告もある⁽⁸⁶⁾。Eifertら⁽⁸⁷⁾は $a\text{-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($0.38 \leq x \leq 0.72$)合金のNMR四重極相互作用、ナ

図6 $a\text{-Fe-B}$ 合金の結晶エンブリオモデル⁽⁸⁴⁾。A: bcc構造(Bを含まない)を持つエンブリオ芯, B: エンブリオの表面領域, C: DRPマトリクス, D: Fe_3B -型構造のクラスター。

イトシフト, 内部磁場測定から, これらの合金の原子配置が Zr_2Cu 結晶と類似し bcc 配置に近いこと, フェルミ面付近の状態密度が結晶のものと類似していることなどを見出した。

Hasegawa ら⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾は磁気測定により a-Fe-B, a-Co-B 合金の磁気モーメント μ_B ならびにキュリー点 T_c の組成依存性を調べている。これらの合金のアモルファス状態での μ_B , T_c 値は, Fe, Co, Fe_3B , Co_3B , Co_2B などの μ_B , T_c 値を結ぶ曲線に乗っている。a- $Fe_{1-x}B_x$ 系では, 共晶組成付近 ($x=0.15-0.17$) での Fe の磁気モーメントは約 $2.1\mu_B$ であり, 分子場近似で導かれた Fe の最隣接原子数はほぼ 8 となっている。 $x=0.2$ 以上で Fe 磁気モーメントは減少し, Fe 最隣接原子数は 12 に近づく。以上のことから, 共晶組成近くでの a- $Fe_{1-x}B_x$ 合金は bcc-Fe に近い構造であり, $x=0.2$ 組成以上では化合物的構造に近づくことを述べている。

6. 電子顕微鏡法による研究

高分解能電子顕微鏡法(HREM)によるアモルファス合金の局所構造の研究は1970年代中頃から始まった⁽⁹⁰⁾。Stobbs-Smith, Gaskell ら⁽⁹¹⁾⁻⁽⁹³⁾は軸上照射条件で a-Fe-Ni-B, a-Pd-Si 合金の HREM 観察を行い, 1 nm あるいはそれ以上に広がるフリッジ像の領域を見出している(当時は MRO 構造であるとの断定は避けている)。我が国では Fukamachi ら⁽⁹⁴⁾が1970年代の終わりに a- $Pd_{60}Ni_{20}Si_{20}$ リボンの高分解能暗視野像, 制限視野回折強度を調べ, fcc 微結晶モデルを提案している。次いで HREM を利用し, Ichinose ら, Fujita ら, Imura らによる種々のアモルファス合金リボン⁽⁹⁵⁾⁻⁽⁹⁷⁾やスパッタ膜⁽⁹⁸⁾, Watanabe らによるメッキ膜⁽⁹⁹⁾の観察が始まり, 多くの合金系で極微結晶的な局所構造が観察された。我々は bcc-Fe クラスターの周辺を DRP-Fe 原子で囲んだアモルファス構造モデルを作り, 最大コントラストの軸上照射クラスター像が得られる観察条件を計算した。計算に従う最適観察条件下で得られた a- $Fe_{84}B_{16}$ リボン試料の HREM 像⁽¹⁰⁰⁾(図7)中の交差格子領域の格子縞間隔, 交差格子縞角度より, bcc-Fe クラスターが映し出されていると判断した。この結果は先に述べた共晶組成 a-Fe-B 合金のメスbauer分光や磁気測定データを良く説明する。次いで同様な手法で共晶 a-Pd-Cu-Si⁽¹⁰¹⁾, a-Pd-Si 合金⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰³⁾を観察し, fcc-Pd(Si) クラスターの存在を見出した。また, このような局所構造は, 液体急冷条件(冷却速度 R , 急冷時の液体温度 T_q)に密接に関係し, R が速いほど, T_q が低いほどクラスターサイズ, 観察頻度は減少することなどが調べられた⁽¹⁰¹⁾⁻⁽¹⁰⁴⁾。また, 化合物組成 a-Pd-Si 合金での化合物的 MRO 構造の観察⁽¹⁰⁵⁾⁽¹⁰⁶⁾や, 多元系 a- $Fe_{90}Zr_7B_3$ ⁽¹⁰⁷⁾, a- $Fe_{79}Nb_8B_{13}$ ⁽¹⁰⁸⁾での MRO の観察なども報告されている。なお, 共晶組成 a-Pd-Si の MRO(fcc-クラスター)体積分率は, 回折強度計算より20%程度であることが知られ⁽¹⁰⁹⁾, また, *In-situ* 観察より, MRO が α -Pd 結晶に成長する様子が観察された⁽¹⁰²⁾。

Sinkler らは bcc-Nb₄₅Cr₅₅ 合金を加熱しアモルファス構造を得ており(inverse melting 呼ばれる), Laves 相構造に近

図7 アモルファス $Fe_{84}B_{16}$ リボン試料の高分解能電顕像⁽¹⁰⁰⁾. 丸印位置には $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ zone bcc-Fe クラスター像が見られる。

い MRO を観察している⁽¹¹⁰⁾。準結晶合金系のアモルファス構造については20面体クラスターの存在が興味を持たれているが, 現在までのところ, 20面体クラスターの存在についての HREM による明解な像は得られていない⁽¹¹¹⁾。

MRO 構造の HREM 像の解釈については, 適当な原子間ポテンシャルによる構造モデルの作製と, それによる像計算が必要である。最近の計算機技術の発展によりこれらは容易になり, MRO 像の結像条件の詳細⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰⁹⁾, DRP 構造の像と MRO 像の差異⁽¹⁰⁹⁾⁽¹¹²⁾⁽¹¹³⁾, MRO のサイズや重なり具合の像への効果⁽¹⁰⁹⁾などが調べられている。

ところで, MRO 構造の HREM による情報は, 格子面間隔, 格子面間角度のみであり, 構造情報としては不十分である。MRO 構造の発達程度によっては極細束のナノビーム電子回折によって構造情報を得ることができる。我々はナノビーム(10 nm 径)回折により a-Pd-Cu-Si 合金での fcc-MRO 構造の存在を確認している⁽¹⁰¹⁾。最近 Matsushita ら⁽¹¹⁴⁾は電界放射形電子銃による 1~1.5 nm 径の電子線プローブを用いた MRO 構造の解析を Pd_3Si 組成の a-Pd-Si 合金で試みた。イメージングプレートを利用した MRO 領域からの晶帯軸入射回折パターンの解析により, 構造が Pd_2Si 型(hex)のものであることを見出した。図8は解析の結果得られた MRO 構造である。 Pd_2Si は Pd_6Si 三角プリズムを基本構造として持つ低温安定型の構造である。

7. 計算機実験による研究

最近の電子計算機の発達により, 原子数の多い, 精度の高

図8 MRO 構造の電子線ナノビーム構造解析例⁽¹¹⁴⁾. a-Pd₇₅Si₂₅ 薄膜試料のナノビーム(ビーム径: 1~1.5 nm)解析により得られた MRO 構造の単位胞(hex-Pd₂Si 型). c 軸に沿って三角プリズムが配列する.

い構造モデル計算が可能となり, アモルファス構造モデルについての議論が再び活発になってきている. ここでは, 最近の計算のうち, 特に MRO 構造に関係する論文を紹介する.

(1) 擬結晶モデル計算

アモルファス合金と同じ原子種と組成を持つ対応結晶を選び, 構成原子に適当な変位を与えて, 実験での RDF 解析結果を再現するような構造を計算機で作り出す方法が考えられた⁽¹¹⁵⁾⁽¹¹⁶⁾. この方法で得られるモデルは quasi-crystal(擬結晶)model, paracrystal model, disordered crystal model などと呼ばれる. この計算では, i 種原子から r_k 離れた j 種原子にガウス型変位分布 $A_{ij}(r-r_k)$ を与え, 部分動径分布関数 $G_{ij}(r)$ が計算される. 第3章で述べた Aur⁽⁴⁰⁾, Gardner-Cowlam⁽²⁶⁾ の研究は以上の方法による. Sietsma と Thijssse⁽¹¹⁷⁾ は同様の手法により, 多くの金属(M)-非金属(N)アモルファス合金について結晶相を出発点とし, 原子変位を導入することによりその RDF を実験で得られている RDF に近づける操作を行った. 結果は, どのアモルファス合金も N 原子の周りの M 原子が 9 配位の三角プリズムに capping 原子のついた基本構造単位を有し, それらの基本構造単位は, N-M 結合距離がすべて異なった DOe 型(Fe₃B 構造の三角プリズムからなることを見出し, これらの単位の連結による MRO 構造の可能性を指摘している. また金属-金属アモルファス合金においても, 上記の DOe 型構造単位が基本構造単位となり得ることを述べている.

(2) 逆モンテカルロ計算

この方法は McGreevy⁽¹¹⁸⁾ が回折データ解析の手法として開発したもので, 原子座標の変位を確率過程で選択し, 実験データ(回折強度分布あるいは動径分布)に合うように変化させて行く⁽¹¹⁹⁾. Sietsma らのグループはこの方法により, 中性子回折データを再現すべく a-Pd₅₂Ni₃₂P₁₆ 合金⁽¹²⁰⁾⁽¹²¹⁾ および a-Ni₈₁P₁₉ 合金の急冷状態での構造, アニール過程での

構造を計算している. 彼らはいずれの合金においても, アニール過程で原子結合角の相関が強くなり, MRO が発達することを述べている. 同一合金系についての逆モンテカルロ法とモンテカルロ法計算との比較実験⁽¹²²⁾, 分子動力学計算との比較実験⁽¹²³⁾ などもある.

(3) 分子動力学計算

一般にアモルファス構造の分子動力学(MD)計算法としては周期的境界条件のもと, N 個原子からなる系を高温で液体状態にした後, 圧力一定の下で冷却する計算が行われている. この計算は, 計算機の処理能力上, 現実と異なる急冷速度($\sim 10^{12}$ - 10^{13} K/s)および限定された原子数のもとでの計算であることは確かであるが, 相関関数, 拡散係数, 粘性係数および局所構造形成の動的な変化を追跡できるのが特徴である.

MD 法は1970年代から積極的にアモルファス物質の構造予測に取り入れられ, 原子間2体ソフトポテンシャルの場合では20面体構造あるいは擬20面体構造が実現されることが示された⁽¹²⁴⁾⁻⁽¹²⁶⁾. Takagi⁽¹²⁷⁾ は Yukawa ポテンシャルを用いて a-Pd₈₀Si₂₀ 構造を MD 法により作り, Gaskell により提案された DLC モデルに近い構造が実現されているとした. Hafner らのグループは Tight-Binding-Bond-Force による原子間ポテンシャル(EAM ポテンシャルと同等)を用いた a-Ni-P, a-Fe-P⁽¹²⁸⁾, a-Fe-B⁽¹²⁸⁾⁽¹²⁹⁾ などの計算を行い, 小角散乱実験で予想された MRO 形成による組成変動(1.5~2 nm)を説明した. 図9は a-Fe₈₅B₁₅, a-Fe₇₅B₂₅ に関する彼らの計算結果である⁽¹²⁹⁾. Fe-B ボンドを実線で結んであり, Fe-d-B-p ボンドによる共有結合が生じ相分離が局所進行している様子を示す. また, 彼らは a-Ni-Zr, a-Ni-Y, a-Ni-Nb 系⁽¹³⁰⁾ の計算も行い, a-Ni-Zr, a-Ni-Y 系の局所構造が三角プリズム構造であるのに対し, a-Ni-Nb 系のものは Poly-tetrahedral 型の Frank-Casper 相の配位多面体に類似していることを見出している⁽¹³¹⁾. Shimono と Onodera⁽¹³²⁾ は EAM 多体ポテンシャルによる a-Ti-Al 合金の MD 計算を行い, 多体効果によってアモルファス化の臨界冷却速度の組成依存性が顕著になり, 気相急冷法で実現されているアモルファス化組成範囲(40-85%Al)が再現できること, 20面体クラスターネットワークが形成されることを示した. また, Ohkubo⁽¹³³⁾ は a-Pd-Si の MD 法による急冷計算を Lennard-Jones ポテンシャルで行い, ボロノイ解析により, Pd-rich(90 原子%Pd 以上)合金では 10^{12} K/s の冷却速度下においても結晶性 Pd クラスタが出現し, その生成と成長が過冷却液体温度領域で進行することを見出している.

純物質のアモルファス構造の MRO についての MD 計算も最近行われている. Likhachev⁽¹³⁴⁾ は Weber-Stillinger の2体ポテンシャルにより Ni のガラス転移の MD 計算を行い, アモルファス構造が4面体クラスターのらせん状鎖による dispiration(dislocation と disclination が合わさった格子欠陥)構造を形成することを見出している. Tomida-Egami⁽¹³⁵⁾ は Modified-Johnson ポテンシャルによる MD 計算で Fe の過冷却液体中の20面体クラスターの分布・規則性

図9 分子動力学計算により得られた a-Fe-B 構造⁽¹²⁹⁾. 数 nm 距離でのミクロな相分離が見られる.
(a) a-Fe₈₅B₁₅, (b) a-Fe₇₅B₂₅.

を解析し、同クラスターが T_g までの冷却により急増することなどを見出している。

8. ま と め

本稿より、種々のアモルファス合金に関して、異なる研究手法による MRO, SRO 構造のデータが多く蓄積されて来ているのがお分かりいただけたと思う。この結果、局所構造を総合的に解釈できる条件が一部では整いつつある。3 章で述べたように、回折実験では種々の共晶組成・金属-非金属系アモルファス合金において M_6N , M_9N プリズム構造の SRO, MRO が報告され、また、小角散乱実験では濃度ゆらぎ・構造ゆらぎが指摘されている。一方、5 章で述べた HREM, ナノビーム回折による実験では、共晶組成 a-Pd-Si, a-Fe-B 合金などで α 相構造の MRO が観察され、4 章で述べた a-Fe-B 共晶合金の物性実験では α 相構造の MRO の存在が示

唆されている。これらの結果では、共晶組成・金属-非金属系合金での microphase separation モデルの成立を暗示するものである。 α 相構造の MRO が非金属-rich の化合物的 MRO 構造を持つ母相に埋まっていると解釈するとき、上述のすべての実験結果は以下のように矛盾なく説明できる。一連の上記合金の X 線・中性子線構造解析で、化合物的構造の SRO もしくは MRO 構造が見出されているのは、体積分率の大きい非金属-rich の母相構造が解析される主たる構造部分となるからであり、一方、HREM で α 相構造の MRO が容易に観察されるのは、それらが構造的に単純で、結像論的にはそれらの投影ポテンシャルの大きさが周辺の母相構造のものに負けないためである。体積割合が大きく化合物組成に近い母相の MRO 構造が HREM で明瞭に観察されないのは、母相 MRO 構造が複雑であり、かつ、長範囲 MRO が存在しないためである。磁性は構造敏感であり、共晶組成付近の a-Fe-B 合金がナノスケールで相分離するときには α 相 MRO (bcc-クラスター) が検出されて然るべきである。

金属-非金属系アモルファス合金の microphase separation モデルは Dubois により提案された⁽¹³⁶⁾。Fujita らによる a-Fe-B 合金の結晶 embryo モデル⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾は急冷凝固過程での局所構造に力点を置いた microphase separation の別な表現と見なせる。Cunat ら⁽⁶¹⁾は a-Fe_{1-x}B_x 合金の結晶化エンタルピーを計算し、microphase separation モデルについて熱力学的考察を試み、 $x \leq 0.2$ 組成以下では 2 相分離型の MRO 組織が実現されているとしている。MD 法で示された共晶組成 a-Fe-B のミクロ相分離構造⁽¹²⁹⁾(図 9)は、上述の考えを支持すると考えられる。熱力学的考察によれば⁽¹³⁷⁾、microphase separation モデルは種々の合金のアモルファス化プロセスを考える上でも好都合のようである。microphase separation がどのようなアモルファス合金系、組成で起こるかにについては、今後十分に議論されるべき問題であろう。

金属-金属系アモルファス合金構造は 4 面体構造を基本としているが⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾、合金系、組成、急冷条件に依存した 4 面体ユニットの連結性と具体的 MRO 構造、20 面体構造との関わりなどの詳細は今後の課題であり、より詳細な多面的研究が必要である。アモルファス合金が化合物組成およびそれに近い組成の場合、金属-金属系、金属-非金属系を問わず、対応結晶相の環境構造が局所構造として存在するとする多くの回折実験や計算結果があり(擬結晶モデルなど)、どのような具体的な局所構造が存在するか興味を持たれる。

アモルファス合金における MRO 構造の存在の意味は大きい。MRO の形成・発達は、原子種相関に加え、原子間結合の角度および距離を規定し、構造に結晶的な局所環境を生み出し、諸性質およびその温度変化に大きく影響するからである。最近、アモルファス合金の応用に関する展開があり、ナノ結晶軟磁性⁽¹³⁸⁾⁽¹³⁹⁾、ナノ結晶高強度⁽¹⁴⁰⁾、過冷却液体温度領域での超塑性的変形⁽¹⁴¹⁾などが相次いで我が国で見出されたことは周知の通りである。アモルファス合金の局所構造はアニール過程での組織形成と深く関わっており、アニール過程を含めたアモルファス合金の構造研究は今後ますます重要となるであろう。

- (1) P. Duwez, R. Willens and W. Klement, Jr.: J. Appl. Phys., **31**(1960), 1136.
- (2) G. S. Cargill III: *Structure of Metallic Alloy Glasses*, Solid State Physics. Vol. 30, Academic Press, New York, (1975), p. 227.
- (3) 特集/非晶質金属の特性: 日本金属学会会報, **15** No. 3 (1976).
- (4) 特集/非晶質: 日本結晶学会誌, **22** No. 1 (1980).
- (5) Y. Waseda: *Structure of Non-Crystalline Materials; Liquids and Amorphous Solids*, MacGraw Hill, (1980), 第2章.
- (6) 増本 健, 深道和明編: アモルファス合金, アグネ, (1981), 第2章.
- (7) 増本 健編: アモルファス金属の基礎, オーム社, (1982), 第2章.
- (8) S. R. Elliott: *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, Essex, (1990), 3.3, 3.4章.
- (9) S. R. Elliott: Nature, **354**(1991), 445.
- (10) B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, (1969), 12.4章.
- (11) G. S. Cargill and F. Spaepen: J. Non-Cryst. Sol., **43**(1981), 91.
- (12) J. C. Phillips: J. Non-Cryst. Solids, **43**(1981), 37.
- (13) K. Murase, K. Inoue and O. Matsuda: *Current Topics in Amorphous Materials; Physics and Technology*, Elsevier, B. V., (1993), 47.
- (14) O. L. Krivanek, P. H. Gaskell and A. Howie: Nature **262**(1976), 454.
- (15) M. Shiojiri, T. Miyano, C. Kaito and Y. Saito: *Proc. 8th Int. Vacuum Cong.*, Paris: Société Française du Vide, **1**(1980), 413.
- (16) C. Kaito, N. Nakamura, T. Yoshida and M. Shiojiri: J. Cryst. Growth, **66**(1984), 156.
- (17) Y. Saito: J. Phys. Soc. Japan, **53**(1984), 4230.
- (18) J. C. Phillips, J. C. Bean, B. A. Wilson and A. Ourmazd: Nature, **325**(1987), 121.
- (19) P. H. Gaskell and A. Saeed: J. Non-Cryst. Solids, **106**(1988), 250.
- (20) C. N. J. Wagner: *X-ray and Neutron Diffraction: Microscopic Methods in Materials*, Springer-Verlag, (1986), 第5章.
- (21) P. H. Gaskell: J. Non-Cryst. Solids, **32**(1979), 207.
- (22) P. H. Gaskell: J. Non-Cryst. Solids, **75**(1985), 329.
- (23) J. M. Dubois, P. H. Gaskell and G. Le Caer: Proc. Roy. Soc. Lond., **A402**(1985), 323.
- (24) F. M. Machizaud, F. A. Kuhnast and J. Flechon: J. Non-Cryst. Solids, **68**(1984), 271.
- (25) 谷口 哲: 日本金属学会会報, **19**(1980), 420.
- (26) P. P. Gardner and N. Cowlam: J. Phys. F, Met. Phys., **15**(1985), 2553.
- (27) G. Faigel and E. Svab: Proc. 5th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, vol. 1, Amsterdam: North-Holland, (1985), 487.
- (28) N. Lusting, J. S. Lannin and R. Hasegawa: Phys. Rev., **B34**(1986), 6725.
- (29) K. Suzuki, K. Shibata and H. Mizuseki: J. Non-Cryst. Solids, **156-158**(1993), 58.
- (30) N. Lustig, R. Fainchtein and J. S. Lannin: Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 1775.
- (31) Y. Waseda: *Progress in Materials Science*, Pergamon Press, Vol. 26(1981), 1-122.
- (32) M. Sakata, N. Cowlam and H. A. Davies: J. Phys. F: Met. Phys., **10**(1979), L235; **11**(1981), L157.
- (33) C. N. J. Wagner and D. Lee: J. de Physique, **41**(1980), C8-242.
- (34) H. Ruppersberg, D. Lee and C. N. J. Wagner: J. Physics, **F10**(1980), 1645.
- (35) T. Fukunaga, N. Hayashi, K. Kai, N. Watanabe and K. Suzuki: Physica, **120B**(1983), 352.
- (36) 福永俊晴: 日本金属学会会報, **26**(1987), 481.
- (37) R. Belliseent, J. Bigot, Y. Calvayrac, S. Lefebvre and A. Quivy: J. de Physique, **12**(1985), C8-87.
- (38) T. Fukunaga, N. Hayashi, N. Watanabe and K. Suzuki: Proc. 5th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, vol. 1, Amsterdam: North-Holland, (1985), 475.
- (39) T. Mizoguchi, H. Narumi, N. Akutsu, N. Watanabe, N. Shiotani and M. Ito: J. Non-Cryst. Solids, **61 & 62**(1984), 285.
- (40) S. Aur, D. Kofalt, Y. Waseda and T. Egami: J. Non-Cryst. Solids, **61-62**(1984), 331.
- (41) M. Matsuura, H. Wakabayashi, T. Goto, H. Komatsu and K. Fukamichi: J. Phys., Condens. Matter., **1**(1989), 2077.
- (42) K. Suzuki: J. Phys; Condens. Matter, **3**(1991), F39.
- (43) K. Suzuki and T. Fukunaga: J. Alloys and Compounds, **194**(1993), 303.
- (44) T. Ichikawa: Phys. Stat. Sol., **a29**(1975), 293.
- (45) S. Takeuchi and S. Kobayashi: Phys. Stat. Sol., **a65**(1981), 315.
- (46) V. Petkov, A. Apostilov and V. Skumryev: J. Non-Cryst. Solids, **110**(1989), 184.
- (47) V. Petkov, A. Apostolov and H. Sassik: J. Non-Cryst. Solids, **122**(1990), 262.
- (48) E. Matsubara, Y. Waseda, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Z. Naturforsch., **43a**(1988), 505; J. Mater. Sci., **25**(1990), 2507.
- (49) T. H. Chiang, K. Fukamichi, H. Komatsu and T. Goto: J. Phys.: Condensed Matter., **3**(1990), 4045.
- (50) 松原英一郎, 蔭 徳 宣, 深道和明, 早稲田嘉夫: 日本金属学会会報, **32**(1993), 104.
- (51) J. F. Sadoc and J. Dixmier: Mater. Sci. & Eng., **23**(1976), 187.
- (52) J. L. Walter, D. G. Legrand and F. E. Luborsky: Mater. Sci. Eng., **29**(1977), 161.
- (53) E. Nold, S. Steeb and P. Lamparter: Z. Naturforsch., **a35**(1980), 610.
- (54) K. Osamura, K. Shibue, R. Suzuki, Y. Murakami and S. Takayama: J. Mater. Sci., **16**(1981), 957.
- (55) K. Schild, F. Frisius, P. Lamparter and S. Steeb: Z. Naturforsch., **40a**(1985), 551.
- (56) G. Cocco, S. Enzo, C. Antonione, G. Riontino and G. Venturello: Solid State Commun., **51**(1984), 777.
- (57) M. Matsuura, T. Fukunaga and U. Mizutani: Mater. Sci. Eng., **A179/A180**(1994), 464.
- (58) B. Boucher and P. Chieux: J. Phys., Condens. Matter **3**(1991), 2207.
- (59) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Funahashi, T. Ishigaki, H. Kuwano and Y. Hamaguchi: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 918.
- (60) H. Warlimont: Z. Metallkunde, **75**(1984), 679.
- (61) C. Cunat, M. Notin, M. Herz, J. Dubois and G. LeCaer: J. Non-Cryst. Solids, **55**(1983), 45.
- (62) H. Hermann and N. Mattern: J. Phys. F: Metal Phys., **16**(1986), 131.
- (63) 例えば, 宇田川康夫編: X線吸収微細構造—EXAFSの測定と解析—日本分光学会・測定法シリーズ26, 学会出版センター, (1993).
- (64) P. Lagarde, J. Rivory and G. Vlaic: J. Non-Cryst. Solids, **57**(1983), 275.
- (65) J. Wong and H. H. Liebermann: Phys. Rev., **B29**(1984), 651.
- (66) G. Cocco, S. Enzo, A. Balerna, S. Mobilio and J. M. Dubois: Phys. Rev., **B36**(1987), 4734.
- (67) E. Zschech, W. Blau, K. Kleinstuck, H. Hermann, N. Mattern, M. A. Kozlov and M. A. Sheromov: J. Non-Cryst. Solids, **86**(1986), 336.
- (68) E. Zschech, W. Blau, V. K. Fjodorov and M. A. Sheromov: Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res., **A282**(1989), 586.
- (69) J. Piller and P. Haasen: Acta Met., **30**(1982), 1.
- (70) J. D. Ayers, V. G. Harris, J. A. Sprague and W. T. Elam: IEEE Trans. Mag., **29**(1993), 2664.
- (71) M. Sakurai, M. Matsuura, S. H. Kim, Y. Yoshizawa, K. Yamauchi and K. Suzuki: Mater. Sci. Eng., **A179/A180**(1994), 469.

- (72) K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai: *Acta Metall. Mater.*, **40**(1991), 2137.
- (73) D. Raoux, J. F. Sadoc, P. Lagarde, A. Sadoc and A. Fontaine: *J. de Phys.*, **C8**(1980), 207.
- (74) A. Sadoc, D. Raoux, P. Lagarde and A. Fontaine: *J. Non-Cryst. Solids*, **50**(1982), 331.
- (75) A. Sadoc, R. Krishnan and P. Rougier: *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15**(1985), 241.
- (76) P. Chartier, J. Mimault, T. Giradeau, M. Jaouen and G. Tourillon: *J. Alloys and Comp.*, **194**(1993), 77.
- (77) H. Terauchi, S. Iida, K. Tanabe, H. Maeda, M. Hida, N. Kajimo, K. Osamura, M. Takashige and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**(1983), 3454.
- (78) E. Fujita, T. Masumoto, M. Kitaguchi and M. Ura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 1731.
- (79) R. Oshima and E. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 1.
- (80) I. Vincze, D. S. Boudreaux and M. Tagze: *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 4896.
- (81) T. Kemeny, I. Vincze, B. Fogarassy and S. Arajcs: *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 476.
- (82) M. Koshimura, Y. Abe, M. Takahashi, S. Inawashiro and S. Katsura: *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, vol. II, Sendai: The Japan Institute of Metals, (1982), 1113.
- (83) F. E. Fujita: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. I, Sendai: The Japan Institute of Metals, (1982), 301.
- (84) T. Hamada and F. E. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 249.
- (85) P. Panissod, D. A. Guerra, A. Amamou, J. Durand, W. L. Johnson, W. L. Crter and S. J. Poon: *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1465.
- (86) J. Durand and P. Panissod: *J. Mag. Mag. Mater.*, **31-34**(1983), 1567.
- (87) H. j. Eifert, B. Elschner and K. H. J. Buschow: *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 7441.
- (88) R. Hasegawa and R. Ray: *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 4174.
- (89) R. Hasegawa and R. Ray: *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 1586.
- (90) B. G. Lewis and H. A. Davis: *Mat. Sci. and Eng.*, **23**(1976), 179.
- (91) W. M. Stobbs and D. J. Smith: *Nature*, **281**(1979), 54.
- (92) P. H. Gaskell, D. J. Smith, C. J. D. Catto and J. R. A. Cleaver: *Nature*, **281**(1979), 465.
- (93) P. H. Gaskell and D. J. Smith: *J. Microscopy*, **119**(1980), 63.
- (94) M. Fukamachi, K. Hoshimoto and H. Yoshida: *Scripta Met.*, **13**(1979), 807.
- (95) H. Fujita, K. Hashimoto and T. Tabata: *Mater. Sci. Eng.*, **45**(1980), 221.
- (96) H. Ichinose and Y. Ishida: *Trans. JIM*, **24**(1983), 405.
- (97) T. Imura and M. Doi: *Trans. JIM*, **24**(1983), 360.
- (98) H. Ichinose and Y. Ishida: *Seisan Kenkyu*, **32-33**(1980), 114, 395.
- (99) T. Watanabe and Y. Tanabe: *Trans. JIM*, **24**(1983), 396.
- (100) Y. Hirotsu and R. Akada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984), L479.
- (101) Y. Hirotsu, M. Uehara and M. Ueno: *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 3081.
- (102) K. Anazawa, Y. Hirotsu and Y. Inoue: *Acta Met.*, **42**(1994), 1997.
- (103) Y. Hirotsu: *Mater. Sci. and Eng.*, **A179/A180**(1994), 97.
- (104) 弘津禎彦, 上原雅史: *日本金属学会誌*, **52**(1988), 129.
- (105) Y. Hirotsu, N. Imai and T. Hirahara: *Proc. Int. Sym. on Non-Eq. Solid Phases of Metals and Alloys*, Suppl. Trans. JIM, **29**(1988), 131.
- (106) M. Matsushita, Y. Hirotsu, K. Anazawa, T. Ohkubo and T. Oikawa: *Trans. JIM*, **36**(1995), 822.
- (107) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino and T. Sakurai: *Acta Mater.*, **44**(1996), 1497.
- (108) M. Nakamura, Y. Hirotsu, K. Anazawa, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**(1994), 487.
- (109) Y. Hirotsu, T. Ohkubo and M. Matsushita: *J. Microsc. Res. Tech.*, **40**, No. 3(1998), in press.
- (110) W. Sinkler, C. Michaelson and R. Bormann: *J. Mater. Res.*, **12**(1997), 1872.
- (111) L. C. Chen, F. Spaepen, J. L. Robertson, S. C. Moss and K. Hiraga: *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 1871.
- (112) Y. Hirotsu, K. Anazawa and T. Ohkubo: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 573.
- (113) T. Hamada and F. E. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1986), 318.
- (114) M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo and T. Oikawa: *J. Electron Microsc.*, **45**(1996), 105; *Mater. Sci. Eng.*, **A217/218**(1996), 392.
- (115) G. Faigel, W. H. de Vries, H. J. F. Jansen, M. Tegze and I. Vincze: *Proc. Conf. on Metallic Glasses: Science and Technology*, Centr. Res. Inst. for Phys., (Budapest, 1980) vol. 1, p. 275.
- (116) S. Aur, T. Egami and I. Vincze: *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, Sendai: The Japan Institute of Metals, (1982), vol. I, p. 309.
- (117) J. Sietsma and B. J. Thijsse: *J. Non-Cryst. Solids*, **101**(1988), 135.
- (118) R. McGreevy and L. Pusztal: *Mol. Simulation*, **1**(1988), 359.
- (119) 例, 白川善幸, 田巻 繁: *日本金属学会会報*, **33**(1994), 400.
- (120) P. A. Duine, J. Sietsma and B. J. Thijsse: *Phys. Rev. B*, **50**(1994), 13240.
- (121) L. Pusztai, J. Sietsma and B. J. Thijsse: *Phil. Mag. B*, **71**(1995), 383.
- (122) L. Pusztai and O. Gereben: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**(1994), 433.
- (123) B. J. Thijsse and J. Sietsma: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**(1994), 438.
- (124) M. R. Hoare: *J. Non-Cryst. Sol.*, **31**(1978), 157.
- (125) R. Yamamoto and M. Doyama: *J. Phys., F*, **9**(1979), 617.
- (126) S. Nose and F. Yonezawa: *J. Chem. Ohys.*, **84**(1986), 1803; *固体物理*, **23**(1988), 22.
- (127) R. Takagi, A. Adya and K. Kawamura: *Trans. JIM*, **28**(1987), 761.
- (128) C. Hausleitner and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **47**(1993), 5689.
- (129) C. Hausleitner, J. Hafner and C. Becker: *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 13119.
- (130) C. Hausleitner and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 115, 128.
- (131) G. Kreuch and J. Hafner: *J. Non-Cryst. Sol.*, **189**(1995), 227.
- (132) M. Shimono and H. Onodera: *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **20**(1996), 803.
- (133) T. Ohkubo and Y. Hirotsu: *Mater. Sci. Eng.*, **A217/A218**(1996), 388.
- (134) V. Likhachev, A. Mikhailin and L. Zhigilei: *Phil. Mag. A*, **69**(1994), 421.
- (135) T. Tomida and T. Egami: *Phys. Rev. B*, **52**(1995), 3290.
- (136) J. M. Dubois, Thesis, Nancy, (1981); J. M. Dubois and G. Le Caer: *Nucl. Instr. And Mech.*, **199**(1982), 307.
- (137) A. Serebryakov: *Scripta Met.*, **28**(1993), 1011.
- (138) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 6044.
- (139) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 743.
- (140) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 747.
- (141) A. Inoue, T. Zang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 425.