

Cu-Pt 系合金の規則-不規則転移に ともなう熱電能の変化

三井和博*・高橋正雄*

Change in Thermoelectric Power During Order-Disorder
Transformation in Cu-Pt Alloy System

Kazuhiro MITSUI and Masao TAKAHASHI

Abstract

The changes in thermoelectric powers during ordering in Cu-10at%~70at%Pt alloys are investigated by step cooling (10 K/10 min) from higher temperature above the order-disorder transition temperature (T_c) to about 600 K. In Cu-10at%~15at%Pt alloys, the thermoelectric power shifts toward the positive side by the formation of $L1_2$ type of Cu_3Pt ordered phase below T_c . Also, in Cu-20at%~27.5at%Pt alloys the thermoelectric power shifts toward the positive side by ordering but the ordered phase formed below T_c has the $L1_{2-s}$ type of long period ordered structure (Cu_3Pt). The formation of $L1_1$ type of $CuPt$ ordered phase shifts the thermoelectric power toward the positive side in Cu-30at%~40at%Pt alloy but toward the negative side in Cu-45at%~70at%Pt alloys. The remarkable change in the thermoelectric power by the formation of Pt_3Cu type of ordered phase is not observed. These changes in thermoelectric powers by ordering are interpreted by the distortion of Fermi surface due to the formation of Brillouin Zone corresponding to each ordered structure.

1. 緒 言

2種以上の金属元素を混ぜ合わせて作った合金固溶体では、多くの場合 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ といった中間相を形成するが、Hume-Rothery¹⁾ は状態図上でこのような中間相を形成する領域が電子原子比、すなわち合金中の価電子の総数と原子の総数の比と密接に関係していることを指摘した。この原因は、合金系の自由電子の総数によって決まるフェルミ球と中間相の結晶構造によって決まるブリルアン・ゾーンとの位置関係によって、伝導電子系のエネルギーが大きく変化するためである。

これに対し、金属間化合物や規則相についてはその形成が主として化学量論組成で起こるため、伝導電子系のエネルギーよりは、原子配列と直接的な関係をも

つイオン殻間の反発エネルギーの効果や、原子半径の違いによる格子の歪エネルギーの効果の方が大きいと考えられてきた²⁾。しかし、 $L1_{2-s}$ 型の長周期規則構造をとる $CuAuII$ や³⁾、規則合金としては唯一の $L1_1$ 型の結晶構造をとる $CuPt$ では⁴⁾、各相の形成によって引き起こされる伝導電子系のエネルギーの低下が、相の安定性に大きく寄与していると考えられる。このような伝導電子系のエネルギーが低下する原因としては、武藤⁵⁾、Lipson⁶⁾ および Slater⁷⁾ らが上述した中間相に対する議論を規則合金に適用した、ブリルアン・ゾーン効果 (B.Z. 効果) が考えられ、規則化によって形成された規則ブリルアン・ゾーンとフェルミ球とが、互いに接近するような位置関係にある場合、この効果が引き起こされる。

最近では、状態図上で化学量論組成から大きく外れた組成域に規則相を形成する Fe-Pd⁸⁾、Fe-Pt⁹⁾ および Cu-Pt¹⁰⁾ などの合金で、規則構造を安定化するのにこの B.Z. 効果が寄与しているという報告がある。特に、

平成3年9月28日受理

* 一般料

Cu-Pt 系合金では LI_2 , LI_1 および Pt_3Cu 型のいずれの規則構造においても、価電子数の異なる元素を添加した場合、その影響が電子原子比によって整理されるとしている¹⁰⁾。しかし、実際に規則相の形成に B.Z. 効果が寄与しているのであれば、規則 B.Z. の形成によってフェルミ面に変形が生じるはずであり、その影響が熱電能などの測定に現れると考えられる。

そこで本研究では、組成によって3つの異なる規則相を形成する Cu-Pt 系合金を用い、フェルミ面の変化に敏感な量とされる熱電能について、各組での規則-不規則転移にともなう変化を調べ、この合金の規則相の形成と B.Z. 効果との関係について検討した。

2. 実験方法

合金試料の原料には、純度 99.99% の Cu と純度 99.9% の Pt を用い、高純度アルゴン雰囲気中、高周波電気炉により、アルミナ・ルツボおよびマグネシア・ルツボを用いて溶製した。溶製したインゴットは石英管に真空封入し、1220 K, 540 分の均質化処理を行った。本研究で作製した合金の組成は Cu-10at%Pt から Cu-70at%Pt までの 15 種類である。

熱電能測定用の試料は、試料の両端に温度差をつけるため、長さ約 15~20 mm, 幅約 1.5~2 mm および厚

さ約 0.3~0.5 mm 程度に成形したものをを用いた。試料の両端には直径 0.3 mm の Pt-PR 13 熱電対を溶接し、その両端の温度および Pt-試料間の熱起電力を測定した。

測定は、ホルダーに取りつけた試料を Fig. 1 に示すように、赤外線イメージ加熱炉内の透明石英製の真空容器に設置し、10~15 K/10 min の間隔で温度を段階的に変化させて行った。また温度および試料の熱起電力はマイクロボルトメーターにより数回測定し、その平均を実際の試料の温度および熱起電力とした。測定中は試料の酸化を防ぐため、 5×10^{-3} Pa を維持するようにした。このようにして測定した温度ならびに試料の熱起電力から、試料の Pt に対する相対熱電能 S_R および絶対熱電能 S_A を、以下の式により求めた。

$$S_R = V_R / (T_H - T_L), \quad S_A = S_R + S_P$$

ここに、 T_H ; 試料の高温側の温度、 T_L ; 試料の低温側の温度、 V_R ; Pt に対する試料の熱起電力、 S_P ; Pt の絶対熱電能、である。

なお、試料の加熱には 2 極の赤外線イメージ加熱炉を用い、試料の両端で 10~20 K 程度の温度差がつくように、その一端をイメージ加熱炉の焦点からずらして配置した。

3. 実験結果

3.1 Cu-Pt 系合金の状態図

Fig. 2 は Cu-Pt 系合金の状態図で、武澤ら¹¹⁾ によって報告されている状態図をもとに、著者らが作成したもので、点線は各組成における室温付近での結晶構造から推定した相境界である。また、●は本実験の熱電能測定により求められた相転移温度であり、一点鎖線は Hansen¹²⁾ の状態図による相転移温度である。●は実線の相転移温度と比べてわずかに高くなっているが、全体としてはほぼ一致している。また、Hansen の状態図とは 20 at%Pt 以下の組成で大きく異なっているが、これは Hansen 当時、この合金の規則-不規則転移にともなう電気抵抗の変化が十分に理解されていなかったためで、その後の Bidwell¹³⁾ らや Collings¹⁴⁾ らによる報告は Fig. 2 の実験結果と非常によく一致している。

この図からわかるように、Cu-Pt 系合金では組成によって Fig. 3 に示すような 3 種類の異なる規則格子とそれ以外に 1 種類の長周期規則格子が形成され、

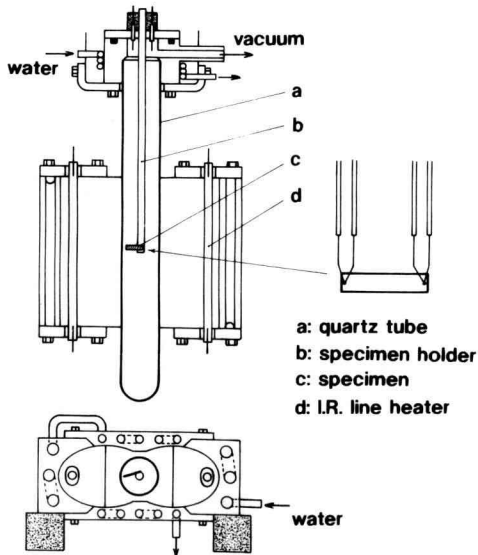


Fig. 1. Illustrations of apparatus for thermoelectric power measurement.

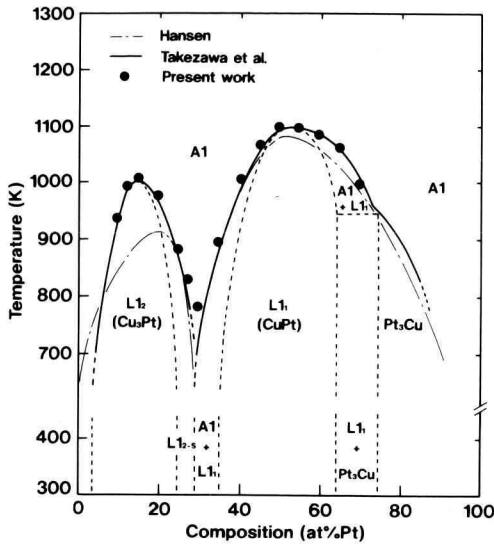


Fig. 2. Phase diagram of Cu-Pt system. Solid circles are the order-disorder transition temperatures (T_c) determined by the thermoelectric power measurement in the present investigation. Broken lines are the phase boundaries deduced on basis of literatures reported previously. The solid line and dotted line are the composition dependence of T_c reported by Takezawa et al. and Hansen.

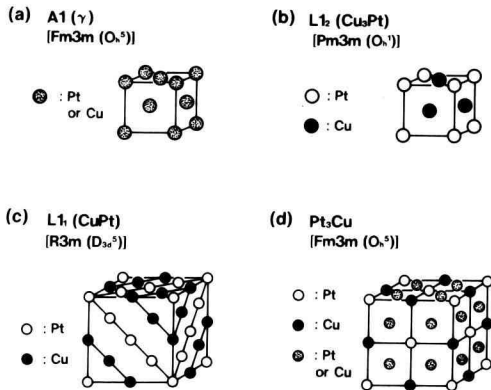


Fig. 3. Crystal structure of each phase formed in Cu-Pt system. (a), (b), (c) and (d) are unit cell and space group of A1 type of disordered structure, $L1_2$ type of ordered structure, $L1_1$ type of ordered structure and Pt_3Cu type of ordered structure, respectively.

少なくとも状態図は8種類の領域に分けることができる。すなわち、完全不規則状態であるA1構造をとる高温の領域、 $L1_2$ 型の規則格子を形成するPt低濃度側の領域、 $L1_1$ 型の規則格子を形成する状態図中央の領域、この2つの相に挟まれた $L1_{2-5}$ 型の長周期規則格子を形成する領域および、A1相と $L1_1$ 相との混合領域、また Pt_3Cu 型の規則格子を形成するPt高濃度側の領域と、この相と $L1_1$ 相とに挟まれた低温側の2相混合領域および高温側のA1相と $L1_1$ 相との2相混合領域である。

3.2 Cu-10~27.5at%Pt合金の熱電能変化

Fig. 4はCu-10~27.5at%Pt合金における規則-不規則転移による熱電能の変化を示したもので、高温の不規則状態から段階的に温度を下げて測定した結果である。図中の矢印は熱電能の変化から推定した規則-不規則転移温度(T_c)で、今回の測定では試料両端

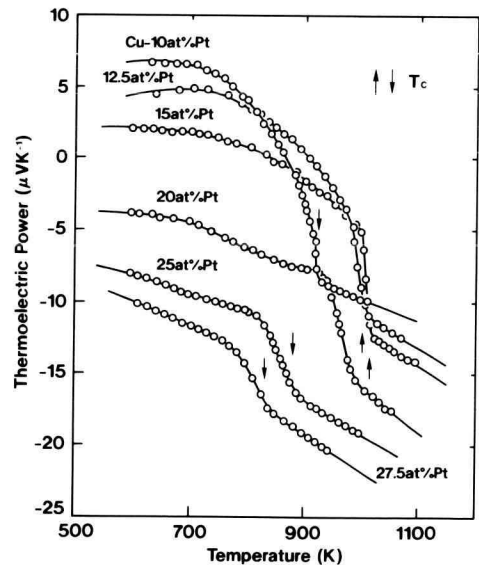


Fig. 4. Change in thermoelectric power during ordering, obtained by step cooling in Cu-10at%~27.5at%Pt alloys. Arrows indicate the order-disorder transition temperature (T_c) determined in the present investigation. The shift of thermoelectric power toward positive side below T_c is caused by the formation of $L1_2$ type of Cu_3Pt ordered phase in Cu-10at%~15at%Pt alloys and of $L1_{2-5}$ type of long period ordered phase in Cu-20at%~27.5at%Pt alloys.

に10~15 K程度の温度差をつけているため、測定される屈曲点よりは低温側にあると考えられる。

この合金の状態図から判断すると、少なくとも10~15at%Ptまでの組成では、高温の不規則状態から温度を下げていくと、 T_c を境にL1₂型のCu₃Pt規則格子が形成されるため、これらの合金に見られる T_c 以下での熱電能の増加は、この規則格子の形成によると考えられる。また20~27.5 at%Ptまでの組成では、 T_c 直下での熱電能の増加は、状態図から見てL1_{2-s}型の長周期規則格子の形成によると考えられる。ただしCu-20 at%Pt合金については、さらに900 KのところにL1_{2-s}相からL1₂相への転移によると考えられる小さな屈曲が認められる。

従ってこれらの合金の熱電能は、いずれも T_c より低温側では正の側へシフトしており、L1_{2-s}およびL1₂型の2つの規則格子の形成は熱電能を正の側へシフトさせるようなフェルミ面の変形を起こさせると考えられる。

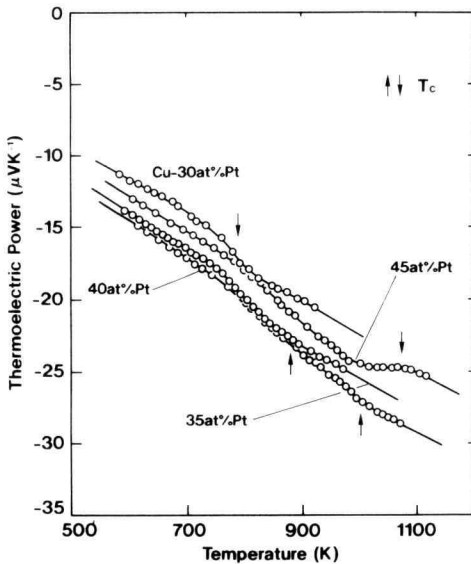


Fig. 5. Change in thermoelectric power during ordering, obtained by step cooling in Cu-30at%~45at%Pt alloys. Arrows have the same meaning as in Fig. 4. In Cu-30at%~40at%Pt alloys, the thermoelectric power below T_c shifts toward the positive side by the formation of L1₁ type of CuPt ordered phase, while in Cu-45at%Pt alloy shifts toward the negative side.

3.3 Cu-30~45at%Pt合金の熱電能変化

Fig. 5はCu-30~45at%Pt合金における規則化による熱電能の変化を示したもので、Fig. 4と同様に高温の不規則状態から段階的に温度を下げて測定した結果である。また図中の矢印はFig. 4と同様、熱電能曲線から求めた T_c である。

この図に示した4種類の合金は、いずれも T_c 以下でL1₁型の規則格子を形成するため(Fig. 2の状態図参照)、 T_c 付近に認められる熱電能曲線の屈曲はこの規則格子の生成によると思われる。しかし、Cu-30at%PtおよびCu-35at%Pt合金では、室温付近でもL1₁相の単相とはならずA1相との2相混合状態となり、規則状態の発達も不十分なため、規則化にともなう熱電能の変化はわずかでしかない。Cu-40at%Pt合金では、規則化による熱電能の変化はかなり広い温度幅を持っており、曲線の屈曲も900 Kと1000 K付近の2ヶ所に認められる。おそらくこれは、Fig. 2の状態図からもわかるように、この合金が T_c 以下でL1₁相とA1相との2相混合状態を経てL1₁相の単相となるためであろう。またこの合金の規則化による熱電能の変化は、L1₁相の単相領域では十分に規則化していると考えられるにもかかわらず、あまり大きくない。これに対し、Cu-45at%Pt合金の熱電能曲線では、規則化にともなう明瞭な屈曲が認められる。しかしここでこの熱電能の変化は、他の3つの合金の場合とは異なり、規則化によって負の側へシフトしている。

この図での重要な特徴は、同じL1₁型の規則格子が形成される場合でも、規則化による熱電能の変化は合金の組成によって、正の側へシフトするものと負の側へシフトするものがあることである。またこのことは、規則化による熱電能の変化が正負逆転するところに当たるCu-40at%Pt合金では、規則化による熱電能の変化そのものが小さくなっていることを示すものと考えられる。

3.4 Cu-50~70at%Pt合金の熱電能変化

Fig. 6はCu-50~70at%Pt合金において、高温の不規則状態から温度を下げて規則化させたときの熱電能曲線を示したもので、図中の矢印はFig. 4および5と同様、熱電能曲線から求めた T_c である。

この図に示した合金のうち、Cu-50, 55および60at%Pt合金の3種類はいずれも室温でL1₁の単相となることから、 T_c 付近での熱電能曲線の屈曲はこ

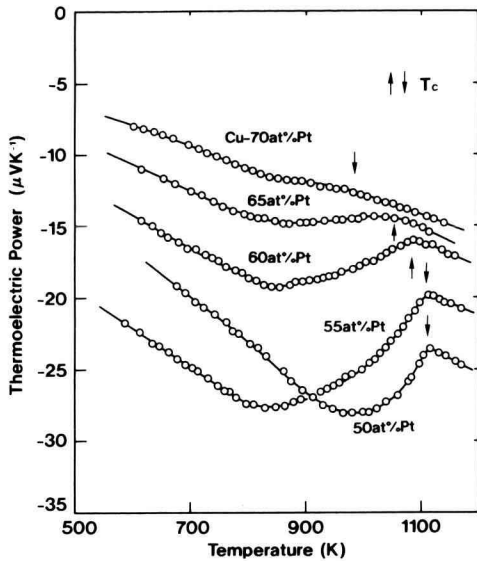


Fig. 6. Change in thermoelectric power during ordering, obtained by step cooling in Cu-50at%~70at%Pt alloys. Arrows have the same meaning as in Fig. 4. In all alloys the thermoelectric power below T_c shifts toward the negative side by the formation of $L1_1$ type of CuPt ordered phase.

の $L1_1$ 型規則格子の生成によるものと考えられる。またこの3つの合金ではすべて、規則化により大きく負の側へシフトしていることがわかる。さらに、 T_c での熱電能曲線の屈曲はCu-50at%Pt合金で最も鋭くなるが、この熱電能の負側へのシフトはCu-55at%Pt合金の方が大きくなっている。このことは、 $L1_1$ 相の最も安定となる組成が化学量論組成からPt高濃度側へわずかにずれ、55at%Pt付近になっている可能性を示唆するものである。

これに対し、Cu-65および70at%Pt合金では、 T_c 直下の高温でA1相と $L1_1$ 相の2相混合状態となるため、 $L1_1$ 型規則格子の形成にもなる熱電能の変化は極めてゆるやかである。またその後、温度をさらに下げていくと Pt_3Cu 型の規則格子を形成するが、これにもなる熱電能の変化はいずれの合金にも認められない。ここでは Pt_3Cu 単相での熱電能の変化を調べていないため、断定することはできないが、この事実は熱電能が Pt_3Cu 型の規則格子の形成に対し、敏感でないことを示唆するものと考えられる。

4. 考 察

4.1 熱電能に対するB.Z.の影響

一般に熱電能はフェルミ面の変形に対して非常に敏感な量とされ、その絶対熱電能 Q は以下の式で与えられる¹⁵⁾。

$$Q = \frac{-\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (1)$$

ここに、 k ; ボルツマン定数、 T ; 温度、 e ; 電子の電荷、 $\sigma(E)$; 電気伝導度、 E_f ; フェルミエネルギー、である。

自由電子論の立場がそのまま利用できるのであれば、 $\sigma(E)$ はキャリア電子濃度とその易動度の積として現すことができるが、金属の場合はキャリア電子がフェルミエネルギーと密接な関係を持つため、この $\sigma(E)$ はフェルミ速度とフェルミ面の面積を使って表すか、状態密度、フェルミ電流および緩和時間を用いて表す必要がある。このため実際には熱電能の測定結果をいかに解釈するかは容易ではない。しかしCuAu合金については、野口によって規則化による熱電能の変化に対する定性的な評価がなされている¹⁶⁾。野口によれば、電子のフェルミ速度に緩和時間を掛けたものが電子の平均自由行程となるので、(1)式の[]の中は以下の式で表すことができる。

$$\left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} = \left[\frac{\partial \ln \Lambda(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln S_F}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (2)$$

ここに、 $\Lambda(E)$; 電子の平均自由行程、 S_F ; フェルミ面の面積、である。

この式の平均自由行程 $\Lambda(E)$ は規則状態であるか不規則状態であるかによらず、高エネルギーの電子ほど大きくなるため、この式の右辺第1項は常に正の値をとり¹⁶⁾、さらに $\Lambda(E)$ のエネルギー依存性は、この合金の電気抵抗に与える第3元素添加の影響が少ないことから、両者で大きな相違はないと考えられる。従って、熱電能が正の側へシフトするためには、(2)式の第2項が負、すなわち高エネルギーのフェルミ面ほどその面積 S_F が減少し、また熱電能が負の側へシフトするためには、その逆、すなわち高エネルギーのフェルミ面ほど S_F が増加しなければならない。このことは、熱電能の定性的な変化を考える上では、フェルミエネルギーの増加にたいする S_F の変化が重要な因子となることを意味している。そこで次にこの2つの型のフェルミ面の変形が生ずる場合のブリルアンゾーン

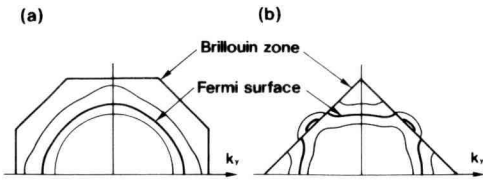


Fig. 7. Schematic illustrations for energy dependence of Fermi surface in (a) the situation that Fermi surface is remote from Brillouin Zone boundaries and in (b) the situation that Fermi surface is in contact with Brillouin Zone boundaries. The broad line is the Fermi surface. The narrow line indicates the change in the Fermi surface with the Fermi energy.

(B.Z.) とフェルミ面との関係を検討する。

Fig. 7は、フェルミ面の B.Z. による影響を模式的に示したもので、 xy 平面での断面図である。この図の (a) はフェルミ面が B.Z. による影響をあまり受けておらず、球面に近い場合を、(b) はフェルミ面が B.Z. に接近するか、あるいはわずかに交差して B.Z. の大きな影響を受けている場合を示したものである。この図からもわかるように、(a) の場合は電子のエネルギー準位が増大して中心からフェルミ面までの距離が増すと、明らかに S_F は大きくなる。従って、この場合は (2) 式の第 2 項の $\partial \ln S_F / \partial E$ は正となり負になることはない。これに対し (b) では、B.Z. 内側の S_F は中心からフェルミ面までの距離がある程度まで増えると、それ以上では (a) とは逆に減少することがわかる。また B.Z. 外側のフェルミ面では、 S_F は常に増加する方向にあるが、B.Z. 外側にているフェルミ面が少なければ、全体としての S_F は減少することになり、 $\partial \ln S_F / \partial E$ は負になる。従って、規則化により新たに形成される B.Z. がフェルミ面に対し、どのような位置にあるかによって $\partial \ln S_F / \partial E$ は正にも負にも成りうることをわかる。

4.2 Cu-Pt 系合金の熱電能曲線とその解釈

フェルミ面は、 N 個の自由電子を体積 V の空間に閉じこめたときに電子がとりうる最大のエネルギー準位、すなわち $N/2$ 番目の準位を k 空間に描いたときにできる立体の表面のことである。従って、 k 空間の体積要素に対応している各準位に不整がなければ、この表面は球面となり、この球の半径 k_F は

$$k_F = \{3 \pi^2 (N/V)\}^{1/3}$$

で与えられることになる。またこれを電子原子比 n_0 で表すと、以下のようになる。

$$k_F = \{3 \pi^2 n_0 n / a^3\}^{1/3} \quad (3)$$

ただし、 n は単位格子当たりの原子数、 a は格子定数である。このため、合金の各成分元素に対する電子原子比と各組成での合金の結晶構造がわかれば、任意の組成での合金に対するフェルミ球の半球を求めることができる。

また各結晶構造に対する B.Z. は、その結晶構造に対する逆格子点と中心を結ぶ線の二等分面で囲まれた立体形として求めることができる。従って本合金の各結晶構造に対しては、その成分元素の電子原子比をそれぞれ推定できるならば、フェルミ球と B.Z. とのおおよその関係を知ることができる。ところで、この合金の

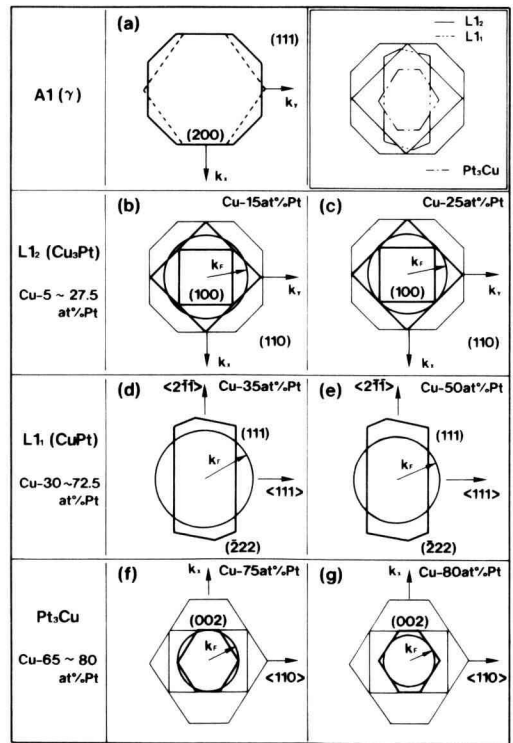


Fig. 8. Relation between Brillouin Zone boundaries and Fermi sphere for various kinds of ordered phase in Cu-Pt system. The k_F , k_x and k_y are the Fermi radius, x axis and y axis in the k -space, respectively.

成分元素の1つであるCuの電子原子比は1として用いられることが多いが³⁾, もう1つの成分元素であるPtについては必ずしも明確ではない。これは, Ptの電子原子比が合金となる相手の元素や合金の組成によって異なってくるためである。一般にPt単体では電子原子比は0.6程度と見られているが, 電子を供与する元素と合金を作るときはかなり小さな値として振る舞うものと考えられるので, ここではPtの電子原子比を0と仮定することにする。

Fig. 8に, この合金の各結晶構造に対するB.Z.と(3)式から求めたフェルミ球との関係を示す。(a)はA1型の不規則構造に対する第1B.Z.の(001)および(101)断面, (b), (c)はL1₂型のCu₃Ptに対する規則B.Z.の(001)断面および各組成でのこのB.Z.とフェルミ球との関係を示したものである。また実線は内側の第1B.Z.および外側の第2B.Z.を, 細線は幾何学形が(a)と同じになる第3B.Z.を示している。(d), (e)および(f), (g)はそれぞれL1₁型のCuPtに対する規則B.Z.の(011)断面と各組成におけるB.Z.とフェルミ球との関係, ならびにPt₃Cuに対する規則B.Z.の(101)断面と各組成でのB.Z.とフェルミ球との関係を示したものである。

Fig. 8(b)のCu-15at%Pt合金では, フェルミ球は(110)規則B.Z.をわずかにみ出した状態にあり, 里らがCuAuII³⁾に対して用いている変形因子 $t=0.95$ を考慮するとほぼ内接する状態になる。このことは, 規則B.Z.でのエネルギー・ギャップのためにフェルミ面が大きく変形することを示している。そして変形したフェルミ面は, B.Z.の外側にはみ出した部分が完全にB.Z.の内側に押し込められた状態になるか, あるいはFig. 7の(b)のような状態になると考えられる。これに対し不規則状態では, (b)の細線で示した第3B.Z.とフェルミ球との関係からもわかるように, フェルミ球と不規則B.Z.がかなり離れているため, フェルミ面は大きな変形を受けず, Fig. 7の(a)のような状態に近いと考えられる。従って, 不規則状態での(2)式の $\partial \ln S_F / \partial E$ は正となるのに対し, 規則状態の $\partial \ln S_F / \partial E$ は負となるため, 熱電能は規則化とともに正の側へとシフトすることが予想される。また, フェルミ面がこのような状態にある場合, 伝導電子の一部がB.Z.の内側の低いエネルギー準位へと移動し, 伝導電子系のエネルギーを低下させることが予想される。従って, Fig. 4で示したように, Cu₃Pt規則格子の形成によって熱電能が正の側へシフトするという事実は, 武澤ら

が主張するように, この規則相の安定化にB.Z.効果が少なからず影響していることを示すものと考えられる¹⁰⁾。

Fig. 8の(c)ではフェルミ球はCu₃Ptの(110)規則B.Z.とほぼ接触する状態にあり, 基本的には(b)の場合と同様な状態になると考えられるが, フェルミ面がB.Z.の外側にはみ出すことはなく, その変形量は(b)の状態よりは小さくなるのが予想される。しかしこの合金は, すでに述べたように実際にはL1_{2-s}型の長周期規則構造をとるため, 周期の長さをMとすると(c)の(110)規則B.Z.は(1+1/2 M10)と(1-1/2 M10)の2つのB.Z.に分離し, フェルミ面が受ける影響はさらに複雑になると考えられる¹⁷⁾。Fig. 9(a)にこの場合の規則B.Z.と予想されるフェルミ面の変形を示す。図からわかるように, 太線で示したひし形のB.Z.内では(b)の場合と同様な状態になり, S_Fはエネルギーの増加に対し減少すると考えられることから, この太線で示したB.Z.からのフェルミ面のみ出し量が少なければ, 全体として $\partial \ln S_F / \partial E$ は負の値をとることが予想される。しかもこの場合の方が(c)のB.Z.が形成されるときよりも影響は大きくなると考えられる。従って, L1_{2-s}型の長周期規則格子が形成される場合においても熱電能は正の側へシフトすることが予想され, また実際に熱電能が正の側へシフトするという事実は, この長周期規則構造の安定化に伝導電子系のエネルギー低下が大きく寄与していると考えられる。

これに対しCu-50at%Pt合金では, Fig. 8(e)に示したようにフェルミ球はCuPtの(111)規則B.Z.を大きくはみ出している。このような状態においてフェル

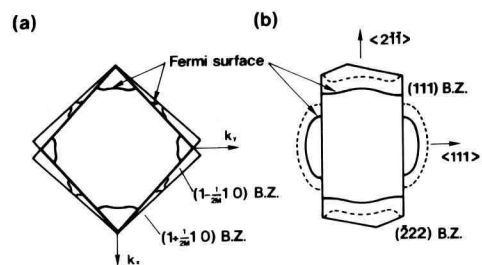


Fig. 9. Schematic illustrations for Fermi surface distorted by Brillouin zone boundaries formed in (a) Cu-25at%Pt alloy having L1_{2-s} type of long period ordered structure and in (b) Cu-35at% and 50at%Pt alloys having L1 type of ordered structure.

ミ面がどのような影響を受けるかについては、Nicholas⁴⁾が1つの推論を行っている。それによれば、フェルミ面は(111)規則 B.Z. での大きなエネルギー・ギャップのため、円柱状となって B.Z. の内側に完全に入り込むことになる。この場合、円柱の面積は半径の増加とともに増大するので、 $\partial \ln S_F / \partial E$ は負とはならず正になるが、不規則状態の場合と比べてどちらの方が大きいかについてはわからない。しかしながら実際には、この合金の組成では Pt の電子原子比は 0 以上の値として振る舞うことが予想され、フェルミ面は Fig. 9(b) の実線で示したように (111) 規則 B.Z. を大きくはみ出していると考えられる。この場合には、フェルミ面の形状が複雑になるため、その形によってはフェルミ半径の増加にもなる S_F の増加量も大きくなる可能性がある。従って、この合金の熱電能が規則化とともに負の側へシフトするという事実は $\partial \ln S_F / \partial E$ の正の値が不規則状態よりも大きくなるようなさらに複雑なフェルミ面が形成されていると考えられる。しかしながらすでに述べたように、同じ規則格子を形成する Cu-30at%Pt および Cu-35at%Pt の合金では、熱電能はわずかではあるが正の側へシフトする。このことは Fig. 8(d) のフェルミ球と B.Z. との関係から理解できるように思われる。すなわち、フェルミ球がまだかなり大きいため、フェルミ面は (111) 規則 B.Z. の他に (222) などの規則 B.Z. に強く影響されて、Fig. 9(b) の点線で示した大きな変形を受けるためと考えられる。この場合 B.Z. の内側では、 $\partial \ln S_F / \partial E$ は負となるため、熱電能は規則化によって正の側へシフトすることになる。

このように、この規則格子の形成は合金の電子原子比の大きさによって $\partial \ln S_F / \partial E$ の変化の方向を大きく変えるため、熱電能の変化も組成によってその挙動が大きく異なることになる。しかし、Fig. 9(b) からわかるように、B.Z. 内部のフェルミ球は Nicholas⁴⁾ が仮定しているように円柱に近い形状である。従って、伝導電子のエネルギー分布は B.Z. 内部では円柱状になり、伝導電子系全体のエネルギーを低下させることが予想される。このことは、CuPt 規則格子の安定化に対しても伝導電子系のエネルギーが寄与していることを示すものである。

Fig. 8(e) および (f) は、Pt₃Cu の規則 B.Z. とそれぞれの組成でのフェルミ球との関係を示したもので、いずれの場合でもフェルミ球は規則 B.Z. のいずれかと接触する状態にある。しかしながら、測定結果では

この規則格子の形成によるとみられる熱電能の変化はほとんど観察されていない。本実験では 75at%Pt および 80at%Pt 組成での熱電能測定は行っていないので、厳密なことはいえないが、Pt 高濃度側では Pt の電子原子比は 0.1 よりも大きいとして扱う方が妥当であると考えられるため、実際にはフェルミ球はこの図よりもかなり大きく、フェルミ面も規則 B.Z. の影響はあまり受けていないと考えられる。従って、この規則格子の安定化に対して B.Z. 効果がどれほど寄与しているかについては明確でない。それでもなお伝導電子系のエネルギーが寄与しているとするならば、里らが主張するように B.Z. の内側と外側の全体を合わせた平均的な効果があるのかも知れない。

5. 結 言

Cu-Pt 系合金の熱電能を 10at%~70at%Pt までの組成の範囲で測定し、Cu₃Pt, CuPt および Pt₃Cu の 3 種類の規則格子の形成にもなる熱電能の変化を調べ、各組成でのフェルミ球と B.Z. との関係を検討した結果以下のことが明らかになった。

(1) Cu-10~20at%Pt 合金では、熱電能は L1₂ 型 Cu₃Pt 規則格子の形成によって正の側へシフトするが、これは規則化によって新たに形成される (110) 規則 B.Z. により、フェルミ面が大きく変形するためと考えられる。

(2) Cu-20~27.5at%Pt 合金では、規則化によって L1_{2-s} 型の長周期規則格子が形成されるが、この場合でも熱電能は正の側へシフトする。これは L1₂ 型の規則格子が長周期変調を生じたために分裂した 2 つの (110) 規則 B.Z. によって、フェルミ面が Cu₃Pt 規則格子の場合と同様な変形を受けたためと考えられる。

(3) Cu-30~60at%Pt 合金では、L1₁ 型の CuPt 規則格子が形成された場合、合金の組成によって熱電能が正の側へシフトするものと負の側へシフトするものがある。これは規則 B.Z. のフェルミ面に与える影響が、合金の電子原子比の大きさによって大きく異なるためと考えられる。

(4) Cu-65 および 70at%Pt 合金では、Pt₃Cu 規則格子の形成にもなる熱電能の変化はほとんど認められず、これらの合金の規則 B.Z. がフェルミ面に与える影響は非常に小さいと考えられる。

(5) 以上の結果から、長周期規則構造も含め

Cu₃Pt 規則格子および CuPt 規則格子の安定化には、B.Z. 効果による伝導電子系のエネルギー低下がかなり寄与していると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご便宜を図ってくださった一般科の持田隆教授に心から感謝するとともに、適切なるご指導をしてくださりました横浜国立大学教育学部の武澤隆教授、ならびに熱電能を測定するに当たり、有益なご助言をくださいました横浜国立大学生産工学科の吉原美智子助手に心からお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 例えば、藤田英一、「合金構造の問題」(金属学セミナー・テキスト), 日本金属学会, pp. 4-6 (1970).
- 2) 例えば、藤田英一、「合金構造の問題」(金属学セミナー・テキスト), 日本金属学会, p. 27 (1970); N.I. Mott, Proc. Phys. Soc., **49**, 258 (1973).
- 3) H. Sato and R.S. Toth, Phys. Rev., **124**, 1833 (1961); Ibid., **127**, 469 (1962).
- 4) J.F. Nicholas, Proc. Phys. Soc., **A66**, 201 (1953).
- 5) T. Muto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **34**, 377 (1938).
- 6) H. Lipson, Prog. Metal Phys., **2**, 47 (1950).
- 7) J.C. Slater, Phys. Rev., **84**, 179 (1951).
- 8) 武澤 隆, 竹林克浩, 日本金属学会誌, **51**, 791 (1987).
- 9) 清水哲雄, 修士論文(横浜国立大学大学院), (1981).
- 10) 三井和博, 修士論文(横浜国立大学大学院), (1983).
- 11) 武澤 隆, 三井和博, 横山 亨, 日本材料科学会学術講演会予稿集, 26 (1983); 横山 亨, 文部省科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書(56550455), 9 (1983).
- 12) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", (New York, McGraw-Hill), p. 61 (1958).
- 13) L.R. Bidwell, W.J. Schulz and R.K. Saxer, Acta Met., **15**, 1305 (1967).
- 14) E.W. Colling, R.D. Smith and J.C. Ho, J. Less-Common Metals, **46**, 189 (1976).
- 15) 例えば, J.M. Ziman, "Principles of the theory of solids", (London, Cambridge University Press), pp. 220-230 (1972).
- 16) 野口清一郎, 豊田研究報告, **17**, 31 (1963).
- 17) 例えば, 平林 真, 岩崎 博, 「規則格子と規則-不規則変態」, 日本金属学会, p. 83 (1967).