

Cu-18at%Pd 合金の規則-不規則転移による電気抵抗の 変化と短範囲規則状態による影響

三井和博*・高橋正雄*

Change in Electrical Resistivity During Order-disorder
Transformation in Cu-18at%Pd Alloys and Effect
of Short-range Order on its Behavior

Kazuhiro MITSUI and Masao TAKAHASHI

Abstract

The change in electrical resistivity and thermal behavior during order-disorder transformation in Cu-18at%Pd alloys are investigated and the influence of short-range order on the electrical resistivity is evaluated by assuming a relation between the long-range order parameter and the remaining resistance. The electrical resistivity of fully ordered samples increases with elevating temperature and then decreases dramatically near the order-disorder transition temperature (T_c). Also, the electrical resistivity of disordered sample repeats an increase and a decrease with elevating temperature and as a result, two peaks are formed on the electrical resistivity curve. The thermal and athermal components of electrical resistivity at 323 K are closely related to the order parameter obtained from DSC curve. The electrical resistivity change corresponds to the thermal behavior during the order-disorder transformation and the electrical resistivity curves deduced from the thermal behavior are in good agreement with the results obtained by the electrical measurement. It is found that the increase of electrical resistivity below T_c is ascribed to the larger thermal component of electrical resistivity at ordered state. The increase of electrical resistivity caused by the existence of short-range order in this alloy becomes considerably large at temperatures near T_c and its behavior is similar as that in ferromagnetic semiconductors such as EuS.

1. 結 言

合金の電気抵抗は成分原子の配列の仕方に大きく影響されるが、特に規則合金の場合は規則化によって成分原子の配列の周期性が増大するため、規則化が進むにつれて減少するのが一般的である^{1,2)}。しかし、すでに報告してきたように Cu-15at%Pd 合金などでは、長範囲規則状態がまだ十分に発達していない規則-不規則転移温度 (T_c) 直下で、電気抵抗が一時的に増加する^{3,4)}。前報では、これは Au₃Cu 合金の場合と同様に⁵⁾、規則状態の方が不規則状態よりも電気抵抗の正の温度

依存性が大きいため、高温になると残留抵抗の減少より電気抵抗の温度変化率の増加の影響が大きくなり、両者の電気抵抗の値が逆転するためであることを明らかにした⁴⁾。

また、 T_c 近傍での電気抵抗の増加は短範囲規則状態の存在にも影響され、Au₃Cu 合金などでは高温の不規則状態から低温の規則状態へ転移する場合、規則化が短範囲規則状態を経て進行するため、 T_c では電気抵抗の極大値を示すことが知られている⁶⁾。Cu-15at%Pd 合金の場合でも、 T_c 以上での電気抵抗の挙動から短範囲規則状態の存在が推定されたが、規則-不規則規則転移による電気抵抗の全変化量に対する影響は相対的に小さかったため、前報の取扱いでは特に短範囲規則状態の存在は考慮しなかった。

短範囲規則状態の存在及びその存在による影響は、この状態の安定性に依存し、合金の組成が化学両論組成に近いほど大きくなると考えられる。また規則-不規則転移による電気抵抗の変化において、最も支配的な因子である残留電気抵抗の変化も、一般には化学両論組成の合金ほど大きくなる⁷⁾。規則化による残留抵抗の変化の大きな合金では、前報の結論により T_c 直下での電気抵抗の増加は小さくなることが予想されることから⁴⁾、この合金の組成を化学両論組成に近づけることによって、同様なことが生じると考えられる。

本研究は、 T_c 直下での電気抵抗の増加が小さくなり、また短範囲規則状態の影響が強く現れると予想される Cu-18at%Pd 合金を用い、電気抵抗測定の結果と熱測定の結果とが厳密に対応するか否かを調べ、前報と同様な関係があるか否かを明らかにした。また、 T_c 以下での電気抵抗の変化に与える短範囲規則状態の影響がどの程度であるかを検討し、 T_c 以下で残留する短範囲規則状態による電気抵抗の増加分を推定した。

2. 実験方法

合金試料は原料に純度 99.99% の Cu と純度 99.95% の Pd を用い、非消耗電極式アーク溶解炉によりアルゴン雰囲気中、水冷銅ハース上で溶製した。本研究では、 $L1_2$ 型の規則構造をもち、化学両論組成にできるだけ近い合金組成として Cu-18at%Pd を用いた (19at%

Pd 以上の組成では $L1_{2-s}$ 型の長周期規則構造をとる可能性がある)。

示差走査熱量測定用の試料は直径約 4 mm、高さ約 2 mm 程度の円筒形に成形したもので、電気抵抗測定用の試料は前報で報告した形状と同じである^{3,4)}。これらの試料は酸化を防ぐため石英管内に真空封入し、以下に述べる熱処理を行った。

示差走査熱量測定用の試料については、Fig. 1 に示す 8 種類と、 T_c 直下から急冷した 3 種類である。図中の□の中の記号は、D が不規則化のための熱処理を、O が規則化のための熱処理を意味しており、また数字はそれぞれの熱処理の最終段階での急冷温度を示す。

電気抵抗測定用の試料については、Fig. 2 に示す 11 種類と、補足のために T_c 直下から急冷した 3 種類および T_c 以上から急冷した 4 種類である。図中の□の中の記号は、Fig. 1 と同じであるが、数字は得られた電気抵抗曲線の低温度側での接線と高温度側での曲線との交点から求めた有効急冷温度である。本実験では、熱処理温度が低い場合は、その熱処理の最終段階での急冷温度とほぼ同じであったが、 T_c 付近の温度では急冷温度より 4~6 K 程度低い温度であった。

熱量測定は、セイコー電子工業製示差走査熱量計 SSC-5500, DSC300 を用い、5 K/min の昇温速度で行った。また測定は、標準試料に Pt および Au を用い、試料の酸化を防ぐため高純度窒素ガス雰囲気中で行った。また、電気抵抗の測定は前報と同じ手順で行った。

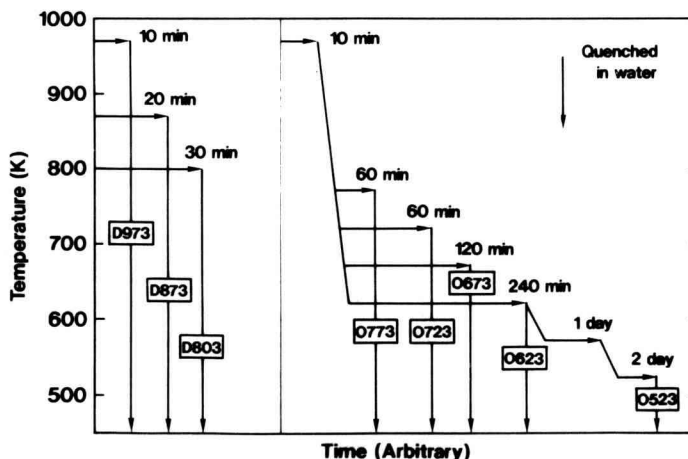


Fig. 1. Diagrams of heat treatment for each sample in Cu-18at%Pd alloys. The capital letter in bracket indicates the heat treatment for ordering or disordering and the subsequent number indicates the final temperature of either heat treatment.

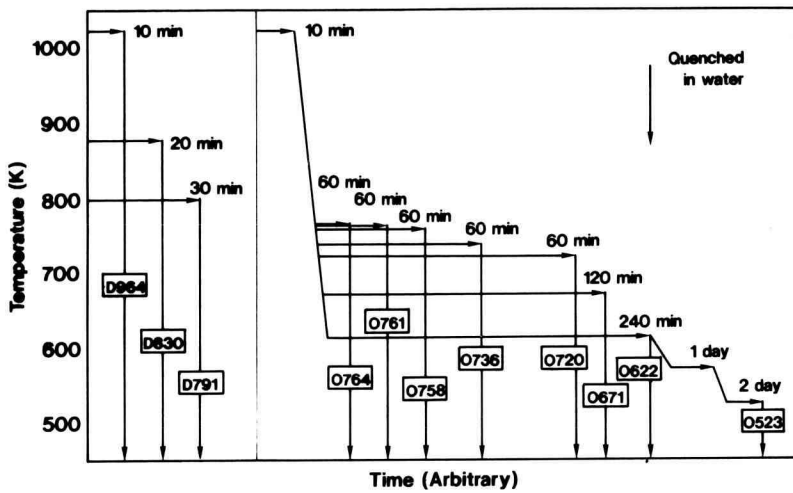


Fig. 2. Diagrams of heat treatment for each sample. The notation has the same meaning as in Fig. 1.

た³⁾。

3. 実験結果

3.1 Cu-15at%Pd および Cu-18at%Pd 合金の昇温電気抵抗曲線

Fig. 3 は、523 K で規則化した Cu-15at%Pd 合金と Cu-18at%Pd 合金の昇温電気抵抗曲線を比較したものである。図中の一点鎖線は、合金が規則化しないと仮定した場合に予想される電気抵抗の変化を示している。いずれの合金でも全体的な傾向は類似しており、電気抵抗は昇温とともに格子の熱振動により直線的に増加し、その後不規則化の開始により急激な増加に転じている。また規則-不規則転移温度 (T_c) 直下では、規則状態の電気抵抗は不規則状態より高くなるため、 T_c 直前で急激な減少に転じていることがわかる。ただし、この T_c は熱測定の結果から求めたものである。

しかしながら、規則化による電気抵抗の減少量、すなわち低温側での電気抵抗の値と一点鎖線の値との差は、Cu-18at%Pd 合金の方がかなり大きく、また T_c 直下での電気抵抗の増加は逆に Cu-15at%Pd 合金の方が大きいことがわかる。これは、Cu-18at%Pd 合金の方が化学量論組成に近く、規則化状態と不規則状態の間での残留抵抗の差が大きくなるため、このような場合、規則状態での電気抵抗の正の温度依存性が大きくても規則化による残留抵抗の減少も大きくなるた

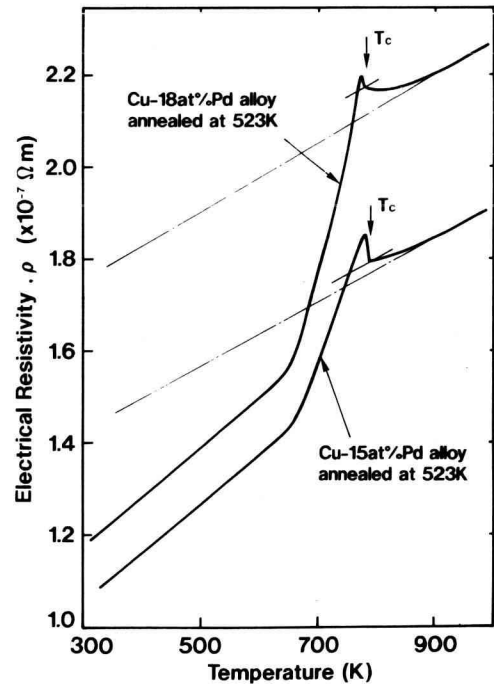


Fig. 3. Comparison between electrical resistivity curves of Cu-18at%Pd and Cu-15at%Pd alloys, showing that the peak formed just below T_c in Cu-18at%Pd alloy is smaller than that in Cu-15at%Pd alloy.

め、 T_c 直下では規則状態と不規則状態での電気抵抗値の逆転現象は起こり難くなる。本合金では、まだ僅かではあるがこの逆転現象が起こっているため、 T_c 直下での電気抵抗の増加が認められると考えられる。

また、いずれの場合も T_c 以上での電気抵抗は、必ずしも一点鎖線とは一致しておらず、 T_c 以上数十 K まで一点鎖線より高い値をとっているが、こうした一点鎖線との不一致は Cu-18at%Pd 合金の方が大きいことがわかる。これは、 T_c 以上のかかなり高い温度まで短範囲規則状態が存在することに原因するもので、一般に短範囲規則状態の存在は合金の残留抵抗を増大させることが知られている^{6,8)}。特に、Cu-18at%Pd 合金で T_c 直上での電気抵抗の値が一点鎖線よりかなり高くなっていることは、この合金の組成の方が化学量論組成に近い、短範囲規則状態の存在による影響が強く現れていることを示唆している。

3.2 種々の温度で熱処理した試料の電気抵抗曲線

種々の温度で熱処理した Cu-18at%Pd 合金の昇温電気抵抗曲線を Fig. 4 に示す。図中の記号は Fig. 2 に示したものと同一意味で、数字は各熱処理における有効急冷温度である。ただし、この図の縦軸は試料による絶対値のばらつきを防ぐため、 T_c での電気抵抗値に対する比で表してある。

T_c 以上の温度から急冷した D964 および D791 の試料では、昇温による電気抵抗の変化はいずれも類似した挙動を示し、およそ 550 K 程度まではほぼ直線的に増加した後、さらに増加と減少を繰り返し、2つのピークを形成する。最初のピークは、昇温に伴う規則化の開始と進行によるもので、2番目のピークは不規則化の開始と進行によるもので、前報の Cu-15at%Pd 合金の場合と本質的には同じ挙動を示している。しかし、室温付近での電気抵抗は D791 の試料の方が高い値をとっている。これは、D791 の試料の有効急冷温度の方が T_c に近く、短範囲規則状態が発達しているため、急冷によって凍結された合金内の残留抵抗も高くなっているためと考えられる⁹⁾。

T_c 以下の各温度で規則化した試料では、 T_c 直下で急冷した O767 の試料が急冷・不規則化した D791 の試料と類似しているのを除いて、不規則化した試料とは大きく異なり、電気抵抗曲線の低温度側に決してピークを形成しないことがわかる。O767 の試料の場合このような挙動を示すのは、規則化がほとんど進んでおらず、非常に低い長範囲規則度をもつ状態と短範囲規則

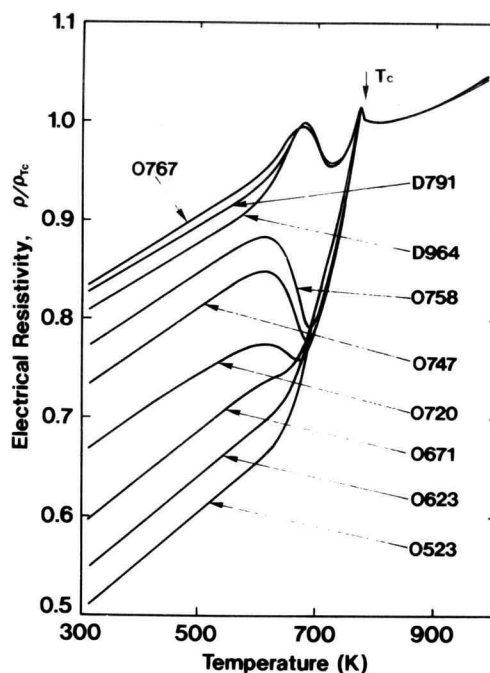


Fig. 4. Electrical resistivity curves of Cu-18at%Pd alloys ordered at various temperatures, obtained by continuous heating of 5 K/min. The numbers are the sample number shown in Fig. 2. ρ_{Tc} is the electrical resistance at T_c (780 K). It is shown here that the change in electrical resistivity during continuous heating depends on the ordering temperature.

状態とが共存しているためと考えられる。また有効急冷温度が 758 K 以下の試料では、いずれも昇温に伴って規則化がそれ以上に進行する場合は、電気抵抗の減少が生じている。全体としては、低温度側での電気抵抗の変化はほぼ直線的で、室温付近での電気抵抗の値は有効急冷温度が低くなるにつれて減少することがわかる。これは、熱処理温度が低くなるほど試料の長範囲規則度が増大し、各成分原子の配列の周期性が増すためである。

O623 および O523 の試料では、かなり長範囲規則度が発達した状態にあり、この昇温速度 (5 K/min) ではそれ以上の規則化が起こらないため、電気抵抗の減少は認められない。また、 T_c 近傍での電気抵抗の変化は、いずれの条件で熱処理した試料の場合でも同様な挙動を示しているが、これは温度の上昇とともに不規則化

が進行し、 T_c 直下ではいずれの試料でもほぼ同じ規則状態になっているためと考えられる。

3.3 種々の温度で熱処理した試料の DSC 曲線

電気抵抗測定の結果と熱測定の結果との対応関係を調べるため、523 K～803 K までの種々の温度で熱処理した試料の示差走査熱量測定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。図は各試料の昇温 DSC 曲線で、図中の

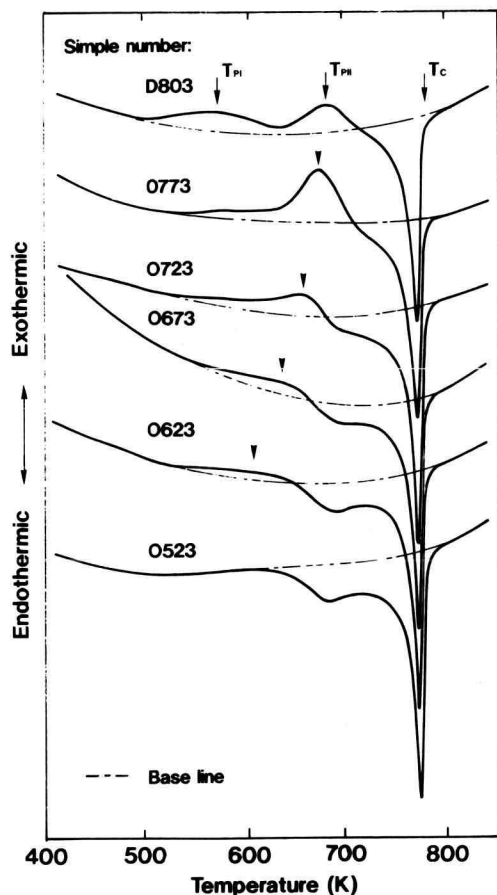


Fig. 5. Heating DSC curves of Cu-18at%Pd alloys ordered at various temperatures, measured at heating rate of 5 K/min. The dotted lines are the base line for each sample. T_c is the order-disorder transition temperature in this alloy. T_{PI} and T_{PII} indicate the peaks for stages I and II on the two stage ordering. It is shown here that the exothermic peak decreases with decreasing ordering temperature.

数字は Fig. 1 の試料番号である。また、一点鎖線はベースラインで、矢印 (T_{PI} および T_{PII}) は急冷・不規則化した試料に見られる 2 段階規則化の低温側と高温側の発熱ピークを示す。これらの曲線でベースラインより上側、すなわち発熱側では、温度の上昇とともに試料の規則化が進行していることを、またベースラインより下側、すなわち吸熱側では、試料の不規則化が進行していることを示す。

803 K から急冷・不規則化した D803 の試料では、発熱が 2 段階で起こっているが、これは急冷の際に凍結された過剰空孔の移動・消滅によって生じる規則化過程が含まれているためである^{9,10}。またこの試料の発熱面積と吸熱面積はほぼ等しいことから、良好な不規則化処理が行えたことがわかる。

773 K で規則化した O773 の試料では、D803 の試料のような低温側での明瞭な発熱ピークは認められないが、600 K 以下の温度で僅かに尾を引くような発熱は、同様に急冷の際に凍結された過剰空孔の影響であると考えられる。試料全体の傾向としては、規則化の温度が低くなるほど発熱量は減少し、発熱ピークはより低温側ヘシフトしており、本質的には前報の Cu-15at% Pd 合金の場合と同じであることがわかる。また O623 や O523 の試料の 680 K 付近に認められる小さな吸熱ピークも Cu-15at%Pd 合金の場合と同じく、Fe-Co 合金の 550°C 変態として知られている不規則化の遅れのために現れる現象である^{4,11}。

3.4 急冷・不規則化した試料の電気抵抗曲線に与える過剰空孔の影響

Fig. 6 は、十分に焼鈍し加工歪を取り除いた試料と、歪を残留したままの試料を 973 K から急冷・不規則した場合の昇温 DSC 曲線を示したものである。いずれの試料も 500 K 付近から発熱を開始し、700 K 付近で吸熱に転じているが、歪のない試料の場合は 2 つの発熱ピークが認められるのに対し、歪が残留している試料では低温側に 1 つの発熱ピークが認められるのみである。この 1 つの発熱ピークは歪のない試料の場合の低温側の発熱ピークに対応しており、歪が残留している試料の場合、低温側での規則化が急速に進行することを示している。

一般に、低温側の発熱ピーク (T_{PI}) と高温側の発熱ピーク (T_{PII}) の間には、 T_{PI} が增大するときには T_{PII} が減少し、 T_{PII} が增大するときには T_{PI} が減少するという関係があり¹²、規則格子の形成のエントルピーは

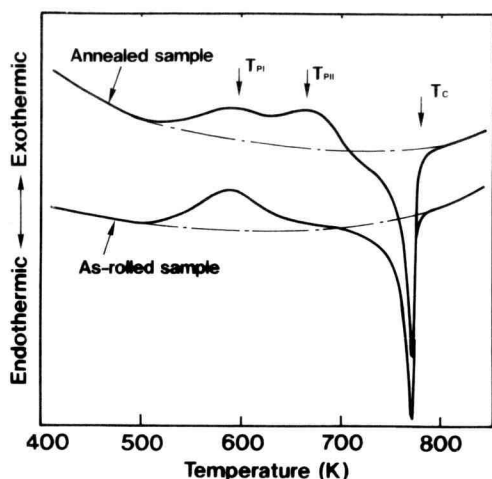


Fig. 6. Comparison between heating DSC curves of annealed sample and as-rolled sample, showing that in the as-rolled sample most of the ordering proceeds at the first stage.

ほぼ一定になる。また、低温側の発熱ピークは、急冷の際に凍結された過剰空孔の移動・消滅の過程で起こっているものであることを考え合わせると、Fig. 6の結果は、歪が残留している試料では、結果として導入される過剰空孔の濃度が高いため、過剰空孔の移動・消滅による規則化が支配的になっていることを示すものと考えられる。

ところで、Fig. 4 と Fig. 5 の急冷・不規則化した試料の結果を比較すると、DSC 曲線では規則化が2段階で

起こっていることを示す2つの発熱ピークが認められるのに対し、電気抵抗曲線では規則化が2段階で起こっていることを示すような変化は認められない。このような傾向は、前報の Cu-15at%Pd 合金でも認められるが、その原因の1つとしては両者の試料の形状が異なるため、急冷の際に導入される過剰空孔の濃度も異なるためと考えられる。特に電気抵抗用の試料の場合、厚さが 0.1 mm 程度の薄板であるため、急冷の際に歪効果による空孔の導入があまり期待できず、結果として導入される過剰空孔の濃度は小さくなることが予想される。そこで上述した Fig. 6 の結果を基に、歪の残留している試料を用い、急冷の際に凍結される過剰空孔の濃度を増加させた場合について、電気抵抗の変化を調べた。その結果を、歪を取り除いた試料に対する電気抵抗曲線とともに Fig. 7 に示す。試料はいずれも Fig. 6 と同様に、973 K から急冷・不規則化したものである。

Fig. 7 の電気抵抗曲線は、いずれも2つのピークが認められ、その基本的な挙動は同じで、既に述べたように低温側のピークは規則化によるもの、高温側のピークは不規則化によるものである。特に、高温側のピークは両者の試料で完全に一致する。しかしながら、低温側での電気抵抗の増加は、歪の残留している試料の方が低い温度から開始しており、580 K 付近では僅かに曲線上に屈曲が認められる。またこの温度は Fig. 6 の DSC 曲線と比較すると、低温側の発熱ピークが現れる温度の 595 K とほぼ一致していることがわかる。このことは、過剰空孔の濃度が十分に多くなっている

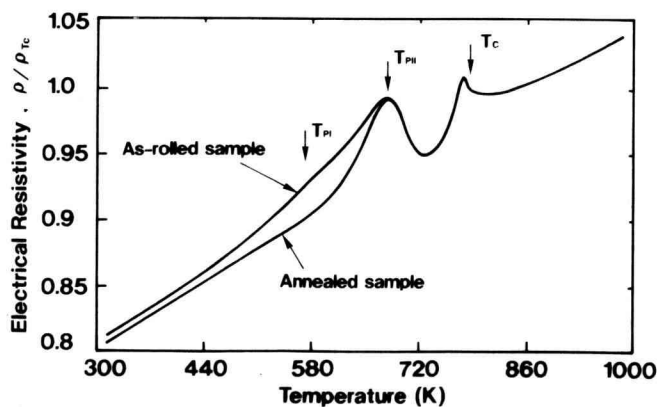


Fig. 7. Comparison between electrical resistivity curves of annealed sample and as-rolled sample, showing that the electrical resistivity of as-rolled sample initiates to increase from lower temperatures.

試料の場合、電気抵抗曲線でも低温側での過剰空孔の移動・消滅による規則化の影響が現れることを示している。従って、本合金の多くの場合、電気抵抗曲線に低温側の規則化による変曲や屈曲が認められない原因は、その1つとして、電気抵抗用試料の急冷操作において過剰空孔を十分に導入できなかったことが考えられる。しかしながらこの合金の場合、電気抵抗の増加には短範囲規則状態の存在の影響も無視できないので、後述するように不規則状態から規則状態に移る過程で短範囲規則状態が発達するために、必ずしも電気抵抗の変化と熱的变化とが対応してこない可能性もある。

4. 考察

4.1 長範囲規則度パラメータの急冷温度による変化

一般に、規則合金の内部エネルギーは長範囲規則度パラメーター（以後、規則度と呼ぶ） S を用いて表すことができるため^{4,13)}、逆に規則-不規則転移に伴う熱量変化を測定することにより、各試料の規則度 S や昇温過程での S の変化を求めることができる。すなわち、各温度で規則化した試料の規則度 S は、前報で述べたように以下の式で与えられる⁴⁾。

$$S = \sqrt{(Q_{\text{Endo}} - Q_{\text{Extho}}) / Q_{\text{Ord}}} \quad (1)$$

ここに、 Q_{Endo} は各試料の DSC 曲線から求めた吸熱量、 Q_{Extho} は各試料の DSC 曲線から求めた発熱量、 Q_{Ord} は完全に規則化した試料すなわち、 $S=1$ にある試料の DSC 曲線から求めた吸熱量である。

また、この (1) 式から求められる各試料の規則度を S_0 とし、各試料の DSC 曲線からベースラインを差し引いた残りの曲線を $C(T)$ とすると、各試料の昇温過程での規則度の変化は以下の式によって表すことができる⁴⁾。

$$S(T) = S_0 + \left(\int_0^T C(T) dT \right) / Q_{\text{Ord}} \quad (2)$$

ただし、本合金では組成が化学量論から外れているため、厳密な長範囲規則度パラメーターを求めるには、前報でも指摘したように (1) 式の S にこの合金で理論上得られる最大の規則度を掛け合わせなければならない。

Fig. 8 は、Fig. 5 の DSC 曲線から (1) 式により求めた、Cu-18at%Pd 合金の平衡状態での規則度 S の温

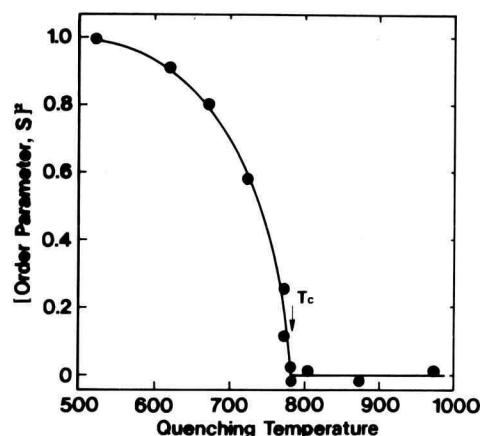


Fig. 8. Change in (order parameter, S)² with quenching temperature (i.e., final temperature for the heat treatment). Solid circles give the results obtained from DSC curves shown in Fig. 5. T_c is the order-disorder transition temperature obtained by DSC measurement.

度変化を示したものである。この図の縦軸は規則度 S の 2 乗、横軸は急冷温度(規則化熱処理の最終温度)である。

規則度 S は、急冷温度が上昇するにつれて急激に減少し、急冷温度が T_c 以上では 0 になることがわかる。このような傾向は多くの規則合金で認められるものであるが、1 次の相変態をする $L1_2$ 型の規則合金では、規則度 S は T_c で不連続に減少するのが普通である¹⁴⁾。この合金の場合、化学量論組成から外れているため、規則度 S の変化は典型的な 1 次の相変態とはならず、1 次の相変態と 2 次相変態の中間のような形をとっている。

4.2 残留抵抗及び電気抵抗の温度依存成分

既に前報で報告したように、金属の電気抵抗は温度に依存しない残留抵抗と格子の熱振動による温度依存成分とに分けて考えられ⁴⁾、特に規則合金の場合はそれぞれの成分が規則度 S に依存するため、以下のように書くことができる。

$$\rho(T) = \rho_0(S) + \xi(S)T \quad (3)$$

ここに、 $\rho_0(S)$ は各規則度での残留抵抗、 $\xi(S)$ は各規則度での電気抵抗の温度変化率、 T は温度である。

一般に残留抵抗や電気抵抗の温度変化率を求めるの

には、液体窒素温度以下で測定することが望ましいが、Fig. 4 からわかるようにこの合金の場合、いずれも 300 K~500 K までは、温度に対する電気抵抗の変化はほぼ直線と見ることができる。従ってここでは、323 K における接線の傾きを $\xi(S)$ とし、この接線を 0 K まで外挿して求めた値を残留抵抗 $\rho_0(S)$ としても大きな相違はないと考えられる。また、Fig. 4 の測定結果との比較のために、電気抵抗 $\rho(T)$ を T_c での電気抵抗値との比で表すと、(3) 式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \rho(T)/\rho_{T_c} &= \rho_0(S)/\rho_{T_c} + (\xi_{323}(S)/\rho_{T_c})T \\ &= \rho_0(S)/\rho_{T_c} + \left[\frac{d\rho(S)/\rho_{T_c}}{dT} \right]_{323} T \end{aligned} \quad (4)$$

ここに ρ_{T_c} は T_c での電気抵抗の値である。

以上の結果から、この合金の任意の温度での電気抵抗の値は、各温度での規則度 S および (4) 式の各成分と規則度 S との関係が求められると、計算できることがわかる。また合金の規則度 S は、急冷温度を変えることで変化させることができる。そこで次に、(4) 式の各成分と有効急冷温度との関係を調べることにする。

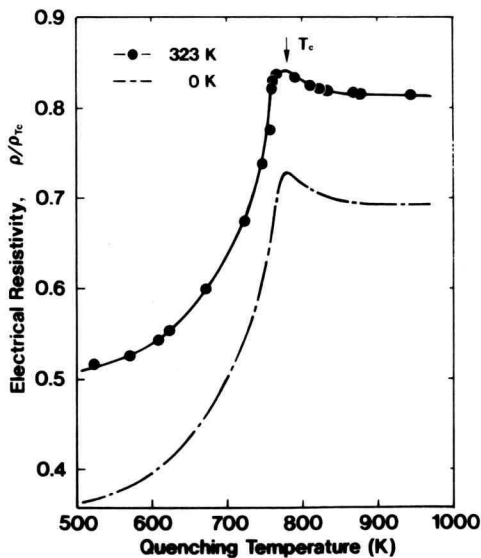


Fig. 9. Relation between ρ_{323}/ρ_{T_c} and effective quenching temperature. The dotted line shows the change in the remaining resistance $\rho_0(S)$ with effective quenching temperature. Arrow indicates the same order-disorder transition temperature as shown in Fig. 8.

Fig. 9 は、Fig. 4 の電気抵抗曲線から求めた、残留抵抗の有効急冷温度による変化を示したものである。図中の●は 323 K での電気抵抗値で、一点鎖線は各曲線の 323 K での接線を 0 K に外挿して求めた電気抵抗値である。実際の残留抵抗の有効急冷温度に対する変化は一点鎖線に近いものになると考えられる。この図からわかるように、残留抵抗の変化はいずれの場合でも T_c 直下で増加することではなく、急激に減少している。残留抵抗は非温度依成分なので、このような変化は本質的には規則度 S の変化によって生じていると考えられ、得られた曲線の T_c 以下での変化は Cu_3Pt 合金の規則化による電気抵抗の変化と極めて類似している¹⁵⁾。また、 T_c 以上での電気抵抗の緩やかな減少は、短範囲規則状態の存在によるものと考えられ、 Au_3Cu や Gd をドーブした EuO などの電気抵抗変化と類似している^{6,16)}。

Fig. 10 は、323 K での電気抵抗の温度変化率 $\xi = d(\rho/\rho_{T_c})/dT$ と有効急冷温度との関係を示したものである。図からわかるように、 ξ は有効急冷温度が低いほど緩やかに変化し、 T_c 付近では急激に減少した後、 T_c 以上ではほぼ一定になっている。また、この変化は Fig. 8 の規則度 S の変化と極めて類似しており、 ξ の

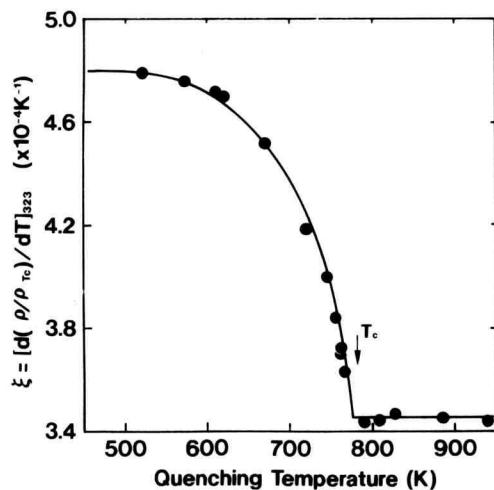


Fig. 10. Relation between $[d(\rho/\rho_{T_c})/dT]_{323}$ and effective quenching temperature, suggesting that the $[d(\rho/\rho_{T_c})/dT]_{323}$ changes depending on the degree of long-range order. Arrow indicates the same order-disorder transition temperature as shown in Fig. 8.

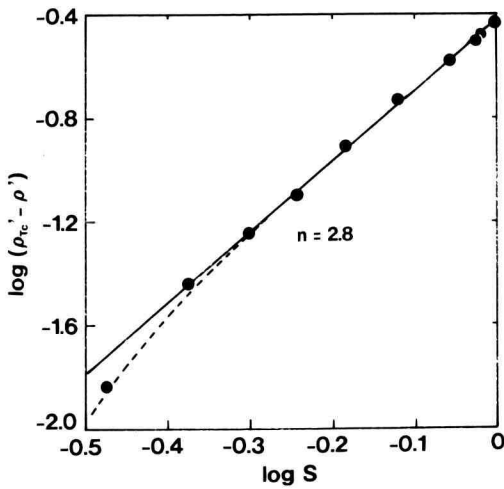


Fig. 11. Relation between $\log (\rho'_{Tc} - \rho')$ and $\log (S)$, showing that there is a proportional relationship between $\log (\rho'_{Tc} - \rho')$ and $\log (S)$ except near T_c . Also, the slope of line in this figure shows that $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$ in this alloy is proportional to $S^{2.8}$. The broken line shows the relation given by equation (7).

変化も規則度 S の変化に対応したものであると考えられる。

4.3 電気抵抗の各成分と規則度 S との関係

Fig. 9 および Fig. 10 で示したように、電気抵抗の各成分はいずれも規則度 S に関係したものであると見ることができる。そこで、まず残留抵抗と規則度 S との関係を調べるため、前報と同様に $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$ を ρ' と置いたとき、 ρ' と S との間に以下の式で表されるような相関があるものと仮定し、

$$\begin{aligned} \rho' &= \rho'_{Tc} - bS^n \\ \rho'_{Tc} &= \rho_0(0)/\rho_{Tc} \end{aligned} \quad (5)$$

$\log(\rho'_{Tc} - \rho')$ を $\log(S)$ に対してプロットした。その結果を Fig. 11 に示す。ただし、ここで b および n は任意常数である。明らかに、規則度 S が 0 に近くなる点、すなわち T_c 付近を除いては、ほぼ直線的な相関があることがわかる。この傾斜から求められる指数 n はおよそ 2.8 程度であり、 T_c 付近での変化を無視すれば、残留抵抗の変化は $S^{2.8}$ に比例していることになる。従って、(4) 式の残留抵抗は規則度 S を用いて表すと

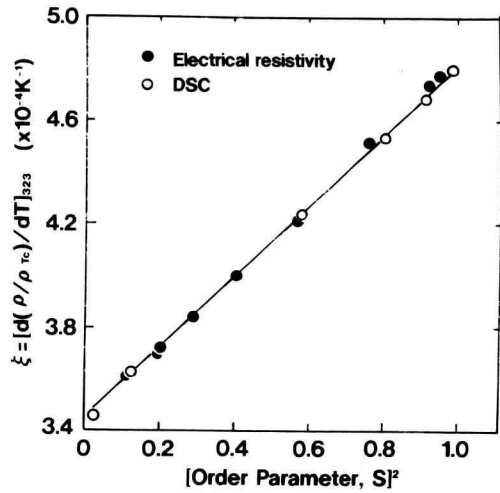


Fig. 12. Relation between $\xi = [d(\rho/\rho_{Tc})/dT]_{323}$ and (ordered parameter, S)², deduced from Fig. 8 and Fig. 10, showing that the change in ξ corresponds to the change in S^2 .

以下のようになり、

$$\rho_0(S)/\rho_{Tc} = \rho_0(1)/\rho_{Tc} - (\rho_0(1)/\rho_{Tc} - \rho_0(0)/\rho_{Tc})S^{2.8}$$

さらに、各パラメーターを Fig. 9 から求めると、下記のように表すことができる。

$$= 0.729 - 0.362S^{2.8} \quad (6)$$

また、 T_c 付近での直線からの外れは、短範囲規則状態の存在によるものと考えられるが、この合金では既に述べたように、この短範囲規則状態の存在による影響が強く現れているため、測定結果と計算結果との一致をよくするためには直線からの外れも再現する必要がある。そこで、 $S=0.6$ 以上での直線の傾斜から n を求め短範囲規則状態の影響を S の高次の多項式で取り込み、(6) 式の残留抵抗を以下の式で近似することにより、図中の点線で示されるような場合についても検討した。

$$\rho_0(S)/\rho_{Tc} = 0.729 - 0.362\{S^{2.8} - 0.8S^2(1-S^2)^{12}\} \quad (7)$$

次に、電気抵抗の温度変化率と規則度 S との関係を求める。Fig. 12 は温度変化率 ξ の規則度 S の 2 乗に対する関係を示したものである。図中の●は Fig. 10 の ξ と温度との関係および Fig. 8 の温度と規則度 S との関係より各 ξ に対する規則度 S を推定し、両者の関係をプロットしたものであり、また○は逆に Fig. 8 と

Fig. 10 を用いて各規則度 S に対する ξ を推定し、両者の関係をプロットしたものである。明らかに、温度変化率 ξ と規則度 S の 2 乗との間には、ほぼ直線的な相関のあることがわかる。従って、(4) 式の第 2 項である $\xi(S)/\rho_{T_c}$ は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned}\xi(S)/\rho_{T_c} &= \xi(0)/\rho_{T_c} + (\xi(1)/\rho_{T_c} - \xi(0)/\rho_{T_c})S^2 \\ &= (3.46 + 1.34S^2) \times 10^{-4}\end{aligned}\quad (8)$$

以上の結果から (4) 式の各項は規則度 S と関係づけられ、最終的には以下の式として書くことができる。すなわち、残留抵抗が (6) 式で近似できるとした場合は、

$$\begin{aligned}\rho(T)/\rho_{T_c} &= 0.729 - 0.362S^{2.8} \\ &\quad + (3.46 + 1.34S^2)T \times 10^{-4}\end{aligned}\quad (9)$$

また、残留抵抗が (7) 式で近似できるとした場合は、

$$\begin{aligned}\rho(T)/\rho_{T_c} &= 0.729 - 0.362\{S^{2.6} - 0.8S^2(1-S^2)^{1/2}\} \\ &\quad + (3.46 + 1.34S^2)T \times 10^{-4}\end{aligned}\quad (10)$$

となる。

4.4 昇温過程中的熱量変化から推定される電気抵抗曲線

前節の (9) および (10) 式から昇温による電気抵抗の変化を推定するためには、さらに試料の昇温過程中的規則度 S の変化、すなわち昇温過程中的各温度での S の値を知る必要がある。ここでは O523 と O723 の 2 つの試料について、測定結果と計算結果との比較検討を行うため、これらの試料の S の変化を (2) 式から求めた。

Fig. 14 は、O523 の試料、すなわち本実験で最も長い規則化処理を行った試料の DSC 曲線から得られる、昇温過程中的 S^2 の変化を示したものである。測定は電気抵抗測定の場合と同じ昇温速度で行っているため、両者の変化は基本的には互いに対応していると考えられる。また、図中の一点鎖線は Fig. 8 に示した平衡状態での規則化と温度との関係を示したものである。規則度 S の変化は低温側ではかなり遅れるため、 S^2 の減少は一点鎖線よりかなり高温側へずれて生じているが、 T_c 付近ではほぼ一致していることがわかる。また全体の変化の特徴は、前報の Cu-15at%Pd 合金の場合と極めて類似している。

Fig. 14 は、O723 の試料、すなわちある程度規則化が進んだ試料の昇温過程中的 S^2 の変化を示したもの

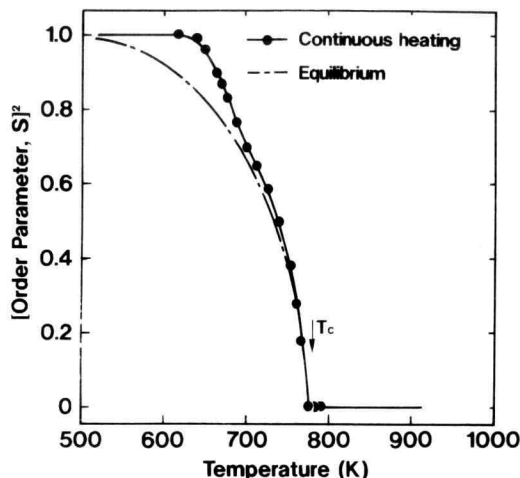


Fig. 13. Change in S^2 during continuous heating for sample O523, obtained from DSC curve in Fig. 5. The dotted line indicates the change in S^2 with temperature at equilibrium state, shown in Fig. 8. The change in S^2 consists the behavior expected from the kinetics of ordering and disordering.

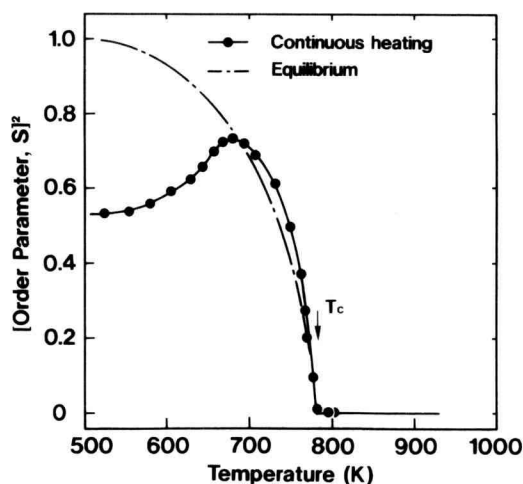


Fig. 14. Change in S^2 during continuous heating for sample O723, obtained from DSC curve in Fig. 5. The dotted line indicates the change in S^2 with temperature at equilibrium state, shown in Fig. 8.

で、一点鎖線は Fig. 13 と同じ意味をもつ。この試料の場合、 S^2 は 0.53 程度で規則化が十分に進んでいないため、昇温によって規則化がさらに進み、650 K 程度までは温度の上昇とともに S^2 が増加している。その後不規則化に転じ S^2 も一点鎖線と同様な挙動を示すが、変化は不規則化の遅れのためやや高温側にずれているのがわかる。また T_c 付近では、Fig. 13 と同様に両者はほぼ一致している。

これらの結果を用いて (9) 式から計算して求めた昇温電気抵抗曲線を Fig. 15 に示す。●は O523 の試料、■は O723 の試料に対するものである。また細い実線は、それぞれの試料についての実測結果である。O523 の試料では、実測結果と計算結果とは非常によく一致するが、730 K 以上の温度では計算結果の方が実測結果よりやや低くなっている。また O723 の試料では、全体的な傾向は両者でよく一致するが、600 K 付近までは計

算結果は実測結果よりやや高く、それ以上の温度では逆に実測結果より低くなっていることがわかる。このため規則化の進行に伴う電気抵抗の減少量は、全体として実測結果よりも多くなっている。

ところで、いずれの試料の場合も T_c 直下での電気抵抗の増加は認められず、(9) 式による計算ではこのような電気抵抗の増加を再現できないことがわかる。おそらくこれは、(9) 式の場合、残留抵抗が S^{28} に比例するとして近似したため、短範囲規則状態の存在による残留抵抗の増加を無視した結果になるためと考えられる。そこで、このような短範囲規則状態の影響も考慮した (10) 式を用いて同様な計算を行った。その結果を Fig. 16 に示す。この図では、明らかにいずれの試料に対しても、 T_c 直下での電気抵抗の増加が再現されており、特に O523 の試料の場合、この計算結果と実測結果とが非常によく一致していることがわかる。

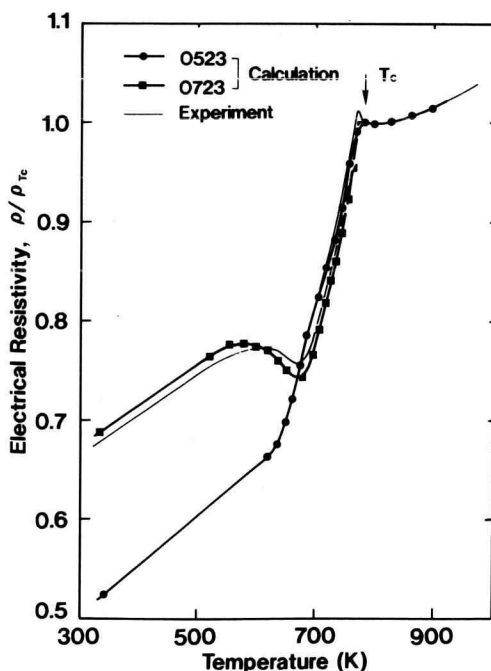


Fig. 15. Comparison between the electrical resistivity curves obtained by the present experiment and those calculated by equation (9) for samples of O523 and O723. It is shown here that in both samples the calculated curves are in good agreement with the experimental curves, but can not reappear the peak below T_c .

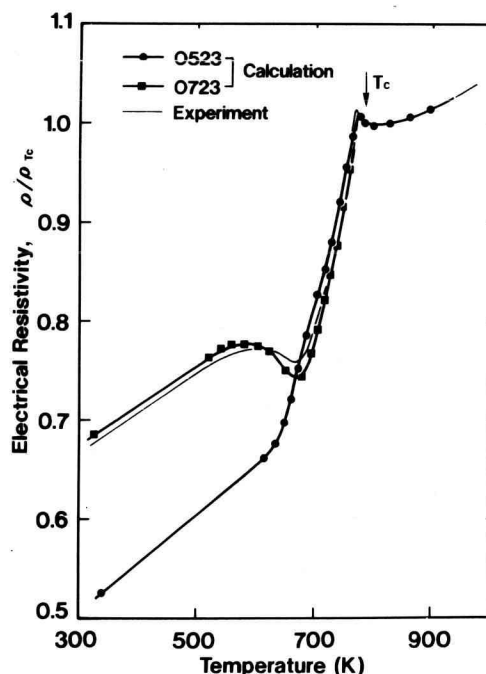


Fig. 16. Comparison between the electrical resistivity curves obtained by the present experiment and those calculated by equation (10) for the same samples as in Fig. 15. It is shown here that the calculated curves in both samples can reappear the peak below T_c .

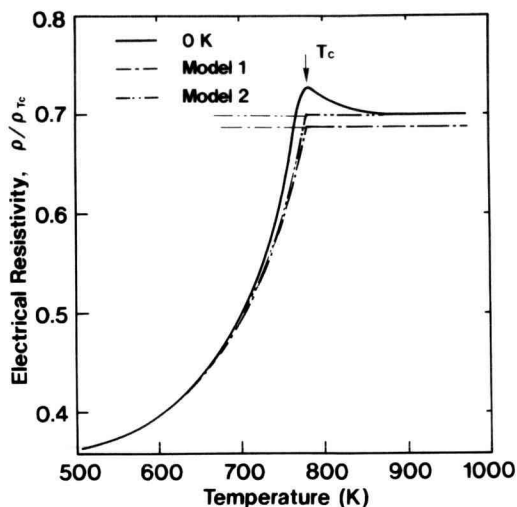


Fig. 17. Change in $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$ with temperature when there is no influence of short-range order. The dotted and double dotted lines give the results calculated by equation (11) and equation (12), respectively. The solid line is the same as the dotted line in Fig. 9.

以上のことから、本合金に見られる T_c 直下での電気抵抗の増加は、前報の Cu-15at%Pd 合金の場合と同様、規則化による残留抵抗の減少よりも電気抵抗の温度変化率の増加の影響の方が大きいと考えられる。しかし、本合金のように短範囲規則状態の存在による電気抵抗の増加が優勢になる場合は、その影響を何らかの形で考慮しなければならないことがわかる。

4.5 残留抵抗に及ぼす短範囲規則状態の影響

既に述べたように有効急冷温度に対する残留抵抗の変化には短範囲規則状態の影響が含まれている。このため改めて規則度 S が 0.6 以上の場合の残留抵抗と規則度 S の関係を Fig. 11 から求めると、指数 n は 2.6 程度になることがわかった。そこで、短範囲規則状態の影響がない場合の残留抵抗は $S^{2.6}$ に比例するとして、有効急冷温度に対する残留抵抗の変化を以下の式で示される 2 つのモデルに対して推定した。

$$\rho_0(S)/\rho_{Tc} = 0.688 - 0.321S^{2.6} \quad (11)$$

$$\rho_0(S)/\rho_{Tc} = 0.700 - 0.333S^{2.6} \quad (12)$$

その結果を Fig. 17 に示す。図中の実線は Fig. 9 の一点鎖線で示したのと同じもので、測定結果から求めら

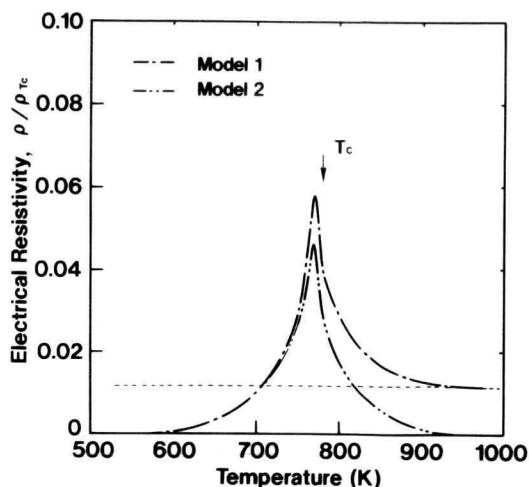


Fig. 18. Estimation of the increase of electrical resistivity by shortrange order at each temperature. The dotted line gives the difference between the solid line and the dotted line in Fig. 17 and the double dotted line gives the difference between the solid line and the double dotted line in Fig. 17.

れた残留抵抗の変化である。また、モデル 1 ((11) 式で示される) は短範囲規則状態の存在が 900 K よりもかなり高い温度まで続くために、完全不規則状態での電気抵抗が 900 K における測定値よりも多少低いと予想される場合のものであり、モデル 2 ((12) 式で示される) は 900 K 付近の温度でほぼ完全な不規則状態になると予想される場合のものである。従って、各々実線と一点鎖線および実線と二点鎖線との差が、残留抵抗に与える短範囲規則状態の影響を示すことになると考えられる。

Fig. 18 はこの差分すなわち、2 つのモデルに対して求められた短範囲規則状態の存在による残留抵抗の増加分を示したものである。一点鎖線はモデル 1 に対するもので、二点鎖線はモデル 2 に対するものである。図からわかるように、短範囲規則状態の存在による残留抵抗の増加は T_c に近づくにつれて大きくなり、 T_c 付近の温度を中心に鋭いピークを形成する。しかしいずれのモデルの場合も、そのピーク温度は T_c より僅かに低いところにあることがわかる。短範囲規則状態の存在によって残留抵抗が増加するのは長範囲規則状態がほとんど発達していない場合に限られるので、ピーク温度が T_c 直下になるのは、この温度では長範囲規

則度があまり発達せずに短範囲規則状態のみが急速に発達するためと考えられる。このような残留抵抗の挙動は、特にモデル 1 の場合、強磁性半導体として知られる Gd をドーブした EuS の場合と極めて類似しており^{17,18)}、相転移の過程において短範囲規則状態が発達する場合に見られる共通の現象であると思われる。

5. 結 言

種々の温度で熱処理した Cu-18at%Pd 合金の昇温過程における熱量測定及び電気抵抗測定を行い、熱量測定の結果から計算によって得られる昇温電気抵抗曲線と測定された結果との比較・検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

(1) Cu-18at%Pd 合金の規則-不規則転移に伴う電気抵抗の変化は、前報の Cu-15at%Pd 合金の場合と類似しているが、 T_c 直下での電気抵抗の増加は Cu-15at%Pd 合金の場合よりかなり小さい。

(2) 各試料の 323 K 付近での昇温による電気抵抗の変化は、ほぼ直線的であり、この直線の傾きから求めた電気抵抗の温度変化率は、ほぼ規則度パラメーター S の 2 乗に比例する。

(3) 残留抵抗は規則度パラメーター S が 1 に近い低温付近では $S^{2.6}$ に比例して増大するが、温度が T_c に近くなるにつれ短範囲規則状態の存在に影響され、さらに増加が著しくなる。

(4) 熱測定の結果を基に計算によって求めた電気抵抗の変化は、短範囲規則状態による影響を考慮した場合のみ、 T_c 直下での電気抵抗の増加を再現することができる。

(5) 残留抵抗が $S^{2.6}$ に比例するとして求めた、各温度での短範囲規則状態に原因する電気抵抗の増分は、強磁性半導体などで知られている短範囲規則状態による残留抵抗の温度変化とよく一致する。

(6) 本合金では短範囲規則状態の影響が強く現れてくるが、昇温電気抵抗曲線における T_c 直下での電気抵抗の増加は、規則化による残留抵抗の減少より電気抵抗の温度変化率の増加の影響の方が大きくなるためと考えられる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご便宜を図ってくださ

た一般科の持田 隆教授ならびに工業化学工学科の宇梶 剛教授に感謝するとともに、この研究に協力を惜しまなかった工業化学工学科の関口 徹君ならびに橋本 学君に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) E. Torfs, L. Stals, J. Van Landuyt, P. Delavignette and S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.*, **A22**, 45 (1974).
- 2) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正治, 日本金属学会誌, **43**, 93 (1979).
- 3) 三井和博, 神奈川工科大学研究報告 B, **15**, 289 (1990).
- 4) 三井和博, 万代敏夫, 高橋正雄, 神奈川工科大学研究報告 B, **16** 401 (1991).
- 5) M. Hirabayashi and Y. Muto, *Acta Metall.*, **9**, 497 (1961).
- 6) B.M. Koreavaar, *Physica*, **25**, 1021 (1959).
- 7) F. Burns and S.L. Quimby, *Phys. Rev.* **97**, 1567 (1955).
- 8) 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. 80 (1967).
- 9) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. A*, **54**, 501 (1986).
- 10) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. B*, **62**, 395 (1990).
- 11) 武澤 隆, 横山 亨, 日本金属学会誌, **39**, 550 (1975).
- 12) 三井和博, 鈴木朝夫, 日本金属学会会報, **28**, 393 (1989).
- 13) 山下次郎「合金構造の問題」, 日本金属学会, pp. 45-49 (1970).
- 14) 平林 真, 岩崎 博, 「規則格子と規則-不規則変態」, 日本金属学会, pp. 43-50 (1967).
- 15) 三井和博, 博士論文 (東京工業大学), pp. 35-37 (1986).
- 16) S. von Molnar and M.W. Shafer, *Jor. App. Phys.*, **41**, 1093 (1970).
- 17) S. von Molnar and T. Kasuya, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 1757 (1968).
- 18) 高橋正雄, 三井和博, 梅原雅捷, 神奈川工科大学研究報告 B, **16**, 361 (1991).