

Cu-Pt 系合金の規則格子形成に対する 添加元素の影響

三井 和博・高橋 正雄・武澤 隆*

Effect of Additional Elements on Formation of
Superlattices in Cu-Pt System

Kazuhiro MITSUI, Masao TAKAHASHI
and Takashi TAKEZAWA

Abstract

The change in phase fields of Cu-Pt system, in which three kinds of superlattices are formed, with addition of third elements is investigated through X-ray diffraction and electrical resistivity measurements. By the X-ray measurement of Cu-Pt alloys, it is confirmed that three different types of superlattices, Cu_3Pt , CuPt and CuPt_3 , and the Ll_2 -s type long-period superlattice are formed at room temperature depending on Pt concentration. The electrical resistivity measurement reveals that order-disorder transition temperatures in alloys with compositions below 20at% Pt (included in Ll_2 phase field) and from 45at%Pt to 60at%Pt (included in Ll_1 phase field) are higher by 50~100K and 10~30K than that shown in Hansen's phase diagram. The addition of In leads to shift the phase field of the Cu_3Pt toward the Pt-rich side and higher temperature regime on the phase diagram, and to shift the phase field of the CuPt toward the Pt-rich side and lower temperature regime. On the contrary, the addition of Pd leads to shift both phase fields toward the Cu-rich side and lower temperature regime. Especially, the shift toward the Pt-rich side by In addition is considerably larger than that expected from the substitutional behaviour of the additional element. However, if the electron-atom ratio (e/a) instead of Pt concentration is taken as horizontal axis on the phase diagram, the value of e/a of alloys having compositions in which each superlattice is formed becomes almost constant irrespective of the kind and the content of additional element. Also, an interpretation for the fact is attempted from the viewpoint of the decreasing of conduction electron energy by the Brillouin Zone effect.

1. 緒 言

合金系の規則格子形成についての理論的な取り扱い
は、大きく分けて二つの立場に分けられる。一つは、合
金を2種あるいはそれ以上の種類の原子の集合体とみ
なす原子論的な立場であり、他の一つは伝導電子系の
エネルギーを考慮に入れた電子論的な立場である。原
子論的な取り扱いは、状態図シミュレーションなどで
広く用いられているが^{1~4)}、この方法では原子間力や結

晶の結合機構が何に起因しているかを特定できない。
これに対し、電子論的な取り扱いでは、実用可能な計
算状態図を作成できるまでには至っていないが^{5,6)}、そ
れぞれの規則格子を形成する駆動力が何に起因するかを
ある程度予測できる^{5,6)}。特に長周期規則格子の形成に
関しては、この電子論的な立場からの取り扱いが重要
で、里らはCuAu II型の長周期規則格子の形成が、
Brillouin Zone (B.Z.) 効果による伝導電子系のエネ
ルギー低下に起因していることを明らかにした^{7,8)}。

B.Z. 効果とは、金属や合金中の電子を自由電子近似
した場合、Fermi 球が Brillouin 帯で変形し、伝導帯の
電子密度分布が変化することによって、伝導電子系全

1995年9月8日受理

* 横浜国立大学 教育学部 教授

体としてのエネルギーが低下するというもので、古くは武藤⁹⁾, Lipson¹⁰⁾, Slater¹¹⁾ らによって議論されている。彼らによれば、このエネルギー低下は、Fermi 球と Brillouin 帯とが接近するような位置関係にあるほど大きくなる。規則格子を形成する合金の場合、規則格子の形成によって生じる規則 Brillouin 帯と Fermi 球とが、ちょうどこのような関係になるものが少ない。このため、いくつかの規則格子については、その成因が B.Z. 効果であると推定されている¹²⁾。しかし、これを実験的に示した例は少ない。

ところで、Cu-Pt 系合金については古くから多くの研究報告があり、組成に応じて $L1_2$ 型の Cu_3Pt , $L1_1$ 型の $CuPt$ および $CuPt_3$ の 3 種類の規則格子を形成することが知られている¹³⁾。中でも、 $CuPt$ 規則格子は 2 元素の合金としては唯一 $L1_1$ 型の規則格子を形成することから、多種にわたる報告がある。特に Nicholas¹²⁾ による、この規則格子の成因に関する報告は大変興味深いものがある。彼は、Corke ら¹⁴⁾ による報告に基づいて、 $CuPt$ 規則格子の形成が歪みエネルギーの緩和に起因するのは不合理であるとし、その成因が B.Z. 効果による伝導電子系のエネルギー低下によるとした。Nicholas はこの合金系の $CuPt$ 以外の規則格子に関しては言及していないが、 Cu_3Pt 規則格子が化学量論組成から大きくはずれた組成域で形成することや、この Cu_3Pt 規則格子と接する組成域で長周期規則格子を形成することから、この合金系のその他の規則格子の形成に関しても B.Z. 効果が関与している可能性がある。

そこで本研究では、Cu-Pt 系合金の規則格子形成域に着目し、合金の Fermi 半径を変化させる目的で、価電子数の異なる元素を添加した合金の、結晶構造および規則-不規則転移温度 (T_c) を測定することによって、その規則格子形成領域がどのように変化するかを明らかにした。また、得られた結果が伝導電子系のエネルギーが関与していることを示唆するものであるか否かについても検討した。さらに添加元素の影響を調べるに当たって、Cu-Pt 系合金における各組成の結晶構造ならびに T_c を測定し、第 3 元素を添加していない場合の規則格子形成領域の確認も行った。

2. 実験方法

合金の原料には純度 99.99% の Cu および Pt を用い、さらに添加元素に純度 99.99%~99.999% の Pd,

Au, Ag, Mn, Sn, In, Ga, Al を用いた。これらの原料を全体で、5 g 程度になるよう所定の原子比に秤量し、高周波電気炉により高純度アルゴンガス雰囲気中、アルミナるつぼを用いて溶解した。溶解凝固した合金を石英管内に真空封入し、1,223K で 22 ks 保持することによって均質化熱処理を行った。

電気抵抗測定用試料は、この合金インゴットの一片を室温で、0.4~0.6 mm までロール圧延した後、長さ 10~20 mm, 幅 2~3 mm, 厚さ 0.4~0.6 mm の板状に成形したもので、X 線回折用試料はインゴットの一片を油目ヤスリを用い、200 mesh 以上の粉体にしたものである。これらの試料は、いずれも石英管内に真空封入し所定の規則化熱処理 ($0.003\sim0.007\text{ Ks}^{-1}$ の除冷) をほどこした後、測定に用いた。

電気抵抗の測定は、試料の両端に 0.2~0.4 A の電流を流し、直流四端子法を用い、通常 0.01 Ks^{-1} の昇・降温速度で、また昇温測定でのヒステリシスが大きい場合は、 0.003 Ks^{-1} の昇・降温速度で行った。さらに、測定はいずれも試料の酸化を少なくするため、 $5\times10^{-3}\text{ Pa}$ 程度の真空中で行った。

結晶構造、格子定数および規則度の測定は、理学電機製 X 線ディフラクトメータ RAD-1A を用い、Ni フィルターにより単色化した $CuK\alpha$ 線を X 線源として行った。回折線のプロファイルは、連続スキャンにより、 $1/240\text{ deg s}^{-1}$ の速度で測定した。各試料の格子定数は、 $(h^2+k^2+l^2)=8\sim20$ までの条件を満たす回折ピークに対して、ピーク重心の位置から計算した格子定数の値を、 $\cos^2\theta=0$ に外挿して求めた。また、規則度を求めるための回折線強度の測定は、測定値のばらつきを避けるために 4~6 回繰り返して行った。

3. 実験結果

3.1 各合金組成における結晶構造および格子定数

緒言で述べたように本合金系では組成によって、 Cu_3Pt , $CuPt$, $CuPt_3$ の 3 種類の規則格子を形成するが、確認のため、十分規則化させた粉体試料の X 線回折を行い室温での結晶構造および格子定数を調べた。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 に示したように、5~22.5at%Pt までの組成では Johansson ら¹³⁾ の報告と同様、 $L1_2$ 型の Cu_3Pt 規則格子を形成するが、25 および 27.5at%Pt の組成では、 $L1_2-s$ 型の長周期規則格子形成することがわかっ

Table 1. Crystal structure and lattice constant determined by X-ray measurement at room temperature and electron-atom ratio (e/a) in Cu-Pt alloys.

Composition (at%Pt)	Electron-atom ratio (e/a)	Crystal structure	Lattice constant (nm)
5.0	0.95	L1 ₂ + A1
7.5	0.925	L1 ₂ + A1	0.3642 _(A1)
10.0	0.90	L1 ₂	0.3652
12.5	0.875	L1 ₂	0.3658
15.0	0.85	L1 ₂	0.3665
17.5	0.825	L1 ₂
20.0	0.80	L1 ₂	0.3681
22.5	0.775	L1 ₂
25.0	0.75	L1 _{2-s}	0.3695
27.5	0.725	L1 _{2-s}
30.0	0.70	L1 ₁ + A1	0.3717 _(A1)
32.5	0.675	L1 ₁ + A1
35.0	0.65	L1 ₁ + A1	0.3744 _(A1)
40.0	0.60	L1 ₁	0.7515
45.0	0.55	L1 ₁	0.7544
50.0	0.50	L1 ₁	0.7575
55.0	0.45	L1 ₁	0.7601
60.0	0.40	L1 ₁	0.7629
65.0	0.35	L1 ₁ + CuPt ₃	0.7662 _(L1)
67.5	0.325	L1 ₁ + CuPt ₃
70.0	0.30	L1 ₁ + CuPt ₃	0.7688 _(L1)
72.5	0.275	L1 ₁ + CuPt ₃
75.0	0.25	CuPt ₃
80.0	0.20	CuPt ₃

た。これは、小川¹⁵⁾によって報告されている結果と一致する。また、30～65at%Ptまでの組成ではL1₁型のCuPt規則格子が、72.5～80at%Ptまでの組成ではCuPt₃規則格子が形成し、さらに65～72.5at%Ptまでの組成ではこの両者の規則格子が共存することが確認された。なお、30～35at%Ptまでの組成では(222)基本格子線の分離から、A1の不規則格子とCuPt規則格子との共存状態になっていると考えられる。

しかしながら、これらの領域はSchubert¹⁶⁾やAs-sayag¹⁷⁾らの報告とは若干異なっている部分もあり、それぞれの領域の境界についてはまだ2～3at%程度の誤差はあると思われる。また、CuPt₃規則格子についての今回の測定では、正方晶の場合に生じる基本格子線の分離が見られないことや、各規則格子線間の積分強度比から推定すると、この規則格子の結晶構造はSchneiderら¹⁸⁾より、Tang¹⁹⁾によるモデルの方が妥

当であると考えられる。

3.2 種々のCu-Pt合金における電気抵抗率曲線と規則-不規則転移温度

Fig. 1は、組成が7.5～27.5at%Ptまでの合金について得られた、昇温および降温電気抵抗率曲線を示したもので、測定はCu-7.5, 27.5at%Pt合金を除き、いずれも0.01 Ks⁻¹の昇・降温速度で行われたものである。図中の矢印は、昇温曲線から求めた規則-不規則転移温度(T_c)である。また、 T_c 以下の温度での電気抵抗率の減少は、すでに示した結晶構造解析の結果から、22.5at%Ptまでの組成ではL1₂型のCu₃Pt規則格子、25および27.5at%Ptの組成ではL1_{2-s}型の長周期規則格子の形成によるものと考えられる。

不規則状態での電気抵抗率の値は、Pt高濃度の合金ほど高くなるが、低温の規則化した状態では、合金の

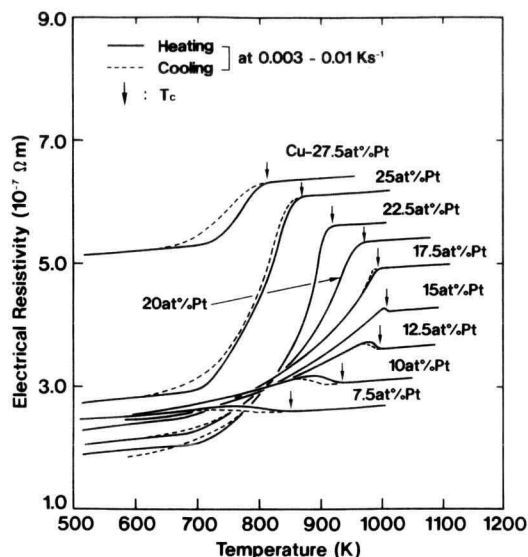


Fig. 1. Electrical resistivity curves, obtained by continuous heating and cooling at $0.003 \sim 0.01 \text{ Ks}^{-1}$, of ordered Cu-7.5~27.5at%Pt alloys. Arrows indicate order-disorder transition temperatures.

組成が 22.5at%Pt で最も低くなっており、規則化による電気抵抗率の変化は、化学量論組成の合金ではなく Cu-22.5at%Pt 合金で最大となることがわかる。これは後に示すが、この規則格子の形成域が化学量論組成から、Cu 高濃度側へ大きくシフトしているためと考えられる。またこの図では、 T_c の低い合金で電気抵抗率の変化にヒステリシスが現れてくるが、大きな食い違いはなくいずれの測定の場合も 15at%Pt の組成で、 T_c が最も高い温度になることがわかる。ところでこの図の重要な特徴は、17.5at%Pt 組成以上の合金では、 T_c 以下の温度で電気抵抗率が温度の低下とともに単調に減少するのに対し、15at%Pt 組成以下の合金では、いったん増加してから減少に転じるため、電気抵抗率曲線上に小さなピークを形成することである。これと同様な電気抵抗率の変化が、 Cu_3Pd 合金で報告されており²⁰⁾、この場合は電気抵抗の温度変化率が不規則状態よりも規則状態の方が大きくなるためと考えられている。本合金の場合も T_c 以下の温度では、 Cu_3Pt 合金と同様に Ll_1 型の規則構造をとることから、このような電気抵抗率の異常な増加も同じ理由によるものと推定される。しかし、この合金の電気抵抗を最初に測定した Schneider ら¹⁸⁾ の報告には、このような挙動は

認められておらず、また彼らの測定では、20at%Pt 組成以下の合金の T_c がおよそ 50~100K 程度低く見積もられている。

そこで、このような温度の低下に伴って生じる電気抵抗率の増加が、規則化の進行によるものか否かを明らかにするため、電気抵抗率の増加がより顕著に現れる Cu-10at%Pt 合金について、電気抵抗率の変化と長範囲規則度の変化との対応を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。図の (a) は、この合金の昇温および降温電気抵抗率曲線を、図の (b) は高温 X 線回折により (110) 規則格子線の強度から求めた長範囲規則度パラメータの温度変化を示したものである。ただしこのパラメータは、試料の各温度での積分強度 (I) と十分規則化した試料の積分強度 (I_R) から式、 $\sqrt{I/I_R}$ によって求めたものである。この図から明らかなように、昇温測定および降温測定のいずれの場合でも、長範囲規則度が急激に発達する温度で電気抵抗率の増加が認められ、温度が低下し規則度がさらに増大すると電気抵抗率は減少に転じていることがわかる。このことは、電気抵抗率の異常な増加が長範囲規則度の発達に伴って生じていることを示すもので、 Cu_3Pd 合金で報告されている挙動と本質的には同じである²⁰⁾。したがって、すでに述べたようにこの合金の場合も電気抵抗率の異常な増加は、 Cu_3Pd 合金と同様に、規則状態と不規則状態とで、

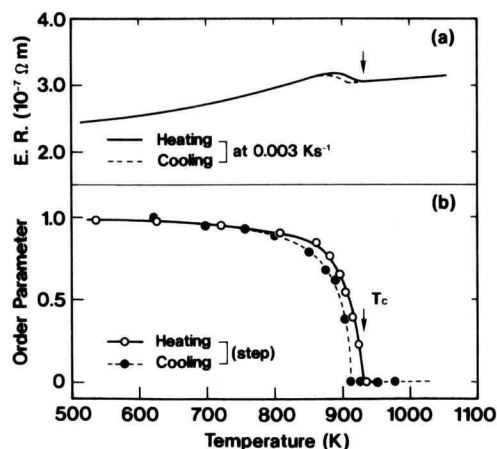


Fig. 2. Change in electrical resistivity (E.R.) and order parameter upon heating and cooling in Cu-10at%Pt alloy. Arrows indicate order-disorder transition temperatures determined by electrical resistivity measurement.

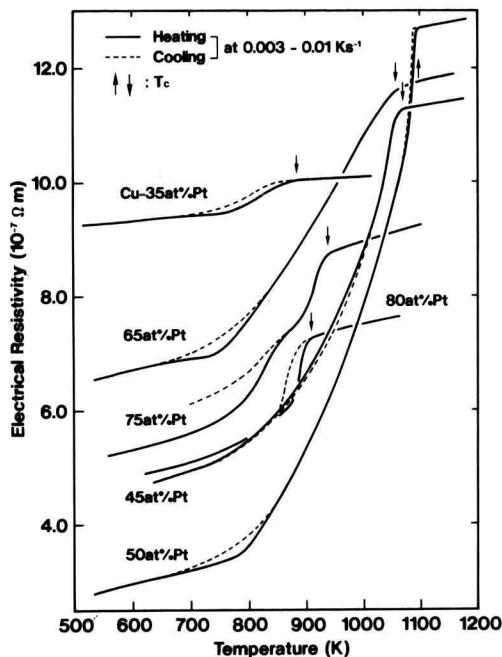


Fig. 3. Electrical resistivity curves, obtained by continuous heating and cooling at $0.003 \sim 0.01 \text{ Ks}^{-1}$, of ordered Cu-35~80at%Pt alloys. Arrows indicate order-disorder transition temperatures.

電気抵抗の温度変化率に違いがあるためと考えられる。

Fig. 3 は、Cu-35~80at%Pt 合金について得られた、昇温および降温電気抵抗率曲線の一例で、実線、点線および矢印の意味するところは Fig. 2 と同じである。また昇温・降温速度は、Cu-35 および 80at%Pt 合金を除き、 0.01 Ks^{-1} である。この図の T_c 以下で生ずる電気抵抗率の減少は、すでに示した結晶構造解析の結果から、35at%Pt までは $L1_1$ 型の CuPt 規則格子、80at%Pt では CuPt_3 規則格子の形成によるものと考えられる。

Cu_3Pt 規則格子を形成する Cu-35~65at%Pt 合金では、電気抵抗率の変化がちょうど化学量論組成の Cu-50at%Pt 合金で最大となり、同時にこの組成で T_c も最大となることがわかる。また規則化に伴う電気抵抗率の減少は、Cu-35at%Pt 合金で著しく少なくなるが、これより Pt 低濃度側の合金では、この減少はさらに少なくなる傾向が見られた。これは、この組成域で

規則格子と不規則格子が共存状態にあるためと考えられる。

この図の Cu-65at%Pt 合金では、規則化による電気抵抗率の減少がやや緩慢に、また Cu-75at%Pt 合金では、2 段階になっているのがわかる。このような 2 段階での電気抵抗率の減少については、70at%Pt の組成から僅かに認められた。Chan ら²¹⁾ の報告によると、この組成の高温域では規則相 (CuPt) と不規則相の 2 相共存状態となっており、このことを考慮すると、高温側の電気抵抗率の減少が CuPt 規則格子の形成によるもので、低温側の減少が CuPt_3 規則格子の形成によるものと考えられる。また、Cu-80at%Pt 合金では、2 段階での電気抵抗率の減少は認められないことから、 T_c 以下では CuPt_3 規則格子のみが形成されるものと考えられる。

3.3 Cu-Pt 系 2 元合金の状態図

前節で述べた結晶構造と電気抵抗率測定の結果を、2 元系状態図にまとめたものを Fig. 4 に示す。図中の Δ は昇温電気抵抗率曲線から、 ∇ は降温電気抵抗率曲線から求めた T_c である。また、細線は Hansen の状態図²²⁾ からの引用である。全体として、Cu-20at%Pt 合金

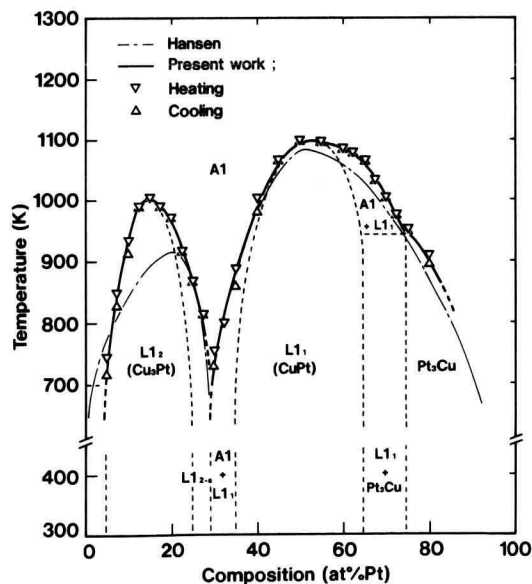


Fig. 4. Cu-Pt binary phase diagram improved in the present investigation which is performed through electrical resistivity and X-ray measurements.

より Pt 高濃度側では, Hansen の状態図と大きく異なることはなく, おおむね一致している。しかし, 20at% Pt 以下の組成では図中の細線と実線は大きく異なり, 組成によっては 100K 以上の違いが生じている。これは, Hansen の状態図の基になっている Schneider ら¹⁸⁾ の報告に原因するもので, すでに述べたような, 電気抵抗率が規則化に伴って一旦増加する挙動を見逃しているためである。その後, Rudnitskii²³⁾, Bidwell ら²⁴⁾ および Collings ら²⁵⁾ によって報告されている T_c は, 今回の結果と非常によく一致している。

また, CuPt 規則格子を形成する 40~70at%Pt までの組成では, 再び実線と細線の間に違いが生じ, 本測定の方が最大で 30K 程度高くなっている。これは, 測定精度や T_c の決め方による相違と考えられ, Cu-50at%Pt 合金の T_c に関しては Kurnakow ら²⁶⁾ が 1,081K, Schnaeider ら¹⁸⁾ が 1085K, Geiken²⁷⁾ が 1,100K および久恒²⁸⁾ が 1,095K であるとする報告がなされている。特にこの中では, 久恒²⁸⁾ による報告が最も新しく, 本実験において得られた 1,096~1,099K とよく一致している。

細線で示した Hansen の状態図では, 70~80at%Pt までの組成にかけてなめらかに T_c が低下しているが, 本実験では実線で示すように 70at%Pt 組成のところで, 一旦屈曲しているように思われる。室温付近で 65at%Pt までが CuPt 規則格子の単相, 65~75at%Pt までが CuPt 規則格子と CuPt₃ 規則格子の 2 相共存, そして 80at%Pt が CuPt₃ 規則格子の単相となることから考えると, 形成する規則格子の種類が異なるところで, T_c の変化に屈曲があるのは妥当であろう。

3.4 In および Pd の添加による電気抵抗率曲線の変化

電気抵抗率がそれぞれの規則格子の形成によって, 特有の曲線を描いて減少することはすでに述べたが, ある組成の合金に第 3 元素を添加すると, あたかも別の組成の合金の電気抵抗率曲線のような振る舞いをする。特にこのような挙動は, Cu-7.5~35at%Pt 合金で明瞭に現れてくる。

Fig. 5 は, 一例として Cu-10~30at%Pt に 1at%In を添加した合金の電気抵抗率曲線を示したもので, 実線が昇温測定, 点線が降温測定によるものである。矢印は, 各合金の T_c である。またこれらの合金は, X 線回折の結果, いずれも T_c 以下の温度で Cu₃Pt 規則格子を形成することが確かめられた。従って, Cu-10at%

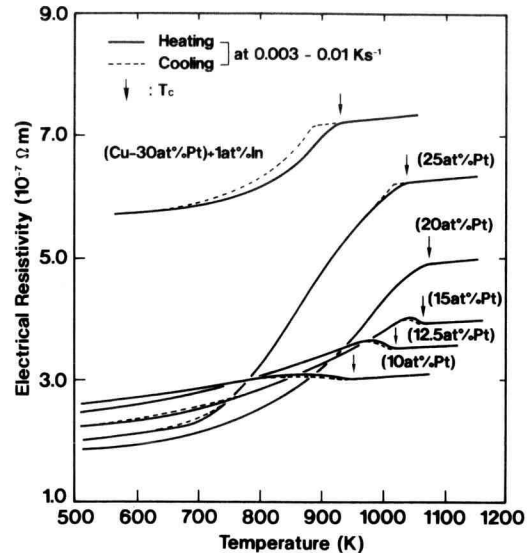


Fig. 5. Electrical resistivity curves, obtained by continuous heating and cooling at 0.003 ~ 0.01 Ks⁻¹, of ordered (Cu-10~30at%Pt) + 1at%In alloys. Arrows indicate order-disorder transition temperatures.

Pt 合金は In の添加によって, 形成する規則格子が CuPt 規則格子から Cu₃Pt 規則格子に変化したことになる。ところでこの図には二つの重要な特徴が認められる。一つは, (Cu-30at%Pt) + 1at%In 合金の規則化による電気抵抗率の減少が無添加の Cu-27.5at%Pt 合金のそれと同程度になっていることである。もう一つの特徴は, (Cu-10~15at%Pt) + 1at%In 合金では, 電気抵抗率の T_c 直下での増加が無添加合金の場合より大きくなり, 電気抵抗率の変化があたかも (Cu-15at%Pt) + 1at%In 合金は Cu-12.5at%Pt 合金に, (Cu-10at%Pt) + 1at%In 合金は Cu-7.5at%Pt 合金に対応するように生じることである。このことは, In を 1 at% 添加することにより, 電気抵抗率の変化がちょうど 2~3at% だけ Cu 高濃度側の合金であるかのように振る舞うことを示す。

Fig. 6 は, Cu-7.5~25at%Pt 合金に 3at% の Pd を添加したときの電気抵抗率曲線を示したもので, 図中の実線および点線の意味は Fig. 5 と同じである。いずれの合金も In 添加の場合と同様に T_c 以下の温度で Cu₃Pt 規則格子を形成する。しかしながら, (Cu-30at%Pt) + 3at%Pd 合金では Cu₃Pt 規則格子は形成されなかった。ここでは, In 添加の場合とは逆に (Cu-

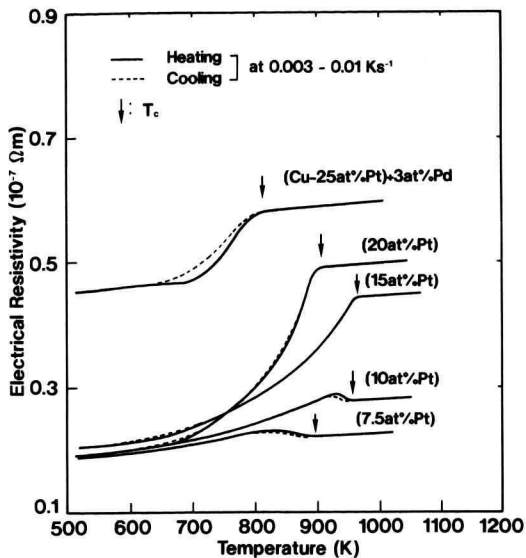


Fig. 6. Electrical resistivity curves, obtained by continuous heating and cooling at $0.003 \sim 0.01 \text{ Ks}^{-1}$, of ordered (Cu-7.5~25at% Pt) + 3at% Pd alloys. Arrows indicate order-disorder transition temperatures.

25at%Pt) + 3at%Pd 合金の規則化による電気抵抗率の減少が、無添加の合金に比べかなり少なくなっていることがわかる。また、(Cu-15at%Pt) + 3at%Pd 合金では、 T_c 直下での電気抵抗率の増加は認められず、(Cu-10at%Pt) + 3at%Pd 合金でも、この増加は、In 添加の場合とは逆に小さくなっていることがわかる。このような電気抵抗率曲線の変化は、Pd を添加した場合は In を添加した場合とは逆に、電気抵抗率の挙動が Cu 低濃度側の合金に対応するような振る舞いをすることを示している。このような第3元素の添加による影響は、すでに述べたように、結晶構造の変化も伴っていることから推定すると、Cu-Pt 系合金の各規則格子相の安定性に関係したものと考えられる。

3.5 In および Pd の添加による規則格子形成領域の変化

各組成における T_c は、それぞれの規則格子相の不規則相に対する相対的な安定性に依存しており、 Cu_3Pt および CuPt 規則格子のみに注目するならば、各規則格子はそれぞれ 15at%Pt と 50at%Pt の組成で最も安定になる。従って、第3元素の添加が規則格子相の安定性に影響を与えるならば、 T_c の組成依存性も含

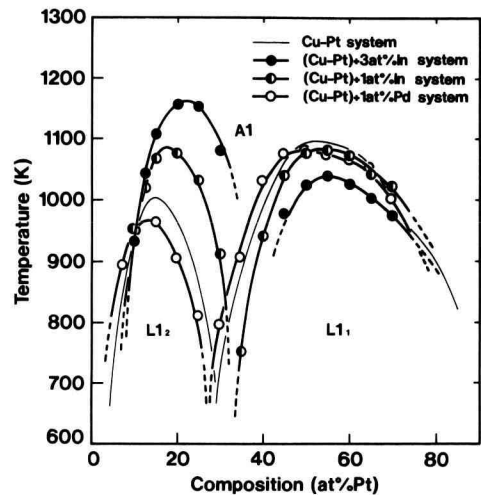


Fig. 7. Effect of addition of In and Pd on the composition dependence of T_c for $L1_2$ type and $L1_1$ type superlattice phases in Cu-Pt alloys.

め、規則格子の形成領域全体が変化すると予想される。

Fig. 7 は、このことを調べるために、Cu-10~70at% Pt 合金に In および Pd を添加した場合の規則格子形成領域の変化を示したもので、—●—が (Cu-Pt) + 3at%In 系合金、—○—が (Cu-Pt) + 1at%In 系合金、—○—が (Cu-Pt) + 3at%Pd 系合金における T_c の組成依存性を示している。また図中の細線は、第三元素を添加していない Cu-Pt 系合金における T_c の組成依存性である。この図から、In を添加した合金では添加量を増すにつれ、 Cu_3Pt 規則格子の形成領域は右上(すなわち、高温、Pt 高濃度側)へ、CuPt 規則格子の形成領域は右下(すなわち、低温、Pt 高濃度側)へシフトしていることがわかる。このことは、In の添加が各規則格子の安定となる組成域を変化させるばかりでなく、不規則相に対する相対的な安定性そのものにも影響を与えることを示している。この場合は、 Cu_3Pt 規則格子の安定性は増大させるが、CuPt 規則格子の安定性は逆に減少させる効果のあることがわかる。また、規則格子形成領域の Pt 高濃度側へのシフトは、いずれの規則格子に関しても、In を添加した合金の相安定性が、無添加合金の Pt 低濃度側の状態に対応してくることを示しており、すでに述べた電気抵抗率曲線の In 添加による変化と一致する。

これに対し、Pd を添加した合金では、いずれの規則

格子の形成領域も左下(すなわち、低温度、Pt 低濃度側)へシフトしており、特に各規則格子が安定となる組成域の変化は、In 添加の場合と逆の挙動を示すことがわかる。このような傾向は Pd の添加による電気抵抗率曲線の変化とも一致している。またこの場合は、いずれの規則格子に対しても不規則相に対する相対的な安定性は減少することがわかる。ところで、通常の規則合金では、化学量論組成で規則格子の安定性が最大になることから、このように不規則相に対する相対的な安定性が、添加元素によって異なってくるのは、規則格子の形成領域が第 3 元素の添加によって、化学量論組成に接近するようになるか、あるいは遠ざかるようになるためと考えられる。すなわち、この図からもわかるように Cu_3Pt 規則格子を形成する領域は、元来化学量論組成から Pt 低濃度側へずれているため、In の添加によってかえって化学量論組成に近くなり、安定性が増大するのに対し、Pd を添加した場合、逆に離れるようになり安定性が減少する。これに対し、 CuPt 規則格子を形成する領域は、ほぼ化学量論組成のところにあるため、いずれの元素を添加した場合でも、化学量論組成からは離れるようになり安定性は減少することになると考えられる。

4. 考 察

4.1 添加元素の置換挙動

規則格子の安定となる組成域が、第 3 元素の添加によって見かけ上変化する場合、添加した元素の置換挙動がその原因となっていることが少なくない。これは、添加した元素が合金組成のどちらの元素として振る舞うかで、Cu あるいは Pt の量を変化させたことにつながるからである。そこで、規則格子形成領域の変化が生じる原因を明らかにするためには、まず今回用いた添加元素の置換挙動を推定する必要がある。

金属間化合物や規則合金に対する添加元素の置換挙動については、落合ら²⁹⁾によって 1 つの評価方法が報告されており、それによると置換挙動は、各元素間の最隣接相互作用パラメータ V_{XY} の大小によって決まり、以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} V_{AC}/V_{AB} < \text{or} > V_{BC}/V_{AB} + P &>: \text{B 置換} \\ &<: \text{A 置換} \end{aligned}$$

ここに、 P は非対称指数で、 $P = 2 - (3/2)(H_{AA} - H_{BB})/V_{AB}$ である。しかし、規則格子の形成する領域

が化学量論組成からずれている場合、この式では必ずしも十分とはいえない。また最近では、空孔型欠陥が生じる場合も含め、かなり広い組成範囲にわたり適用できる置換挙動の予方法が報告されている³⁰⁾。これによると添加元素の置換位置は、種々の原子配置における全結合エネルギーを比較することで推定できる。そこで本研究では、 Cu_3Pt 規則格子を形成する場合について、この方法を用い下記の式により In および Pd の置換サイトを求めた。

この規則格子の場合は、Cu の濃度が化学量論組成より多い場合に相当するので、それぞれの場合に対して

(1) 添加元素 Z が Cu サイトに置換され、不足する Cu サイトに空孔が導入される場合の全結合エネルギー $H1$ は、

$$H1 = (24x - 72)H_{\text{CuCu}} + (24x - 456)H_{\text{CuPt}} + 192H_{\text{CuZ}} + 96H_{\text{PtZ}} + 480H_{\text{CuV}}^{(\text{Pt})}$$

(2) 添加元素 Z が Cu サイトに置換されるが、Pt サイトに空孔がより形成される場合の全結合エネルギー $H2$ は、

$$H2 = (24x - 168)H_{\text{CuCu}} + (24x - 456)H_{\text{CuPt}} + 192H_{\text{CuZ}} + 96H_{\text{PtZ}}$$

(3) 添加元素 Z が Pt サイトに置換、Pt 原子は Pt サイトに固執し、さらに不足する Pt サイトに空孔が導入される場合の全結合エネルギー $H3$ は、

$$H3 = (24x - 72)H_{\text{CuCu}} + (24x - 360)H_{\text{CuPt}} + 288H_{\text{CuZ}}$$

(4) 添加元素 Z が Pt サイトに置換、Pt, Cu 両原子は各自のサイトに固執し、さらに不足する Pt サイトに空孔が導入される場合の全結合エネルギー $H4$ は、

$$H4 = (24x - 24)H_{\text{CuCu}} + (24x - 366)H_{\text{CuPt}} + 288H_{\text{CuZ}} + 96H_{\text{CuV}}^{(\text{Cu})}$$

の 4 つの式が得られる。ここに、 x は Cu_3Pt 規則格子の場合 25, H_{XY} は各原子間の結合エネルギー、 $H_{XV}^{(X)}$ は X 原子サイトにある空孔と原子間の結合エネルギーである。また、各原子間の結合エネルギーは、実験的にも求めるのは難しいので、Meadema ら^{31,32)}の方法による計算から求めた。その結果を以下に示す。

添加元素が In の場合

$$H1 = 20.6, H2 = -45.9, H3 = -11.7, H4 = 247.4$$

となり、 $H2$ の結合エネルギーが最低となることから、Cu サイト置換であると推定できる。

添加元素が Pd の場合

$$H1=31.3, H2=1.4, H3=-8.2, H4=-2.2$$

となり、 $H3$ の結合エネルギーが最低となることから、Pt サイト置換であると推定できる。このことから予想されることは、In を添加した場合は規則格子を形成する領域が Pt 高濃度側へ、また Pd を添加した場合は、Pt 低濃度側へシフトすることである。このことは、定性的には今回の実験結果と一致する。

4.2 Cu-Pt-In 三元系上における最大 T_c の位置

すでに述べたように、第 3 元素の添加による規則領域のシフトは、添加元素の置換挙動から予想される結果と一致しているように見えるが、In 添加の場合は、その添加量に比べて規則領域のシフト量が多いように思われる。そこで、このことをさらに詳細に検討するため、各規則相で T_c が最高温度となる組成を Cu-Pt-In の 3 元系上プロットした。その結果を Fig. 8 に示す。●が Cu_3Pt 規則格子相で T_c が最大となる組成を、○が CuPt 規則格子相で T_c が最大となる組成を示している。また、() 内の数字は各元素の価電子数をそれぞれ $\text{Cu}=1, \text{Pt}=0, \text{In}=3$ として式、 $[e/a]_{\text{alloy}}=$

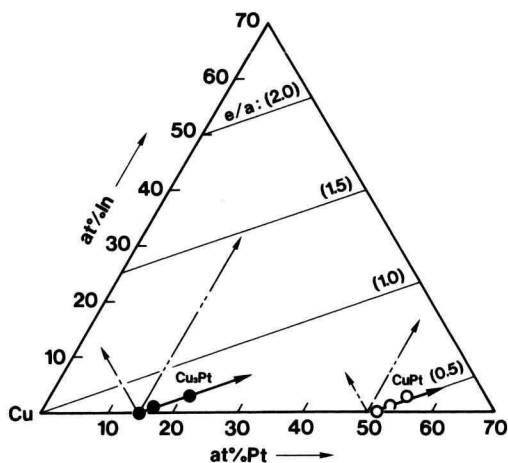


Fig. 8. Showing that traces of maximum T_c for $L1_2$ type and $L1_1$ type superlattice phase with In addition lie parallel to electron-atom ratio contour, the value of which being shown in parenthesis. Dotted and double dotted lines indicate the expected direction of maximum T_c when the substitution of In is for Cu site and Pt site.

$x(1-y)V_{\text{Cu}}+(1-x)(1-y)V_{\text{Pt}}+yV_{\text{add}}$ により計算した場合の合金の電子-原子比 (e/a) である。ここに、 $[e/a]_{\text{alloy}}$ は合金の e/a , V は各元素の価電子数, x は Cu の原子比, y は添加元素の原子比である。

一般に、 T_c が最大となる組成は、添加した元素の置換挙動が Pt サイト置換型である場合は、図中の一点鎖線で示した方向へ、Cu サイト置換型である場合は二点鎖線で示した方向へシフトするため、規則格子相の安定性が添加元素の置換挙動に支配される限り、一点鎖線と二点鎖線で囲まれる組成範囲内からはずれることはない。しかしこの合金の場合は、上述したように In が Cu サイト置換型であるため、最大 T_c は二点鎖線上にあると考えられるにもかかわらず、図から明らかなように、いずれの規則格子を形成する場合も二点鎖線の方向を大きく越えている。そして、その組成は合金の e/a が一定の値 (Cu_3Pt 規則格子の場合はおよそ 0.85, CuPt 規則格子の場合はおよそ 0.5) となる方向へシフトしていることがわかる。このことは、この合金系の規則格子の安定性が、添加元素の置換挙動よりも伝導電子系のエネルギーと関係していることを示唆するものである。

ところで、Pd を添加した合金の場合は Pd が Pt と同族の元素であるために、推定される Pd の価電子数は Pt と同じ 0 となり、 T_c が最大となる組成は、規則格子の安定性が合金の e/a に支配される場合と Pd の置換挙動 (Pt サイト置換型) に支配される場合と同じ方向へシフトすることになる。

4.3 規則格子形成領域の e/a 依存性

既に述べたように、この合金系の規則格子の形成が、その合金の e/a の値に支配されるとするならば、各規則格子を形成する領域は添加元素の種類や添加量によらず、同じ e/a の範囲に限定されるはずである。このことを確かめるため、状態図の横軸を Pt 濃度の代わりに各組成での e/a にとり、温度- e/a 図上で規則格子を形成する領域を示したのが Fig. 9 である。図中の●が $(\text{Cu-Pt})+3\text{at}\%\text{In}$ 系合金、○が $(\text{Cu-Pt})+1\text{at}\%\text{In}$ 系合金、○が $(\text{Cu-Pt})+3\text{at}\%\text{Pd}$ 系合金における各規則格子の形成領域を示している。また細線は無添加の合金に対するものである。各元素の価電子数は Fig. 8 の場合と同じであるが、Pd については 0 とした。

この図から明らかなように、各規則格子を形成する領域は、Fig. 7 に見られるような横軸方向のシフトは

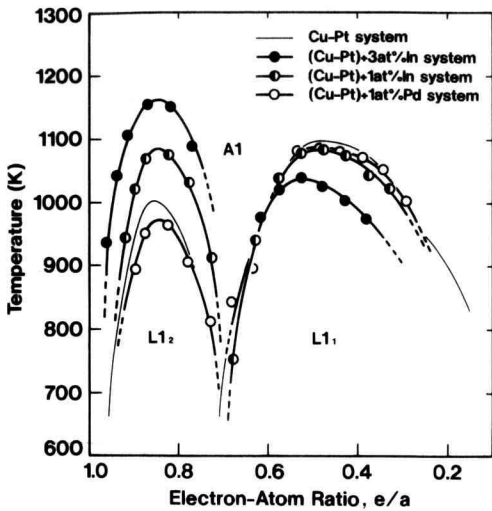


Fig. 9. Electron-atom ratio dependence of T_c for $L1_2$ type and $L1$ type superlattice phases in Cu-Pt binary alloy, and Cu-Pt-In and Cu-Pt-Pd ternary alloys.

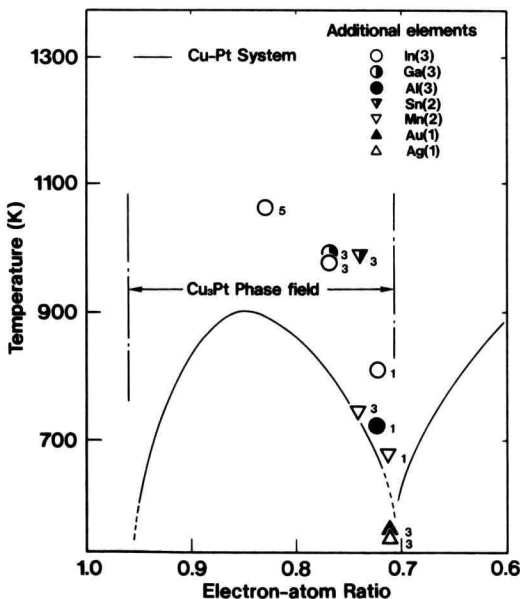


Fig. 10. Showing that the T_c of Cu-30 at%Pt alloy with addition of various element increases with increasing electron-atom ratio. Numbers beside symbols indicate the concentration of additional element in at%. Number of valence electron reported by Sato *et al.* is shown in Parenthesis.

なくなり、添加元素が In であるか Pd であるかによらず、また In の添加量が 1at% であるか 3at% であるかによらず、ほぼ同じ e/a の値をとることがわかる。すなわち、 Cu_3Pt 規則格子を形成する場合の e/a はおよそ 0.95~0.7 程度で、 CuPt 規則格子を形成する場合の e/a はおよそ 0.7~0.3 程度となる。また、規則格子形成領域の縦軸方向へのシフトは、すでに述べたようにその組成域の変化が、化学量論組成に近づく方向へ生じるか否かに依存するものと考えられる。

Fig. 10 は、他の添加元素が与えるおおよその影響を知るために、 Cu_3Pt 規則格子と CuPt 規則格子を形成する境界に付近にあり、僅かに CuPt 規則格子を形成する、 Cu-30at\%Pt 合金に種々の元素を添加した場合の T_c を各合金の e/a に対してプロットしたものである。図中の各合金の T_c を表す記号横の数字は、各元素の添加量 (at%) で、元素の横に記した () の中の数字は各元素の価電子数である。いずれの場合も第 3 元素の添加によって、 Cu_3Pt 規則格子を形成するようになるが、図から明らかなように、元素の添加量より、添加元素の価電子数が大きいほど T_c が高く、 Cu_3Pt 規則格子の安定性が增大する傾向にあることがわかる。このことは、規則格子形成領域の e/a 依存性が In を添加した場合だけに現れるのではなく、他の元素を添加した場合でも同様な挙動が現れることを示唆しており、本合金系での規則格子の安定性が合金の e/a に依存していることを示すものである。

4.4 Cu-Pt 系合金における規則格子の安定性と B.Z. 効果

本合金系における規則格子の安定性が、伝導電子系のエネルギーの増減に強く依存していると考えられることはすでに述べた通りであるが、そのエネルギーの増減が必ずしも B.Z. 効果によって生じるものであるとは限らない。ここでは、B.Z. 効果が伝導電子系のエネルギー低下の主要な原因であると仮定した場合、各規則格子に対する規則 B.Z. と Fermi 球との位置関係から、これまでの結果を十分に説明できるか否かについて検討する。

Fig. 11 は、各規則格子に対する第一 B.Z. と Fermi 球との関係を示したもので、(a) は Al 型不規則格子に対する第一 B.Z. の (001), (101) 断面を、(b), (c) は $L1_2$ 型 Cu_3Pt 規則格子に対する第一 B.Z. の (001) 断面と各組成での Fermi 球とを、(d), (e) は $L1$ 型 CuPt 規則格子に対する第一 B.Z. の (011) 断面と各組成での

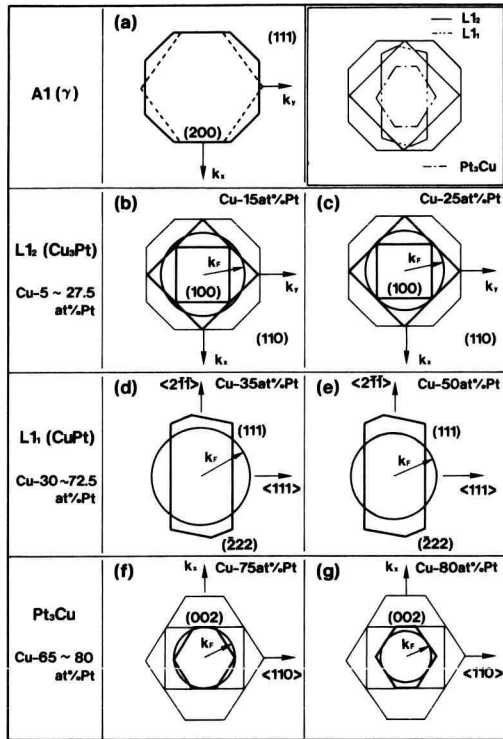


Fig. 11. Relation between first Brillouin Zone boundary and Fermi sphere for various kinds of superlattices in Cu-Pt system.

Fermi 球とを, (f), (g) は CuPt_3 規則格子に対する第一 B.Z. の (101) 断面と各組成での Fermi 球とを示している。

既に述べたように B.Z. 効果は, B.Z. が Fermi 球と内接するか僅かに交差する位置にあるとき, B.Z. でのエネルギー・ギャップのため Fermi 面の変形を伴いながら, B.Z. 外側の高いエネルギー状態にある電子の一部を B.Z. 内側の低エネルギー状態へ移すことによって, その結晶構造を安定するものである。従って, Fig. 11(b) のように Fermi 球が (110) 規則 B.Z. を僅かにのみ出した状態にあるときは, こののみ出した部分にある電子が全て B.Z. 内部に移動し, 伝導電子系のエネルギーを大きく低下させる可能性がある。実際, 里ら⁸⁾による長周期規則構造の研究から $e/a=0.85$ 程度の値で周期の長さが無限大, すなわち $L1_2$ 型の規則構造が安定となることが示されている。また久保ら³³⁾とバンド理論に基づいた計算から e/a が 0.85 以上で $L1_2$ 型の長周期構造より $L1_2$ 型の規則格子が安定となるこ

とを明らかにしている。しかし, Fig. 11(c) の 25at% Pt より Pt の濃度が高くなると, Fermi 球は B.Z. と接触せずその影響は少なくなるので, この規則格子の安定性は低下することになる。

これに対し, Fig. 11(d), (e) ではいずれも Fermi 球は CuPt の規則 B.Z. を大きくはみ出しており, B.Z. の外側に電子が残る場合は B.Z. 近傍のエネルギーレベルが高くなるので, 伝導電子系全体の大きなエネルギー低下は期待できない。したがって, 特に (d) の場合は CuPt 規則格子の安定性は著しくて以下することが予想される。しかしながら, (e) については Nicholas¹²⁾ が指摘するように (111) 規則 B.Z. でのエネルギー・ギャップが非常に大きく, Fermi エネルギーを越えるため, Fermi 面が円柱状となって B.Z. 内部に入り込んでしまう。この場合は, 伝導電子系の著しいエネルギー低下が起こりこの規則構造を安定化することになる。ところで, Fermi 球の半径は合金系の伝導電子密度, すなわち一原子あたりの電子数によって決まるため, 第 3 元素を添加した場合, 添加元素の大きさや置換挙動ではなく価電子数に依存する。このため, B.Z. 効果が規則格子の安定性を決める主要因である場合, どの規則格子が形成されるかは合金の e/a に依存することになる。これは, 明らかにこれまでの実験結果と一致する挙動である。もちろん, 添加する元素の大きさによって, 形成する規則格子の格子定数が変化するため, 各規則格子に対する第一 B.Z. の大きさも変化し, Fermi 球と B.Z. との位置関係も多少変化することになるが, その変化量は多くても 1% 程度なので, その影響はほとんど無視できる。

5. 結 言

Cu-Pt 系合金の規則格子形成領域を X 線回折および電気抵抗測定により調べるとともに, In および Pd を中心に種々の第 3 元素を添加したことによる電気抵抗率曲線および規則格子形成領域の変化を検討することによって, この合金系における規則格子の形成因子を推定した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) Cu_3Pt 規則格子を形成する組成での T_c は, Cu-20at\%Pt 以上の組成では, Hansen の状態図と一致するが, それ以下では大きく異なる。また, CuPt 規則格子を形成する組成での T_c は, 化学量論組成付近で 10~30K ほど高くなるが, それ以外の組成ではほぼ一致する。

(2) Cu-15at%Pt 以下の組成の合金では、電気抵抗は規則化の進行に伴い一旦増加してから減少に転じる。また、このような電気抵抗の増加は、Cu 高濃度になるほど大きくなる傾向がある。

(3) In の添加は、 T_c を高くし Cu_3Pt 規則格子をより安定にするのに対し、Pd の添加は逆に T_c を低下させ不安定にする。CuPt 規則格子に対しては、いずれの元素を添加した場合も T_c は低下し安定性が減少する。

(4) 各規則格子が安定となる組成は電子-原子比と密接に関係し、In および Pd を添加した場合、この組成域は各規則格子が安定となる電子-原子比を維持するように変化する。このため、状態図の横軸を e/a にとると、添加元素の有無、種類、添加量によらず各規則格子が形成する領域は一致するようになる。

(5) これらの挙動は、この合金系の規則格子の安定性が Brillouin Zone 効果による、伝導電子系のエネルギー低下によると考えることで説明できる。

参 考 文 献

- 1) M. Tachiki and K. Teramoto, J. Phys. Solids, **27** (1966), 335.
- 2) T. Mohri, J.M. Sanchez and D. De Fontaine, Acta Met., **33** (1985), 1171.
- 3) R. Kikuchi, Acta Met., **25** (1977), 195.
- 4) R. Kikuchi, J. Chem. Phys., **60** (1974), 1071.
- 5) N.I. Mott, Proc. Phys. Soc., **49** (1973), 258.
- 6) K. Schubert, Z. Natur. **8A** (1953), 30.
- 7) H. Sato and R.S. Toth, Phys. Rev., **124** (1961), 1833.
- 8) H. Sato and R.S. Toth, Phys. Rev., **127** (1962), 469.
- 9) T. Muto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **34** (1938), 377.
- 10) H. Lipson, Prog. Metal Phys., **2** (1950), 47.
- 11) J.C. Slater, Phys. Rev., **84** (1951), 179.
- 12) J.F. Nicholas, Proc. Phys. sol., **A66** (1953), 201.
- 13) C.H. Johansson and T.O. Linde, Ann. Phys., **82** (1927), 459.
- 14) N.T. Corke, S. Amelickz and J. Van Landuyt, Mat. Res. Bull., **4** (1969), 289.
- 15) S. Ogawa, H. Iwasaki and A. Terada, J. Phys. Soc. Japan, **34** (1973), 309.
- 16) K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens and R. Haufler, Z. Metalk., **46** (1955), 629.
- 17) P. Assayag and M. Dode, C.R. Acad. Sci. (Paris), **239** (1954), 762.
- 18) A. Schneider and U. Esch, Z. Electrochem., **50** (1944), 290.
- 19) Y.C. Tang, Acta Cryst., **4** (1951), 377.
- 20) K. Mitsui, M. Takahashi and T. Bandai, Phil. Mag. B, **71** (1995), 55.
- 21) R.S. Irani and R.W. Chan, Nature, **226** (1970), 1045.
- 22) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" (New York, McGraw-Hill), (1958), p. 617.
- 23) A. Rudnitskii, Zh. Neorg. Khim., **1** (1956), 1306.
- 24) L.R. Bidwell, W.J. Schults and R.X. Saxen, Acta Met., **15** (1967), 1143.
- 25) E.W. Collings, R.D. Smith, and J.C. Ho, J. Less-Common Met., **46** (1976), 189.
- 26) N.S. Kurnakow and W.A. Nemilow, Z. anorg. Chem., **210** (1933), 1.
- 27) G.W. Geiken, USAEC Report UCRV-17615, (1965).
- 28) K. Hisatune, M. Ohta and M. Yamane, Scripta Metall., **11** (1977), 563.
- 29) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki, Acta Met., **32** (1984), 289.
- 30) 細田秀樹, 博士論文 (工学: 東京工業大学), (1993), pp. 104-113.
- 31) A.R. Miedema, J. Less-Common Cet., **46** (1976), 67.
- 32) A.R. Miedema, and O.F. de Chatel, "Theory of Alloy Phase Transformation" Ed. by L.H. Bennett (TMS. AIME), (1980), p. 344.
- 33) S. Kubo and K. Adachi, J. Phys. Soc. Japan, **35** (1973), 776.