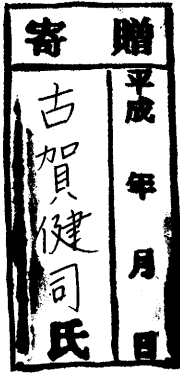


DA
991
1991
④



スピングラスを示す貴金属合金の

局所構造

1991年度

古賀 健司

【目次】

第1章	序論	1
1-1	はじめに	2
1-2	スピングラスについて	3
1-3	スピングラス合金に関する従来の研究	5
1-4	本研究の目的および動機	8
	参考文献	10
第2章	原理	11
2-1	X線散乱強度式	12
2-2	散漫散乱成分の分離法	13
2-3	中性子線散乱強度式	18
2-3-1	中性子核散乱強度式	18
2-3-2	中性子磁気散乱強度式	19
	2-3-2-1 基本式の変形	19
	2-3-2-2 磁気短範囲規則度	20
	参考文献	23
第3章	実験方法	24
3-1	X線の実験方法	25
3-1-1	X線光学系と測定装置	25
3-1-2	X線散漫散乱の測定方法	25
3-2	中性子線の実験方法	27
3-2-1	パルス中性子回折法の原理	27
3-2-2	予備実験およびビームライン改造	27
3-2-3	低温4軸回折計	30
3-2-4	中性子散漫散乱の測定方法	30
	参考文献	37
第4章	実験	38
4-1	単結晶育成と試料整形	39
4-2	X線散漫散乱の実験結果	43
4-2-1	強度分布	43
4-2-2	バックグラウンドの測定	43
4-3	中性子散漫散乱の実験結果	46
4-3-1	散漫散乱の室温測定結果	46
4-3-2	散漫散乱の低温測定結果	46
4-3-3	磁気散漫散乱ピークの温度変化	49
4-4	帯磁率の測定	49
	参考文献	55
第5章	解析	56
5-1	X線散乱強度の解析	57
5-1-1	散乱強度の絶対値化	57
5-1-2	その他の補正	59
5-1-3	解析結果	59

5 - 2	中性子散漫散乱強度の解析	7 1
5 - 2 - 1	中性子波長分布による規格化	7 1
5 - 2 - 2	吸収・温度因子の補正	7 1
5 - 2 - 3	磁気散乱成分の分離	7 2
5 - 2 - 4	核散乱成分の分離と絶対値化	7 2
5 - 2 - 5	磁気散漫散乱強度の絶対値化	7 3
5 - 2 - 6	核散漫散乱の分解能補正	7 3
5 - 2 - 7	サイズ効果について	7 4
5 - 2 - 8	磁気散漫散乱の分解能補正	7 5
5 - 2 - 9	スピン相関関数 (磁気短範囲規則度)	7 6
	参考文献	9 3
第 6 章	計算機シミュレーション	9 4
6 - 1	原 理	9 5
6 - 2	構造モデル	9 5
	参考文献	1 0 3
第 7 章	考 察	1 0 4
7 - 1	M n 原子の局所構造について	1 0 5
7 - 1 - 1	X 線散漫散乱の強度分布について	1 0 5
7 - 1 - 2	フェルミ面反映効果	1 0 5
7 - 1 - 3	A g -20.8at.%M n の M n 原子局所構造	1 0 8
7 - 1 - 4	M n 原子局所構造の組成変化について	1 1 0
7 - 2	M n スピンの局所構造について	1 1 2
7 - 2 - 1	中性子磁気散漫散乱の強度分布について	1 1 2
7 - 2 - 2	R K K Y 相互作用	1 1 3
7 - 2 - 3	常磁性状態の不安定性について	1 1 5
7 - 2 - 4	電子構造との関係	1 1 6
7 - 2 - 5	S D W の可能性	1 1 9
7 - 2 - 6	A g -20.8at.%M n のスピン局所構造	1 2 0
7 - 3	帯磁率と M n 原子局所構造の関係について	1 2 2
7 - 4	スピングラス転移について	1 2 4
7 - 5	温度変化の実験結果について	1 2 5
7 - 6	今後の研究課題	1 2 7
	参考文献	1 3 1
第 8 章	結 論	1 3 3
	謝 辞	1 3 6
	付 録	1 3 8
	- A X 線散乱強度に関する統計平均	1 3 9
	- B 中性子散乱強度の基本式変形	1 4 0
	- C ポリスチレンの 1 分子当りの絶対強度	1 4 3
	- D 解析に使用した諸量	1 4 4
	- E 散漫散乱強度のフーリエ合成	1 4 6
	参考文献	1 5 1

第 1 章 序 論

- 1 - 1 はじめに
- 1 - 2 スピングラスについて
- 1 - 3 スピングラス合金に関する従来の研究
- 1 - 4 本研究の目的および動機

第 1 章 序 論

1-1 はじめに

鉄に代表される強磁性体中のスピンは、高温では熱攪乱のため常にでたらめな方向を向いているが、ある温度 T_c (キュリー温度) 以下で突然整列することはよく知られている。系の状態を支配する自由エネルギー F は、系の内部エネルギー U とエントロピー S 、温度 T を使って次式のように表される。

$$F = U - T S$$

磁性体では、ある温度 T で F を最低にするような状態が、その温度で実現されるべきスピンの配向となる。高温では、右辺の第 2 項が重要になりエントロピーが最大になるようなランダムなスピン配向となるが、低温では右辺の第 1 項が重要となりスピン間相互作用エネルギーが最低になるようなスピン構造が出現する。金属間化合物の局在電子磁性体に限ると、低温で重要な役目を担う交換相互作用には、近距離のスピ間に働く直接 (近接) 相互作用と自由電子を媒介とする間接相互作用 (RKKY 相互作用) の 2 つが存在する。いま、非磁性元素である貴金属 (Cu, Ag, Au) に磁性をもつ 3d 遷移金属 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) を入れた置換型 2 元合金を考える。結晶中の磁気原子間の距離が互いに隔たっているような希薄合金のときには RKKY 相互作用が支配的で、磁気原子が互いに接近するようときには近接相互作用が重要となる。

さて、相互作用を J とし、系のハミルトニアンが以下のように記述されるとする。

$$\mathcal{H} = - 2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j$$

ここで、 S_i は i サイトに存在する磁気原子上のスピン・ベクトルである。 $\langle ij \rangle$ はすべての磁気原子対について取られる。相互作用の大きさや符号はスピンを担う磁気原子間の距離によって決まるので、系のエネルギーは磁気原子の作る原子構造に密接に関係する。fcc や bcc などの結晶格子上のすべてのサイトに磁気原子が配置している状態では、強磁性や反強磁性などのようなスピンの長距離秩序が安定に出現する。また、2 元合金中の磁気原子が規則構造を作っている場合にも、長距離な磁気秩序が出現しやすい。しかし、磁気構造は必ずしも結晶の周期性と一致して現れるとは限らず、ラセン構造や整合・非整合構造などのように、あくまでも系の内部エネルギーを最低にするようなスピン構造が実現される。この事実から、結晶の空間群の総

数よりスピンの磁気空間群の総数の方がはるかに上まわっている。いずれにしても、磁気原子の構造が規則的(周期的)であるとスピン構造もまた規則的になることが多い。磁気原子を含んだ規則合金の構造は古くからX線回折によって調べられており、それらが低温でも磁気構造は中性子回折によって調べられてきた。

さて、もし磁気原子の構造が不規則(非周期的)であったら、系の磁性やスピン構造はどうなるのだろうか。Cannella-Mydosh(1972)¹⁾はAuにFeを不規則に置換させた合金の帯磁率が、低温で非常に鋭いピーク(カスプと呼ばれる)を作ることを見出した。帯磁率は磁場に依存し、磁場が弱いほどカスプは鋭くなるが、磁場が強くと極大付近が丸くなってしまふ。この特異な磁性は、磁気原子の配列が乱れた系ではほとんどすべてについて共通の性質であることが次第にわかっていった。

1-2 スピングラスについて

カスプは低磁場では非常に鋭く、何等かの相転移を経て低温でスピン秩序が実現されているように思える。しかし、このような特異な磁性体を中性子回折で調べると、カスプが出現する温度以下でもスピンの長距離秩序を示すようなピークは見られなかった。1958年ごろにY. Ishikawaはこのような特異な磁性体を“中性子回折にかからない物質”と呼んだ²⁾。また、低温でスピン系は非常に長時間の緩和現象を示すことがわかり、スピン系はあたかもガラスのようにランダムな方向を向いたまま低温で凍結してしまっているのだろうと考えられて、B. R. Colesによって「スピングラス」(spin-glass: SGと以下では略す)と名付けられた。カスプを示す温度をガラス転移との連想から T_g (又は T_f)と呼ぶが、SG転移が熱力学的な相転移なのか、ガラス転移と同様の非平衡状態への転移なのかどうか未だ決着していない。

それでは、SGでは、スピン間相互作用はどのようになっているのであろうか？磁気原子がでたらめに配置していても、直接・間接相互作用は距離の関数としてスピンの間に働く。しかし、規則合金の場合のようにスピンの規則構造を作ることは期待できない(※)。特に、磁気原子が低濃度のときに、スピン間の直接相互作用が働く

※ 例外の1つとして、Au-Cr合金は不規則構造でもCr原子が15at.%以上では低温で反強磁性構造をもつが、低濃度では低温でSGを示す³⁾。

距離以上に磁気原子間が離れすぎている場合は、スピン間にはRKKY相互作用のみしか働かない。RKKY相互作用は、自由電子近似のフェルミ波数を k_F 、2点 ij 間距離を r_{ij} とすると

$$J_{ij} \propto \cos(2k_F r_{ij}) / r_{ij}^3$$

と示され、 $r=1/2k_F$ で周期的に符号を変え $1/r^3$ で減衰するような相互作用である⁴⁾。

さて、貴金属中に磁気原子が希薄かつランダムに置換されている2元合金を考える。磁気原子上のスピン間には、RKKY相互作用が働いている。いま1つの磁気原子上のスピンに着目し、他のスピンとのRKKY相互作用を考える。このスピンのみに対しての相互作用エネルギーが最小となるように、他の全スピンの配向をまず思い描く。次に、隣接するもう1つのスピンを考慮に入れ、2つのスピンに対するエネルギーが最小となるような状態を決めることは、途端に難しくなる。さらに、系の全スピンに関して考え得るすべてのスピン対に関して、局所的な相互作用エネルギーが最低で、かつ全系のエネルギー最低の状態を考えることは不可能に近い。

SGに対する理論は、まさに正負の相互作用が空間的にランダムに分布している系のエネルギーを計算するという、統計力学の最難問に挑戦して出来たものである。系の熱力学変数の計算では通常熱平均に加え、ランダム変数に対する配位平均をとる必要があるが、平均の取り方の違いでSG転移の描像が異なってくる。理論の中核は配位平均の計算法であり、この部分にはさまざまな数学上の難関が存在した。

Edwards and Anderson(1975)⁵⁾はベクトル・スピン系に対して最近接の相互作用 J_{ij} の存在確率がガウス分布に従うと仮定し、SGに対する理論を初めて構築した(EA理論)。これにはエントロピーが負になるなどの欠陥があったが、これを端緒として以後SGの理論研究が爆発的に始まった。続いてSherrington and Kirkpatrick(1975)⁶⁾が相互作用レンジ無限大のイジング・スピン系に対して、EAの構想を基にして数学的に正確な解を得た。さらに、SKモデルに対して数学的な改良を加え、Thouless, Anderson and Palmer(1977)⁷⁾がTAP理論を作った。その後も現在に至るまで、さまざまに理論の正当性が吟味されているが、SG相が熱力学的に全く新しい安定相かどうかは決着がついていない。また、モンテカルロ法によるコンピューター・シミュレーションも多数行われており、理論との対応が検討されているが、スーパーコンピューターでも系中のスピン数が 10^3 程度が限度のようである。しかし、系の小さいモデルでも実際のSGに特有な振舞いが確認されており、その正当性が検討されている。

1-3 スピングラス合金に関する従来の研究

ここでは、スピングラス合金の典型であるCu-MnとAg-Mnについての現在までに行われた代表的な研究結果を中性子散乱実験を中心にまとめる。

[帯磁率]

J. S. Kouvel(1961)⁸⁾, (1963)⁹⁾はCu-MnとAg-Mnについて帯磁率と電気抵抗の温度変化、低温での磁気ヒステリシス・ループ、 T_g の組成変化などを詳細に調べた。すべての合金でキュリー温度が正であることと非対称なヒステリシス・ループから、磁場によって誘起される磁気異方性の存在を指摘した。彼は、高濃度の合金中には組成ゆらぎに起因する強磁性と反強磁性のドメインが存在するというモデルによって磁性を議論した。

[磁気構造～中性子散乱]

Wells and Smith(1971)¹⁰⁾は単結晶のCu-Mnについて中性子回折実験を行い、第10近接までの原子短範囲規則度および第4近接までの磁気短範囲規則度を求めた。その結果、最近接間で反強磁性的、第2近接間で強磁性的なスピン相関の存在が確認された。彼らの結果は先駆的なものであったが、後に発見される鋭い磁気散漫散乱ピークはまだ確認されていなかった。Sato *et al.* (1974)¹¹⁾もCu-Mnについて(1, 0.5, 0)の磁気散漫散乱強度の温度変化を調べた。彼らは原子局所構造と磁気局所構造についてより定量的な解析の必要性を述べている。

Ahmed and Hicks(1974)¹²⁾, (1975)¹³⁾は多結晶の低濃度Cu-Mnについて偏極中性子散乱の実験を行った。分子場近似の式から相互作用 $J(Q)$ を求め、これがRKKY相互作用の Q 依存性に近いものであることを指摘した。また、彼らはWellらの結果とは反対に、最近接間は強磁性的であると主張した。Davis and Hicks(1979)¹⁴⁾もCu-Mn希薄合金について最近接間は強磁性的であり非常に強いと主張し、Wellらの結果を否定した。この時点までに、その他多くの実験が行われたが、情報量の少なさに加え解析法の違い等で結論が食い違ってしまう場合などが多く存在し、混沌とした状況であった。

Werner and Cable(1981)¹⁵⁾はCu-Mnについて100→110のラインスキャンを行い、

初めて逆格子点 $1, 0.5 \pm \delta, 0$ に鋭い磁気散漫散乱ピークを観測し、ピーク値の温度変化と δ の値の組成変化を示した。しかし、 T_g で何の変化も示さなかったために、SGを解く手がかりにはならないと悲観的であった。続いて、Cable *et al.* (1982)¹⁶⁾, (1984)¹⁷⁾は $(h, k, 0)$ 面上の強度分布および $1, 0.5 \pm \delta, 0$ の偽3次元的な測定をし、散漫散乱ピークが回転楕円体形であることを指摘した。彼らは、ピークの起源は非整合性のスピン変調構造に起因するものだと主張した。一方、Harders and Wells (1983)¹⁸⁾は $1, 0.5 \pm \delta, 0$ のピークは、伝導電子媒介によるRKKY相互作用のフェルミ面反映効果から出現している可能性があることを指摘した。

Ishibashi *et al.* (1985)¹⁹⁾はAg-Mnについて初めて中性子実験を行い、100→110のラインスキャンから、 $1, 0.5 \pm \delta, 0$ にCu-Mnと全く同様の磁気散漫散乱ピークを観測した。また、その組成依存性がCu-Mnの場合にほとんど一致することを指摘し、Hardersらの主張を支持した。この時点までで、磁気散漫散乱ピークの温度変化の実験はいくつか行われたが、いずれの実験も T_g 前後で何の変化も観測できなかった。

以上が準弾性散乱の実験の経過であるが、次に最近の非弾性散乱実験についてまとめた。Murani (1980)²⁰⁾は希薄Cu-Mnについて小角で非弾性散乱の実験を行い、3通りにエネルギー分解能を変えて「弾性散乱」の温度変化を観測した。その結果、高温ではスピンの緩和時間 τ の分布関数 $f(\tau)$ は τ の非常に小さい値に集中しているが、 T_g に近づくにつれ $f(\tau)$ は τ の大きな領域まで広く分布し、 T_g 以下ではほとんど静止しているスピンの割合が増加し始める。しかし、 $f(\tau)$ の温度変化は T_g で連続的であり、 T_g で急激な変化は認められなかった。

Tsunoda *et al.* (1985)²¹⁾はCu-21.3at.%Mnについて100→110のラインスキャンを弾性および非弾性成分について行い、非常に強い時空相関の存在を指摘した。

Werner *et al.* (1985)²²⁾, Gotaas *et al.* (1985)²³⁾はCu-15at.%Mnについて、 $1, 0.5 \pm \delta, 0$ の磁気散漫散乱ピークの温度変化をエネルギー分解能を変化させて精密に測定し、非常に重要な結果を得た。過去のいずれの実験も T_g でピーク磁気散漫散乱ピークに何の異常も見い出せなかったが、これはエネルギー分解能が悪かったことが原因であった。彼らは、純粋な「弾性散乱」の成分は T_g 付近より低温側で初めて出現し始め、非弾性成分が T_g に近い高温側で帯磁率に似た極大を作ること観測した。また、磁気散漫散乱ピークは非整合性のスピン密度波(SDW)によるものであると主張し、磁気原子配列の不規則性があるために、その動的な振舞いが T_g 付近で凍結してしまうと推理した。

[原子局所構造～中性子核散乱, X線散乱]

Cu-Mnの局所構造の決定は古くはMenegetti and Sidhu(1957)²⁴⁾によって始められ、Wells and Smith(1971)¹⁰⁾が初めて短範囲規則度を求めた。Hirabayashi *et al.*(1978)²⁵⁾, Arai *et al.*(1980)²⁶⁾はパルス中性子TOF法を使って、Cu₃Mnの散漫散乱強度を3次元に測定しWellsらの短範囲規則度に近い値を得た。Cu-Mnの原子散漫散乱の強度分布は逆格子点1, 0, 5, 0を中心とする非常に等方的なものであることがわかった。しかし、短範囲規則度の絶対値は非常に小さく、Mn原子はほとんどランダムに近く分布をすることがわかった。また彼らは、Mn原子局所構造はD1a(Ni₄Mo)型クラスターが適当に空間分布しているような局所構造であると主張した。

Ag-Mnについては、Bouchiat *et al.*(1981)²⁷⁾, Bouchiat and Dartage(1982)²⁸⁾がX線プリセッション写真によって初めて散漫散乱強度分布を観測し、その強度を3次元ローレンツ関数にフィッティングすることで近似的に短範囲規則度を求めた。その結果、 $\alpha_1 < 0$ でクラスターを避ける傾向であることがわかった。また、同時に行ったX線小角散乱の結果から、1.4~24at.%Mnの範囲では規則構造を基本とした微小ドメインやクラスターの存在は完全に否定され、均質な短範囲規則構造の存在が支持された。Dartyge and Fontain(1984)²⁹⁾はEXAFSの実験を行った結果はBouchiatらの結果と矛盾しなかった。

[残された構造研究]

以上眺めてきたように、中性子散乱による磁気構造の研究、中性子およびX線散乱による磁気原子局所構造の研究、スピン構造と磁気原子局所構造の関係...など、構造研究はSGを解明するための1つの重要な分野となっている。現在まで実にさまざまな実験が行われてきたが、実験装置の性能(光学系, 分解能など)によってかなり結果が左右される場合があることが理解できる。

さて、Cu-Mn, Ag-Mnの両方で観測されている磁気散漫散乱は、強度分布の3次元的な精密測定が未だ行われていない。このため、現在までにスピン間相関関数の情報が正確に知られていない。特に、Ag-Mnについては原子短範囲規則度の定量的な決定がされていない。中性子の実験も、Cuに比べAgに対する中性子の吸収断面積が大きいことからAg-Mn系に関しては非常に遅れを取っている。

1 - 4 本研究の目的および動機

本研究では過去の研究状況を踏まえ、詳しい研究がほとんど行われていなかった Ag-Mn 合金を取り上げた。本研究の最終目的は、未だ定量解析が行われていなかった SG 状態におけるスピン間相関の定量決定である。SG には大きく 2 つの乱れが存在すると言うことができる。それは 1 つ目として「磁気原子の配置乱れ」であり、2 つ目は磁気原子の配置乱れに起因した「磁気原子上のスピン配向乱れ」である。これら 2 つの乱れを定量的に解析し、SG 状態でのスピン局所構造を精密に求めることが目的であり、以下にこの目的に至るまでの実験構想を記す。

(1) 磁気原子の局所構造

まず、磁気原子の局所構造について不完全な情報しか存在しないので、X 線散漫散乱の実験によって原子短範囲規則度を定量的に決定することが第 1 の目的である。SG 合金について過去に行われた定量測定について以下にまとめた。

Suzuki and Harada(1982)³⁰⁾, Suzuki(1983)³¹⁾ は Au-20.3at.%Mn について、X 線散漫散乱を 3 次元的に測定して原子短範囲規則度を定量的に求め、さらに Williams(1976)³²⁾ のシミュレーション・ソフトを基にして、実験値を満足させるような Mn 原子の結晶構造モデルを作成した。彼らは、マクロな磁性と Mn 原子の局所構造が密接に関係していることを報告している。Koga and Ohshima(1990)³³⁾, Ohshima and Koga³⁴⁾ は Suzukiらと同様に、Au-Cr 系について原子短範囲規則度を定量決定し、組成変化による磁性の変化を Cr 原子の構造モデルを基に議論した。

以上のように、磁気原子の構造モデルは磁気構造やマクロな磁性を考察する点で非常に重要な知見を与えるものである。そこで、Ag-Mn 系についても X 線散漫散乱を 3 次元的に測定し、原子短範囲規則度を定量的に決定し、実験値を満足する Mn 原子の構造モデルを作成し、マクロな磁性との関係を議論する。

(2) スピン間相関関数

次に、Ag-Mn からの中性子磁気散漫散乱は Ishibashi *et al.*(1985)¹⁹⁾ によって 1 次元的な測定しか行なわれていないので、これを 3 次元かつ定量的に行う必要がある。しかし、磁気散漫散乱から直接にスピン相関関数を求めることはできない。その理由は、磁気原子はそれ自身で配置乱れを起こしており、乱れて配置された磁気原子上のスピン間の相関を磁気散漫散乱では観測しているからである。そこで、

磁気散漫散乱の結果およびX線の実験から得た原子短範囲規則度の両方を使うことによって、スピン間の相関関数を定量的に求めることを第2の目的とする。

さて、過去に磁気散漫散乱の2次元測定はCu-MnについてCable *et al.* (1982)¹⁶⁾, (1984)¹⁷⁾、Au-FeについてCable *et al.* (1987)³⁵⁾によって行われたが、3次元測定は行われた例がなかった。その理由の1つとして、中性子線の散漫散乱の測定には膨大な時間がかかることが上げられる。原子炉からの中性子線を単波長化して入射線とし、試料で散乱されたビームをエネルギー分析結晶によって準弾性散乱のみを取り出す、そのときには非常に微弱な信号しか残らない。限られたマシンタイムでは3次元測定はほとんど無理に近いわけである。

そこで、TOF (Time Of Flight)法による実験を行うことを考えた。TOF法は入射中性子を非偏極パルス白色線とし、パルスが出てから検出されるまでの中性子の飛行時間を細かく分割して、それぞれの時間内に検出された中性子を一度に測定する方法である。この方法の利点は、逆格子空間の原点から一方向の直線上を同時に測定できることであり、散漫散乱の測定には絶大な威力を発揮できる。欠点は、白色線を使うので弾性散乱成分が分離できず、SGの場合は十分に低温でないとき非弾性散乱成分の混じりが問題になること、単波長での実験に比べて解析が非常に難しくなることなどがあげられる。これらの欠点を補うために、磁気散漫散乱の3次元測定は使用した低温装置の限界温度11Kで測定する。Tsunoda *et al.* (1985)²¹⁾とWerner *et al.* (1985)²²⁾によれば、11K程度の低温では散乱線のほとんどが弾性的であり、非弾性成分は小さいことがわかっている。磁気散乱成分を分離するには、Cable *et al.* (1982)¹⁶⁾, (1984)¹⁷⁾やIshibashi *et al.* (1985)¹⁹⁾が行ったように、低温の測定結果から室温の測定結果を差し引くことによって行う。これは、室温の常磁性状態ではスピン間相関は全く存在しない仮定によるものである。この仮定は帯磁率の測定から保証された。そこで、磁気散乱成分を得るため、室温においても3次元的な測定を行う。この室温測定の結果は、X線によって測定された結果と比較することによって、中性子の実験の信頼性と定量性を評価することができる。さらに、磁気散漫散乱の測定結果をより信頼性の高いものにすることができる。また、室温以下の温度領域では原子間の配置換えは起こらず、磁気原子の構造はほとんど変化しないことも仮定している。以上のようにして最終的にスピン間相関関数を得た後、原子短範囲規則度を満足させるような磁気原子の構造モデル上でスピン間相関を考察することによって、SG状態でのスピン局所構造をはじめて知ることができる。

参考文献(第1章)

本章全般について

- 小口武彦:スピングラスとは何か,物理学最前線8(共立出版,1984)
小口武彦,上野陽太郎:スピングラスとランダム磁性体,固体物理12(1977)641.
日本物理学会編:ランダム系の物理学(培風館,1981)
都福仁:スピングラス,日本物理学会誌32(1977)463.
高山一,都福仁:スピングラス,物理学論文選集218(日本物理学会,1982)
高山一:スピングラス(丸善,1991)
"Amorphous Magnetism", eds. H. O. Hooper and M. de Graaf, Plenum Press(1973)
K. H. Fischer:Spin Glasses (I), phys. stat. sol. (b)116(1983)357.
K. H. Fischer:Spin Glasses (II), phys. stat. sol. (b)130(1985)13.
- 1) V. Cannella and J. A. Mydosh:Phys. Rev. B6(1972)4220.
 - 2) Y. Ishikawa:固体物理20(1985)229.
 - 3) Y. Nakai, M. Sakuma and N. Kunitomi:J. Phys. Soc. Jpn. 56(1987)301.
 - 4) K. Yoshida:磁性(岩波書店,1991)
 - 5) S. F. Edwards and P. W. Anderson:J. Phys. F5(1975)965.
 - 6) D. Sherrington and S. Kirkpatrick:Phys. Rev. Lett. 35(1975)1792.
 - 7) D. J. Thouless, P. W. Anderson and R. G. Palmer:Philos. Mag. 35(1977)593.
 - 8) J. S. Kouvel:J. Phys. Chem. Solids 21(1961)57.
 - 9) J. S. Kouvel:J. Phys. Chem. Solids 24(1963)795.
 - 10) P. Wells and J. H. Smith:J. Phys. F1(1971)763.
 - 11) H. Sato, S. A. Werner and R. Kikuchi:J. Physique 35(1974)C4.
 - 12) N. Ahmed and T. J. Hicks:Solid State Commun. 15(1974)415.
 - 13) N. Ahmed and T. J. Hicks:J. Phys. F5(1975)2168.
 - 14) J. R. Davis and T. J. Hicks:J. Phys. F9(1979)753.
 - 15) S. A. Werner and J. W. Cable:J. Appl. Phys. 52(1981)1757.
 - 16) J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher and N. Wakabayashi:Phys. Rev. Lett. 49(1982)829.
 - 17) J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher and N. Wakabayashi:Phys. Rev. B29(1984)1268.
 - 18) T. M. Harder and P. Wells:J. Phys. F13(1983)1017.
 - 19) K. Ishibashi, Y. Tsunoda, N. Kunitomi and J. W. Cable:Solid State Commun. 56(1985)585.
 - 20) A. P. Murani:Solid State Commun. 33(1980)433.
 - 21) Y. Tsunoda, N. Kunitomi and J. W. Cable:J. Appl. Phys. 57(1985)3753.
 - 22) S. A. Werner, J. J. Rhyne and J. A. Gotaas:Solid State Commun. 56(1985)457.
 - 23) J. A. Gotaas, J. J. Rhyne and S. A. Werner:J. Appl. Phys. 57(1985)3404.
 - 24) D. Menegetti and S. S. Sidhu:Phys. Rev. 105(1957)130.
 - 25) M. Hirabayashi, M. Koiwa, S. Yamaguchi and K. Kamata:J. Phys. Soc. Japan 45(1978)1591.
 - 26) M. Arai, Y. Ishikawa and N. Niimura:核理研研究報告13(1980)261.
 - 27) H. Bouchiat, E. Dartyge, P. Monod and M. Lambert:Phys. Rev. B23(1981)1375.
 - 28) H. Bouchiat and E. Dartyge:J. Physique 43(1982)1699.
 - 29) E. Dartyge and A. Fontaine:J. Phys. F14(1984)721.
 - 30) H. Suzuki and J. Harada:Acta Cryst. A38(1982)522.
 - 31) H. Suzuki:名古屋大学工学研究科 博士論文(1983).
 - 32) R. O. Williams:Report ORNL 5140, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA (1976).
 - 33) K. Koga and K. Ohshima:J. Phys. Condensed Matter 2(1990)5647.
 - 34) K. Ohshima and K. Koga:日本結晶学会誌32(1990)199.
 - 35) J. W. Cable, G. Parette and Y. Tsunoda:Phys. Rev. B36(1987)8467.

第 2 章 原 理

2 - 1 X 線 散 乱 強 度 式

2 - 2 散 漫 散 乱 成 分 の 分 離 法

2 - 3 中 性 子 線 散 乱 強 度 式

第 2 章 原 理

2 - 1 X線散乱強度式^{1), 2), 5)}

置換型不規則 2 元合金からの X 線散乱強度式は以下のように表せる。

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] \quad \text{-----}(2-1)$$

f_m : m サイトに存在する原子の原子散乱因子

\mathbf{Q} : 散乱ベクトル

\mathbf{r}_m : 原点から m サイトへの位置ベクトル

合金が A 原子と B 原子から成るとするとき、A と B の原子半径の違いや熱振動の影響で、格子点 m の原子は正確な格子点位置 \mathbf{R}_m から δ_m だけずれているとすると

$$\mathbf{r}_m = \mathbf{R}_m + \delta_m \quad \text{-----}(2-2)$$

これを [2-1] に代入し、 $\mathbf{Q} \cdot (\delta_m - \delta_n) \ll 1$ として $\exp[]$ を 2 次まで展開すると

$$\begin{aligned} I = & \sum_m \sum_n f_m f_n \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \\ & + i \sum_m \sum_n \mathbf{Q} \cdot (\delta_m - \delta_n) f_m f_n \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \\ & - 1/2 \sum_m \sum_n [\mathbf{Q} \cdot (\delta_m - \delta_n)]^2 f_m f_n \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \quad \text{-----}(2-3) \end{aligned}$$

いま結晶全体に関する統計平均 $\langle I \rangle$ をとるとき、(2-3) の第一項 $\langle I_1 \rangle$ は次式のようなになる。この計算過程は付録 - A に示した。

$$\langle I_1 \rangle = I_{\text{Bragg}} + I_{\text{ASRO}} \quad \text{-----}(2-4)$$

$$I_{\text{Bragg}} = N (C_A f_A + C_B f_B)^2 \sum \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----}(2-5)$$

$$I_{\text{ASRO}} = N C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum \alpha_i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----}(2-6)$$

$$\alpha_i = 1 - P \hat{\delta}_i^{\text{AB}} / C_B \quad \text{-----}(2-7)$$

$P \hat{\delta}_i^{\text{AB}}$: A 原子が存在する任意の格子点を原点としたとき、

第 i 近接の格子点に B 原子を見いだす確率

\mathbf{R}_i : 格子内の第 i 近接間距離間を結ぶベクトル

N : 散乱に寄与する全原子数

α_i は 2 体の相関関数であり、Warren-Cowley の短範囲規則度 (Atomic Short-range Order parameters: ASRO) と呼ばれ、 I_{ASRO} のフーリエ係数となっている。ここで 2 種原子 A, B の各濃度を C_A, C_B とした。 I_{Bragg} は散乱ベクトル \mathbf{Q} が逆格子ベクトルに一致したときのみ巨大な値をもつ δ 関数となり、実験でも非常に強く観測できるブラッグ反射であるが、これは合金の平均構造を反映している。一方、 I_{ASRO} は A, B

原子の配置乱れに起因する非常に弱い散漫散乱である。

さて、もし原子A, Bが全くランダムに配列している場合

$$P_{0i}^{\text{or}} = 0 \quad (i = 0), \quad P_{0i}^{\text{or}} = C_B \quad (i \neq 0) \quad \text{-----}(2-8)$$

であるから、

$$\alpha_i = 1 \quad (i = 0), \quad \alpha_i = 0 \quad (i \neq 0) \quad \text{-----}(2-9)$$

となる。この場合に I_{ASRO} は次式のようにになる。

$$I_{\text{ASRO}} = I_{\text{LM}} = N C_A C_B (f_A - f_B)^2 \quad \text{-----}(2-10)$$

これは、ラウエの単調散乱 I_{LM} であり、散乱ベクトルの増加に伴って単調に減少する。しかし、ほとんどすべての不規則合金には何等かの原子間相関が存在し、完全にランダムな分布から外れているので、一般に

$$\alpha_i \neq 0 \quad (i \neq 0) \quad \text{-----}(2-11)$$

であり、式(2-6)のフーリエ係数が存在することになるので式(2-10)に強度変調が掛かり、 I_{ASRO} は逆空間内である強度分布をもつことになる。実験で得られる散漫散乱強度には I_{ASRO} の他に式(2-3)の第2, 3項からの寄与があるので、これらを補正することによって I_{ASRO} を求め、 I_{LM} で規格化した後にフーリエ変換を行えば α_i が求められる。

2-2 散漫散乱成分の分離法^{3), 4), 5)}

全散漫散乱強度から目的とする I_{ASRO} を分離する方法を以下に説明する。

式(2-3)の第2, 第3項はそれぞれ格子変位の1次と2次の成分であり、これらの格子変位の起源およびそれに伴う散乱を次に示す。

1次	2種原子の原子半径の相異に起因する静的格子歪	サイズ効果 (強度変調)
2次	サイズ効果の2次成分	Huang散乱
	熱エネルギーによる動的格子歪	熱散漫散乱

熱散漫散乱やHuang散乱は主に逆格子点近傍に異方的に分布するので、 I_{ASRO} が逆格子点付近に強度分布をもたなければ容易に除くことができる。この場合、サイズ効果の1次成分の補正が主に重要となる。これらの格子歪に起因する散漫散乱成分の補正にはBorie and Sparks(1971)³⁾の方法を使用した。この方法では、合金中の2種原子を剛体球で近似し、さらにすべてのQにおいて $f_A/(f_A - f_B)$ と $f_B/(f_A - f_B)$

B)が一定と近似することにより、全散乱強度から I_{ASRO} を分離する方法である。

さて、まず格子点 m に A 原子が存在するときに、同時に格子点 n に A 原子が存在するときの原子変位ベクトルの差 $\delta_{mn}^{AA} = (\delta_m - \delta_n)$ は、実格子ベクトル $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ を使って次のように表せる。

$$\delta_{mn}^{AA} = x_{mn}^{AA} \alpha_1 + y_{mn}^{AA} \alpha_2 + z_{mn}^{AA} \alpha_3 \quad \text{----- (2-12)}$$

同様にして、以下の2式が成り立つ。

$$\delta_{mn}^{BB} = x_{mn}^{BB} \alpha_1 + y_{mn}^{BB} \alpha_2 + z_{mn}^{BB} \alpha_3 \quad \text{----- (2-13)}$$

$$\delta_{mn}^{AB} = x_{mn}^{AB} \alpha_1 + y_{mn}^{AB} \alpha_2 + z_{mn}^{AB} \alpha_3 = \delta_{mn}^{BA} \quad \text{----- (2-14)}$$

次に、 α_i を含んだ以下の量を定義する。

$$F_{0i}^{AA} = [f_A / (f_A - f_B)]^2 (c_A / c_B + \alpha_i) \quad \text{----- (2-15)}$$

$$F_{0i}^{BB} = [f_B / (f_A - f_B)]^2 (c_B / c_A + \alpha_i) \quad \text{----- (2-16)}$$

$$F_{0i}^{AB} = 2f_A f_B / (f_A - f_B)^2 (1 - \alpha_i) \quad \text{----- (2-17)}$$

さらに、1次および2次の歪の統計平均に関係した量を以下のように定義する。

$$\gamma_{0i}^X = 2\pi (F_{0i}^{AA} \langle x_{mn}^{AA} \rangle + F_{0i}^{BB} \langle x_{mn}^{BB} \rangle + F_{0i}^{AB} \langle x_{mn}^{AB} \rangle) \quad \text{----- (2-18)}$$

$$\gamma_{0i}^Y = 2\pi (F_{0i}^{AA} \langle y_{mn}^{AA} \rangle + F_{0i}^{BB} \langle y_{mn}^{BB} \rangle + F_{0i}^{AB} \langle y_{mn}^{AB} \rangle) \quad \text{----- (2-19)}$$

$$\gamma_{0i}^Z = 2\pi (F_{0i}^{AA} \langle z_{mn}^{AA} \rangle + F_{0i}^{BB} \langle z_{mn}^{BB} \rangle + F_{0i}^{AB} \langle z_{mn}^{AB} \rangle) \quad \text{----- (2-20)}$$

$$\delta_{0i}^X = -2\pi^2 (F_{0i}^{AA} \langle (x_{mn}^{AA})^2 \rangle + F_{0i}^{BB} \langle (x_{mn}^{BB})^2 \rangle + F_{0i}^{AB} \langle (x_{mn}^{AB})^2 \rangle) \quad \text{----- (2-21)}$$

$$\delta_{0i}^Y = -2\pi^2 (F_{0i}^{AA} \langle (y_{mn}^{AA})^2 \rangle + F_{0i}^{BB} \langle (y_{mn}^{BB})^2 \rangle + F_{0i}^{AB} \langle (y_{mn}^{AB})^2 \rangle) \quad \text{----- (2-22)}$$

$$\delta_{0i}^Z = -2\pi^2 (F_{0i}^{AA} \langle (z_{mn}^{AA})^2 \rangle + F_{0i}^{BB} \langle (z_{mn}^{BB})^2 \rangle + F_{0i}^{AB} \langle (z_{mn}^{AB})^2 \rangle) \quad \text{----- (2-23)}$$

$$\varepsilon_{0i}^{XY} = -4\pi^2 (F_{0i}^{AA} \langle x_{mn}^{AA} y_{mn}^{AA} \rangle + F_{0i}^{BB} \langle x_{mn}^{BB} y_{mn}^{BB} \rangle + F_{0i}^{AB} \langle x_{mn}^{AB} y_{mn}^{AB} \rangle) \quad \text{----- (2-24)}$$

$$\varepsilon_{0i}^{YZ} = -4\pi^2 (F_{0i}^{AA} \langle y_{mn}^{AA} z_{mn}^{AA} \rangle + F_{0i}^{BB} \langle y_{mn}^{BB} z_{mn}^{BB} \rangle + F_{0i}^{AB} \langle y_{mn}^{AB} z_{mn}^{AB} \rangle) \quad \text{----- (2-25)}$$

$$\varepsilon_{0i}^{ZX} = -4\pi^2 (F_{0i}^{AA} \langle z_{mn}^{AA} x_{mn}^{AA} \rangle + F_{0i}^{BB} \langle z_{mn}^{BB} x_{mn}^{BB} \rangle + F_{0i}^{AB} \langle z_{mn}^{AB} x_{mn}^{AB} \rangle) \quad \text{----- (2-26)}$$

さて、上記の量を導入したことによって、(2-3)の第2,3項の統計平均 $\langle I_2 \rangle$, $\langle I_3 \rangle$ は次式のように表せる。

$$\langle I_2 \rangle = N C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum (\gamma_{0i}^x h_1 + \gamma_{0i}^y h_2 + \gamma_{0i}^z h_3) \cdot i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-27)$$

$$\langle I_3 \rangle = N C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum (\delta_{0i}^x h_1^2 + \delta_{0i}^y h_2^2 + \delta_{0i}^z h_3^2 + \varepsilon_{0i}^{xy} h_1 h_2 + \varepsilon_{0i}^{yz} h_2 h_3 + \varepsilon_{0i}^{zx} h_3 h_1) \cdot \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-28)$$

ただし、 h_1, h_2, h_3 は逆格子座標である。

さらに、式(2-18)～(2-26)のフーリエ逆変換を以下のように定義する。

$$Q_x(h_1, h_2, h_3) = \sum \gamma_{0i}^x i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-29)$$

$$Q_y(h_1, h_2, h_3) = \sum \gamma_{0i}^y i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-30)$$

$$Q_z(h_1, h_2, h_3) = \sum \gamma_{0i}^z i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-31)$$

$$R_x(h_1, h_2, h_3) = \sum \delta_{0i}^x \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-32)$$

$$R_y(h_1, h_2, h_3) = \sum \delta_{0i}^y \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-33)$$

$$R_z(h_1, h_2, h_3) = \sum \delta_{0i}^z \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-34)$$

$$S_{xy}(h_1, h_2, h_3) = \sum \varepsilon_{0i}^{xy} \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-35)$$

$$S_{yz}(h_1, h_2, h_3) = \sum \varepsilon_{0i}^{yz} \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-36)$$

$$S_{zx}(h_1, h_2, h_3) = \sum \varepsilon_{0i}^{zx} \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-37)$$

いま、実格子としてfccを考え、その逆格子bccの対称性を考慮すれば、

$$Q_y(h_1, h_2, h_3) = Q_x(h_2, h_3, h_1) \quad (2-38)$$

$$Q_z(h_1, h_2, h_3) = Q_x(h_3, h_1, h_2) \quad (2-39)$$

$$R_y(h_1, h_2, h_3) = R_x(h_2, h_3, h_1) \quad (2-40)$$

$$R_z(h_1, h_2, h_3) = R_x(h_3, h_1, h_2) \quad (2-41)$$

$$S_{yz}(h_1, h_2, h_3) = S_{xy}(h_2, h_3, h_1) \quad (2-42)$$

$$S_{zx}(h_1, h_2, h_3) = S_{xy}(h_3, h_1, h_2) \quad (2-43)$$

これらを用い、また I_{LM} で規格化すれば、 $\langle I_1 \rangle$, $\langle I_2 \rangle$, $\langle I_3 \rangle$ は次式のようにまとめることができる。

$$\langle I_1 \rangle = I_{ASRO}(h_1, h_2, h_3) \quad (2-44)$$

$$\langle I_2 \rangle = h_1 Q_x(h_1, h_2, h_3) + h_2 Q_x(h_2, h_3, h_1) + h_3 Q_x(h_3, h_1, h_2) \quad (2-45)$$

$$\begin{aligned} \langle I_3 \rangle = & h_1^2 R_x(h_1, h_2, h_3) + h_2^2 R_x(h_2, h_3, h_1) + h_3^2 R_x(h_3, h_1, h_2) \\ & + h_1 h_2 S_{xy}(h_1, h_2, h_3) + h_2 h_3 S_{xy}(h_2, h_3, h_1) \\ & + h_3 h_1 S_{xy}(h_3, h_1, h_2) \end{aligned} \quad (2-46)$$

$$I_{ASRO}(h_1, h_2, h_3) = \sum_{lmn} \alpha_{lmn} \cos(2\pi l h_1) \cos(2\pi m h_2) \cos(2\pi n h_3) \quad (2-47)$$

$$Q_x(h_1, h_2, h_3) = \sum_{lmn} \gamma_{lmn} \sin(2\pi l h_1) \cos(2\pi m h_2) \cos(2\pi n h_3) \quad (2-48)$$

$$R_x(h_1, h_2, h_3) = \sum_{lmn} \delta_{lmn} \cos(2\pi l h_1) \cos(2\pi m h_2) \cos(2\pi n h_3) \quad (2-49)$$

$$S_{xy}(h_1, h_2, h_3) = \sum_{lmn} \gamma_{lmn} \sin(2\pi l h_1) \sin(2\pi m h_2) \cos(2\pi n h_3) \quad (2-50)$$

ただし、式(2-44), (2-47)では、係数に関して $I_{ASRO}(h_1, h_2, h_3)$ を定義し直した。

さて、全散漫散乱強度を I_D で表すと、 R_x, S_{xy}, Q_x などは I_D の異なる領域間での和や差によって、 I_D のみと使って以下のように表せる。

$$R_x(h_1, h_2, h_3) = 1/8 [I_D(2+h_1, h_2, h_3) - 2 I_D(h_1, h_2, h_3) + I_D(2-h_1, h_2, h_3)] \quad (2-51)$$

$$S_{xy}(h_1, h_2, h_3) = 1/4 [I_D(h_1, h_2, h_3) - I_D(2-h_1, h_2, h_3) - I_D(h_1, 2-h_2, h_3) + I_D(2-h_1, 2-h_2, h_3)] \quad (2-52)$$

$$Q_x(h_1, h_2, h_3) = 1/2 [I_D(2+h_1, h_2, h_3) - I_D(h_1, h_2, h_3) - 4(1+h_1)R_x(h_1, h_2, h_3) - 2h_2 S_{xy}(h_1, h_2, h_3) - 2h_3 S_{xy}(h_3, h_1, h_2)] \quad (2-53)$$

したがって、式(2-51)~(2-53)を使えば、実験値 I_D のみから I_{ASRO} を以下のように分離して求めることができる。

$$\begin{aligned} I_{ASRO}(h_1, h_2, h_3) &= I_D(h_1, h_2, h_3) - \langle I_2 \rangle - \langle I_3 \rangle \\ &= I_D(h_1, h_2, h_3) \\ &\quad - [h_1 Q_x(h_1, h_2, h_3) + h_2 Q_x(h_2, h_3, h_1) + h_3 Q_x(h_3, h_1, h_2)] \\ &\quad - [h_1^2 R_x(h_1, h_2, h_3) + h_2^2 R_x(h_2, h_3, h_1) + h_3^2 R_x(h_3, h_1, h_2)] \\ &\quad - [h_1 h_2 S_{xy}(h_1, h_2, h_3) + h_2 h_3 S_{xy}(h_2, h_3, h_1) \\ &\quad \quad + h_3 h_1 S_{xy}(h_3, h_1, h_2)] \quad (2-54) \end{aligned}$$

さて、測定領域としては、逆格子の原点近傍はバックグラウンド強度が非常に大きくなるから、 $h_3 \rightarrow 2 - h_3$ とし、さらに $h_1 \rightarrow h_2, h_2 \rightarrow h_3, h_3 \rightarrow h_1$ の変換をして対称操作を使って必要最小限の領域を作れば、実格子がfccの場合はFig. 2.1で示した領域となる。この領域を本論文中ではBS領域と呼ぶ。BS領域を測定して、式(2-51)~(2-54)によって第1ブリルアンゾーン内の I_{ASRO} を分離すれば、式(2-47)のフーリエ変換によって原子短範囲規則度 α_{lmn} が完全に求められる。

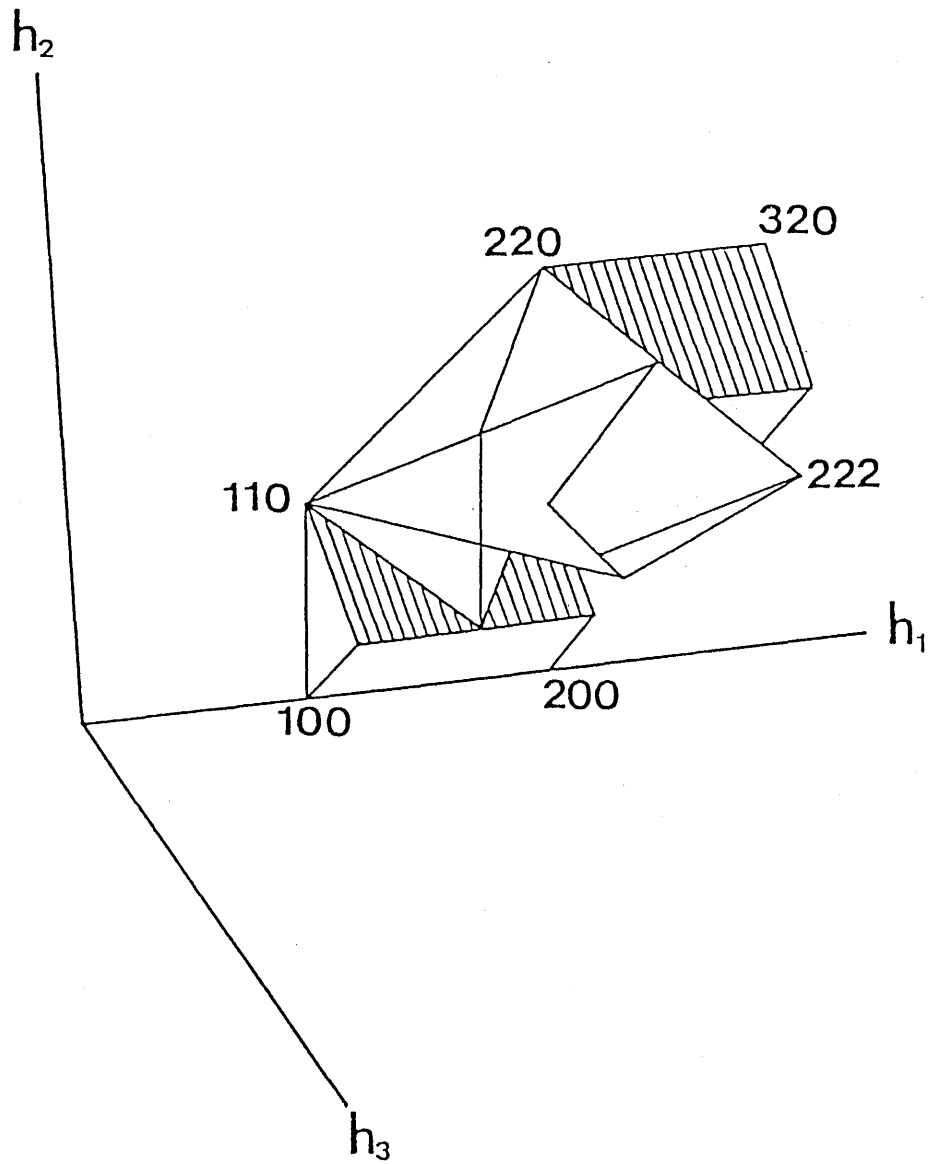


Fig. 2.1 Borie-Sparksの解析に必要な逆空間内の測定領域.
(文献5から転載)

2-3 中性子線散乱強度式

2-3-1 中性子核散乱強度式

中性子は原子核の核力による相互作用に加え、磁気原子内電子の磁気モーメントとの磁氣的相互作用がある。これは、中性子がそれ自身で磁気モーメントをもつためであり、磁性体のスピン構造を調べる最強の道具として用いられている。

X線は原子核の周囲の電子雲によって散乱されるため、原子番号に比例して散乱振幅は増大する。しかし、中性子の核散乱は原子核を構成する素粒子との間に働く核力のために起こるものなので、結晶中の水素原子の位置さえもはっきりと決めることができる。磁気原子を含む不規則置換型二元合金からの中性子線全散乱強度は以下の通りである⁶⁾。

$$I_T = I_{coh} + I_{inc} + I_{abs} + I_{mul} \quad \text{-----} (2-55)$$

I_{coh} : 干渉性散乱強度 I_{abs} : 吸収される強度

I_{inc} : 非干渉性散乱強度 I_{mul} : 多重散乱強度

全入射中性子線は上式の4つの強度に分配される。 I_{inc} は波長に依らず一定であるため、 I_{inc} が大きく I_{coh} の小さなバナジウムからの散乱強度を測定することで、入射中性子の波長分布を精密に知ることができる。 I_{abs} は試料の構成元素に対する吸収係数に関係し、波長に依存する。 I_{mul} は一度散乱された中性子が再度散乱されたもので、試料の外形に関係している。 I_{inc} と I_{mul} は立体角 4π に等方的に分布する。 I_{coh} は核散乱 I_{core} と磁気散乱 I_{mag} を含み、以下のように表される。

$$I_{coh} = I_{core} + I_{mag} \quad \text{-----} (2-56)$$

$$I_{core} = I_{Bragg} + I_{ASRO} + I_{SE} + I_{TDS} \quad \text{-----} (2-57)$$

$$I_{Bragg} = N (c_A b_A + c_B b_B)^2 \sum \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----} (2-58)$$

$$I_{ASRO} = N c_A c_B (b_A - b_B)^2 \sum \alpha_i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----} (2-59)$$

b_i : 原子*i*の散乱長

核散乱 I_{core} の項はX線散乱強度式の原子散乱因子 $f(Q)$ を散乱長 b に換えたものと全く同一であるが、X線と異なり Q が増大しても減衰しない一定値である。 Cu と Mn などのように互いに原子番号が接近していると、X線では I_{ASRO} を測定するのは困難となるが、中性子では I_{ASRO} をはっきりと観測できる。特に Mn は負の散乱長をもつため Mn を含む合金からの I_{ASRO} の測定には有利となる。本研究の $Ag-Mn$ では、X線と中性子線の両方で I_{ASRO} を測定することができるのが特徴である。

2-3-2 中性子磁気散乱強度式

2-3-2-1 基本式の変形

非偏極中性子による磁気散乱の散乱強度式は以下のように表わされる^{6), 7), 8)}。

$$I_{\text{mag}}(\mathbf{Q}) = \sum_m \sum_n \mathbf{p}_m \mathbf{q}_m \mathbf{p}_n^* \mathbf{q}_n^* \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] \quad \text{-----} (2-60)$$

$$\mathbf{q}_i = \hat{S}_i - (\hat{S}_i \cdot \hat{Q}) \hat{Q} \quad \text{-----} (2-61)$$

\hat{S}_i ... i 番目の磁気原子のもつスピン磁気モーメントの

\hat{Q} ... 散乱ベクトル \mathbf{Q} の単位ベクトル

$p = (\gamma e^2/mc^2) S f_M(\mathbf{Q})$... 磁気原子による磁気散乱振幅

S ... スピン量子数

$f_M(\mathbf{Q})$... 磁気散乱因子

$$I_{\text{mag}}(\mathbf{Q}) = |p|^2 \sum_m \sum_n \{ \hat{S}_m - (\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \hat{Q} \} \cdot \{ \hat{S}_n - (\hat{S}_n \cdot \hat{Q}) \hat{Q} \}^* \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] \quad \text{-----} (2-62)$$

$$|p|^2 = (\gamma e^2/mc^2)^2 S S^* f(\mathbf{Q}) f(\mathbf{Q})^*$$

$$= (\gamma e^2/mc^2)^2 |S|^2 |f(\mathbf{Q})|^2$$

$$= (\gamma e^2/mc^2)^2 S(S+1) |f(\mathbf{Q})|^2 \quad \text{-----} (2-63)$$

$\{ \} \cdot \{ \}^*$ を展開すると以下の4項になる。

$$\langle \text{第1項} \rangle = \hat{S}_m \cdot \hat{S}_n^* \quad \text{..... 純粹にスピン相関の項} \quad \text{-----} (2-64)$$

$$\langle \text{第2項} \rangle = -(\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n \cdot \hat{Q})^* = -(\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n^* \cdot \hat{Q}) \quad \text{-----} (2-65)$$

$$\langle \text{第3項} \rangle = -(\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n^* \cdot \hat{Q}) \quad \text{-----} (2-66)$$

$$\begin{aligned} \langle \text{第4項} \rangle &= (\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n \cdot \hat{Q})^* \cdot |\hat{Q}|^2 \\ &= (\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n \cdot \hat{Q})^* = (\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n^* \cdot \hat{Q}) \quad \text{-----} (2-67) \end{aligned}$$

$$\langle \text{第2項} \rangle + \langle \text{第3項} \rangle + \langle \text{第4項} \rangle = -(\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n^* \cdot \hat{Q}) \quad \text{-----} (2-68)$$

さて、SG状態では系のスピンはLROをもたず、Cu-MnやAg-Mnの帯磁率は等方的であり磁気異方性は存在しないから、次のように仮定を設けることができる。磁気モーメント間の交換相互作用エネルギーに比較すると、結晶の対称性に起因するエネルギーは無視でき、スピンの方位分布は完全に等方的であるとする。いま、結晶中の全スピンの単位ベクトルを集めて、半径1の球の中心に位置させるとすれば、球面上に張られた任意の微小面積内へ含まれるスピンベクトルの数は、その面積に比例する。すなわち、

$$dNs \propto ds \quad \left(\sum_i^{\text{all}} \hat{S}_i = 0 \right) \quad \text{-----} (2-69)$$

である。ただし、 ds は球面上に張られた微小面積であり、 dNs は ds に含まれるスピンの総数である。この仮定によって、計算すれば、

$$\sum_m \sum_n (\hat{S}_m \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_n \cdot \hat{Q}) \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] = 1/3 \cdot \sum_m \sum_n \hat{S}_m \cdot \hat{S}_n \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] \quad (2-70)$$

となる。この計算過程は付録-Bに示した。これによって、式(2-62)は次式となる。

$$I_{mag}(\mathbf{Q}) = 2/3 \cdot (\gamma e^2/mc^2)^2 S(S+1) |f_M(\mathbf{Q})|^2 \cdot \sum_m \sum_n \hat{S}_m \cdot \hat{S}_n \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] \quad (2-71)$$

さて、式(2-61)で、 \hat{S} と \hat{Q} との成す角を ϕ とすれば、

$$|\mathbf{q}| = \sin \phi \quad (2-72)$$

となる。高温の常磁性領域では、 ϕ は全立体角中に分布するので、 $|\mathbf{q}|^2 = \sin^2 \phi$ を平均すると $2/3$ になる。ゆえに常磁性散乱断面積は完全に非干渉的であり、

$$I_{mag}(\mathbf{Q}) = 2/3 \cdot (\gamma e^2/mc^2)^2 S(S+1) |f_M(\mathbf{Q})|^2 \quad (2-73)$$

となる。これは式(2-71)でスピン間相関が皆無のときに一致する。なお、式(2-73)は、X線散漫散乱では原子間相関が皆無のときの強度 I_{LM} :式(2-10)に相当する。

2-3-2-2 磁気短範囲規則度^{9), 10), 11)}

さて、式(2-71)の $\sum_m \sum_n$ はすべての磁気原子について取られるのであるが、これをすべての格子点について取り直し、距離 R_i 離れたスピンペアの組に直すと、

$$\sum_m \sum_n \hat{S}_m \cdot \hat{S}_n \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] = N \sum_i (C \hat{S}_0) \cdot (P_{0i}^M \hat{S}_i) \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-74)$$

C : 磁気原子の組成

P_{0i}^M : 原点 O に磁気原子(M)が存在するとき、同時に

i サイトにも磁気原子(M)が存在する確率($P_{0i}^M > 0$)。

上の変形は別の見方では、 0 サイトには必ず $C|\hat{S}_0|$ の大きさのスピンが存在すると見て、 i サイトには必ず $P_{0i}^M|\hat{S}_i|$ の大きさのスピンが存在すると見ることに相当する。さて、ここでスピンを古典ハイゼンベルグスピン(単純なベクトル)であるとすると、

$$\sum_m \sum_n \hat{S}_m \cdot \hat{S}_n \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{mn}] = N C \sum_i (P_{0i}^M \cos \theta_i) \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2-75)$$

θ_i : 0 スピンと i スピンとのなす角

$\xi_i \equiv \cos \theta_i$: Magnetic Short-Range Order parameters

- $\xi_i > 0 \dots\dots\dots$ ferro的なlink
- $\xi_i < 0 \dots\dots\dots$ anti-ferro的なlink
- $\xi_i = 0 \dots\dots\dots$ No correlation (RANDOM)

ここで、原子短範囲規則度 α_i の定義式は以下の通りである。

$$\alpha_i = 1 - P_{0i}^{\text{M}} / (1-C) = 1 - (1 - P_{0i}^{\text{M}}) / (1-C) = (P_{0i}^{\text{M}} - C) / (1-C)$$

$$P_{0i}^{\text{M}} = C + \alpha_i (1-C) \quad \text{-----} (2-76)$$

$$I_{\text{mag}}(\mathbf{Q}) = 2/3 \cdot (\gamma e^2 / mc^2)^2 S(S+1) |f_M(\mathbf{Q})|^2 \cdot N C \sum_i [C + \alpha_i (1-C)] \cdot \xi_i \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----} (2-77)$$

上式を常磁性散乱強度で規格化すれば、

$$I_{\text{MD}}(\mathbf{Q}) \equiv \sum_i \{ [C + \alpha_i (1-C)] \cdot \xi_i \} \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----} (2-78)$$

ここで、定義より $\alpha_0 = 1 \quad \text{-----} (2-79)$

$$\xi_0 = \cos 0 = 1 \quad \text{-----} (2-80)$$

なので、

$$\int_{\mathbf{Q}} I_{\text{MD}}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} = 1 \quad \text{-----} (2-81)$$

となり、 $I_{\text{MD}}(\mathbf{Q})$ は $I_{\text{ASRO}}(\mathbf{Q})$ と同様に1に規格化された強度となる。実験で得られた磁気散漫散乱強度を絶対値化および常磁性散乱で規格化し、フーリエ変換をすれば、フーリエ係数として $\{ [C + \alpha_i (1-C)] \cdot \xi_i \}$ が求められるので、X線散漫散乱から求められた α_i を使うことによって、 ξ_i を求めることができる。

次に、 $I_{\text{MD}}(\mathbf{Q})$ の定義式を以下のように変形する。

$$I_{\text{MD}}(\mathbf{Q}) = \sum_i \{ [C + \alpha_i (1-C)] \cdot \xi_i \} \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \\ = C \sum_i \xi_i \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] + (1-C) \sum_i \xi_i \cdot \alpha_i \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i]$$

上式第2項： $A(\mathbf{Q}) \equiv \sum_i \{ \xi_i \cdot \alpha_i \} \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i]$

$$= \sum_i \{ \xi_i \cdot \int_{\mathbf{Q}} I_{\text{ASRO}}(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \} \cdot \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{-----} (2-82)$$

両辺をフーリエ変換して、

$$\int_{\mathbf{Q}} A(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} = \xi_i \int_{\mathbf{Q}} I_{\text{ASRO}}(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \quad \text{-----} (2-83)$$

ここで、

$$\xi_i \equiv \int_{\mathbf{Q}} \Xi(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \quad \text{-----} (2-84)$$

とにおいて、スピン間相関スペクトル： $\Xi(\mathbf{Q})$ を導入すれば、

$$\begin{aligned}
& \int_{\mathbf{Q}} A(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \\
&= \left\{ \int_{\mathbf{Q}} \Xi(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \right\} \cdot \left\{ \int_{\mathbf{Q}} I_{ASRO}(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \right\} \\
&= \int_{\mathbf{Q}} [\Xi(\mathbf{Q}) * I_{ASRO}(\mathbf{Q})] \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q} \quad \text{----- (2-85)} \\
&\quad * \dots \text{convolution}
\end{aligned}$$

結論として、 $A(\mathbf{Q}) = \Xi(\mathbf{Q}) * I_{ASRO}(\mathbf{Q})$ が成り立つので、

$$\boxed{I_{MD}(\mathbf{Q}) = C\Xi(\mathbf{Q}) + (1-C)\Xi(\mathbf{Q}) * I_{ASRO}(\mathbf{Q})} \quad \text{----- (2-86)}$$

が得られる。これは、磁気散漫散乱強度を、スピン間相関スペクトルおよび原子間相関に起因する散漫散乱強度で展開した表式である。また、このフーリエ変換を、

$$\mathcal{F}[I_{MD}] = C\mathcal{F}[\Xi] + (1-C)\mathcal{F}[\Xi] \cdot \mathcal{F}[I_{ASRO}] \quad \text{----- (2-87)}$$

$$\text{ただし、} \mathcal{F}[x(\mathbf{Q})] = \int_{\mathbf{Q}} x(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] d\mathbf{Q}$$

と表す。式(2-86)は、実験で観測される磁気散漫散乱がスピン間相関スペクトルのみでなく、スピン間相関が磁気原子の配置乱れによってたたみ込まれた項を含むことを示している。次に、式(2-86)が物理的に正しいことを以下のように調べる。

< 1 > 磁気原子がランダム分布のとき： $I_{ASRO} = 1 \rightarrow \mathcal{F}[I_{ASRO}] = \delta_i$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[I_{MD}] &= C\mathcal{F}[\Xi] + (1-C)\mathcal{F}[\Xi] \cdot \delta_i \\
&= C\mathcal{F}[\Xi] + (1-C)\xi_i \cdot \delta_i \\
&= C\mathcal{F}[\Xi] + (1-C)\delta_i
\end{aligned}$$

$$\boxed{I_{MD}(\mathbf{Q}) = C\Xi(\mathbf{Q}) + (1-C)} \quad \text{----- (2-88)}$$

< 2 > スピンがランダム分布(高温)のとき： $\Xi = 1 \rightarrow \mathcal{F}[\Xi] = \delta_i$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[I_{MD}] &= C\delta_i + (1-C)\delta_i \cdot \mathcal{F}[I_{ASRO}] \\
&= C\delta_i + (1-C)\delta_i \cdot \alpha_i \\
&= C\delta_i + (1-C)\delta_i \\
&= \delta_i
\end{aligned}$$

$$\boxed{I_{MD}(\mathbf{Q}) = 1} \quad \text{----- (2-89)}$$

最後の結果は、常磁性散乱が磁気原子のASRO(磁気原子の局所構造)とは無関係に起こることを示している。これは、物理的に正しい。式(2-78)は文献9, 10, 11で示されているが、その精密な導出および式(2-86)を示したのは本研究が初めてである。

参考文献(第2章)

- 1) B. E. Warren:X-ray Diffraction(Dover publication, Inc., 1990)p. 227.
- 2) 日本金属学会編:回折結晶学(丸善, 1981)
- 3) B. Borie and C. J. Sparks:Acta. Cryst. **A27**(1971)198.
- 4) C. J. Sparks and B. Borie:Local Atomic Arrangements Studies by X-ray Diffraction, edited by J. B. Cohen and J. H. Hilliard, (New York; Gordon and Breach, 1966)p. 5-50.
- 5) H. Suzuki:名古屋大学工学研究科 博士論文(1983).
- 6) S. Hoshino:中性子回折(共立実験物理学講座22)
- 7) Lovesey:Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter (Oxford Univ. Press)
- 8) C. Kittel:Quantum Theory of Solids(John Wiley & Sons, Inc., 1963)p. 379.
- 9) P. Wells and J. H. Smith:J. Phys. **F1**(1971)763.
- 10) J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher and N. Wakabayashi:Phys. Rev. **B29**(1984) 1268.
- 11) J. W. Cable, G. Parette and Y. Tsunoda:Phys. Rev. **B36**(1987)8467.

第 3 章 実験方法

3 - 1 X線の実験方法

3 - 2 中性子線の実験方法

第 3 章 実 験 方 法

3 - 1 X 線の実験方法

3 - 1 - 1 X 線光学系と測定装置

X 線の実験はすべて、筑波大学物理工学系大嶋研究室で行った。X 線発生装置は回転対陰極型の理学電気 RU-300 (最高出力 60kV, 300mA) を使用した。Cu ターゲットからの白色 X 線を縦湾曲 HOPG (ケラフイ卜) モノクロメーターの 00・2 反射で単色化し、CuK α 線 ($\lambda = 1.54178 [\text{\AA}]$) を入射 X 線とした。入射 X 線は 1.0mm ϕ \times 130mm のコリメーターを通過させ、平板状の試料表面上で完全に散乱させた。試料からの散乱 X 線は受光ビームパスを通り、蛍光 X 線を除去するために HOPG アナライザー結晶で回折されてシンチレーション・カウンターで受光する。この光学系の概略図を Fig. 3.1 に示す。

実験に使用した 4 軸回折計は、名古屋大学工作室製のオンセンター 4 軸回折計で、16 ビット・マイコン (NEC PC-9801VX) によって制御される。Photo. 3.1 に 4 軸回折計の写真を示した。4 軸角の角度分解能は ϕ 軸のみが 0.002 [deg]、他の 2θ , ω , χ が 0.005 [deg] であり、 2θ は最高 100 [deg] 程度まで回せる。

Cu ターゲットからの白色 X 線のうち波長 $\lambda/2$ をもつ X 線は、HOPG の (00・4) 反射によって回折されて試料へ入射するので、逆空間 (h, k, l) 上に波長 $\lambda/2$ に対する信号 ($h/2, k/2, l/2$) が重なってしまう。そこで、カウンターからの信号はまずシングルチャンネル波高分析器へ入力し、高エネルギー側の $\lambda/2$ 成分と低エネルギー側の電源ノイズ成分を切り落とした。次に、プリアンプで増幅、スケーラーで定時間計数したデータがマイコンへ記録される。

3 - 1 - 2 X 線散漫散乱の測定方法

(1) 試料表面の方位

短範囲規則に起因する散漫散乱成分を分離するために、Fig. 2.1 の逆空間領域を測定しなければならないことは 2 - 2 に示した。合金試料は平板を用いるので、対称反射の条件で測定を行うと吸収補正係数が一定になるため都合がよい。Fig. 2.1 のような 3 次元の領域を測定するとき、この全領域で入射 X 線が試料表面で有効に当たるようにしなければならない。これには、4 軸回折計の χ 軸の 90 [deg] からの角度

変化が、測定点のすべてについてなるべく少なくなるような方位を試料表面の面指数として選べばよい。この条件をほぼ満足し、容易に見つけることができる面として(210)面を試料の表面とした。

(2) UBマトリックス¹⁾

3つ以上の共面にない反射に対応する4軸角をそれぞれ見つけ、任意の逆格子点に対応する4軸角を逆算するようなマトリックス $(UB)^T$ を最小自乗法で決定した。このマトリックスの定義式は次の通りである。

$$2\sin\theta/\lambda \begin{pmatrix} \cos\chi \cos\phi \\ \cos\chi \sin\phi \\ \sin\chi \end{pmatrix} = UB \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} \quad \text{-----(3.1)}$$

これを使うことによって、測定領域内の座標 (h_1, h_2, h_3) に対する4軸角 $(2\theta, \theta, \chi, \phi)$ を計算し、この角度へ4軸角をセットして計測する。

3-2 中性子線の実験方法

3-2-1 パルス中性子回折法の原理^{2), 3)}

単結晶を用いた中性子回折実験は、X線の実験と類似して原子炉において白色線を単色化して試料へ入射させ、エネルギー分析結晶によって準弾性散乱成分を得る方法がよく用いられる。日本の場合、日本原子力研究所のJRR-2などが有名である。その一方で近年よく用いられるようになったのは、白色線のパルス中性子を使ったTOF (Time of Flight)法である。今回の実験で使用したTOF法の原理を以下に示す。

まず、加速器からの高速な電子または陽子線をパルスとして重金属に衝突させることによって、パルス状の高速中性子を発生させる。これを減速材に通過させてMaxwell分布をもつ熱中性子のパルスを取り出す。加速器からのトリガー信号を時間の原点とし、ターゲットから試料までの距離を L_1 、試料から検出器までの距離を L_2 とすれば、時間 t に検出された中性子の波長は

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m} \cdot \frac{t}{L}, \quad L = L_1 + L_2 \quad \text{-----} (3.2)$$

であるから、

$$2 \frac{a_0}{|Q|} \sin \theta = \frac{h}{m} \cdot \frac{t}{L}, \quad |Q| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{-----} (3.3)$$

が成立する。検出器の角度 2θ を一定にしておけば、逆格子空間上のある方向 $Q = [h, k, l]$ を同時に測定できる。上式から $|Q| \propto 1/t$ が成立する。

高エネルギー研究所KENSのFOXではTOF法によって逆格子空間の原点から放射状に伸びた線上を同時に測定することができる。一般に散漫散乱強度は逆空間内に広く分布するため、TOF法は散漫散乱の測定には非常に都合のよい方法である。

3-2-2 予備実験およびビームライン改造

本研究の目的を遂行するための測定装置は、「低温で逆空間内を3次元的に測定できるもの」でなければならない。しかし、著者が実験をはじめ以前の国内には、中性子用の低温4軸回折計のステーションはほとんど見あたらなかった。最近完成したJRR-3においても、その計画段階で4軸回折計の設置は予定されなかった。

このような状況の中で、本研究の要求を満たすものとして唯一可能性があったのが、高エネルギー研究所(KEK)の中性子散乱施設(KENS)にあるFOXであった。1990年の1月以前のFOXは、主に構造解析(ブラッグ反射の測定のみ)に使用されていた。このときに使用されてきたシステムは、低角から高角まで扇状に並べられた128本のシンチレーション・カウンターのシステムと、黒田製鋼製の ω 軸と無機材研工作室製の χ 軸、 ϕ 軸であった。しかし、 χ 軸が扇状カウンター・システム専用で、通常の4軸回折計の場合とは90°逆の動きをするものであったために、3次元測定は容易ではなかった。そこで、FOXを低温で容易に散漫散乱の3次元測定ができるようなステーションに改造を行っていった。その改造過程の記録を以下に記した。

1990年2月から4月まで、シンチレーション・カウンターのシステムを使い、室温で散漫散乱の測定を試みたが、解析に堪えるデータを得ることはできなかった。これには次の2つの原因があった。原因1：システムのバックグラウンドが非常に高かったこと。原因2：試料中に小さなグレインが分散していたこと。原因2に対しては良い試料を育成する以外に方法がないが、原因1に対しては次のような対策を行った。

1990年5月、新しく入射側にFe製のスリットを設け、ハッチの入射側の壁穴に隙間なく挿入した。このスリットは特に高いエネルギーをもった中性子に対して有効で、バックグラウンドの内のエピサーマル($\lambda < 0.5[\text{\AA}]$)成分が半減した。

次に、入射コリメーターの設置を行った。これは内径17mm肉厚1mm長さ1mのアルミ合金製で、粉末 B_4C をワニスで溶いたものを内壁に塗布したものである。このコリメーターを B_4C スリット、Feスリットを貫通するように設置して、さらにコリメーターの外側は1mm厚のCd板を2重巻きして覆った。このコリメーターの効果は、 $2\theta = 40[\text{deg}]$ 程度以上の中角度のカウンターで非常に有効で、これによって $\lambda > 1[\text{\AA}]$ の熱中性子による空気散乱成分のバックグラウンドが激減した。

1990年6月、シンチレーション・カウンターの反対側に ^3He カウンターを新たに設置して、Vの標準試料を使ってS/N比の比較を行った。この実験から、シンチレーション・カウンターは ^3He カウンターに比べてバックグラウンドが非常に高いことがわかった。これはシンチレーターが中性子に伴って来る γ 線に対して敏感であることなどが原因である。シンチレーション・カウンターの横分解能は ^3He カウンターの倍程度も良く、これを利用したマルチ・チャンネルの扇状検出器は測定効率の点で非常に素晴らしいものであり、ブラッグ反射の測定には全く問題ない。しかし、散漫散乱の検出には ^3He カウンターの方が非常に有効となる。

1990年10～12月、 ^3He カウンターの前に受光ビームパスを取り付けて、さらにバックグラウンドを落とす。これと同時に、 $7\text{mm}\phi\times 10\text{mm}$ (軸方向[001])のAg-18.2 at.%Mn単結晶を試料とし、 ^3He カウンターを使った室温実験を行い、核散漫散乱の強度を初めてS/N比良く得ることができた。

1991年1～2月、 ^3He カウンターを5本並列にしてマルチ・チャンネル検出器にすることを考え、これに必要なカウンターシールドと専用のビームパスを製作した。バックグラウンドを考慮して、ビームパスの内、外壁には粉末 B_4C を塗布した。しかし、窓が広がったことによってバックグラウンドが増大したため、再びマルチ・チャンネル検出器の実現は断念せざるを得なかった。

1991年2～3月、再び1本カウンターの状態に戻し、受光ビームパスの内径、長さ、設置位置などを変化させながら、S/N比、計数効率、縦方向の分解能を調べた。その結果、パイプ型のビームパスでは縦方向の分解能を $a^*/10$ 程度以内に抑えることは難しかった。少しでも分解能を良くするために、試料の軸長と同じ程度までパイプを細くしたら計数効率の方が著しく悪化してしまうことがわかった。

1991年4月、S/N比と計数効率を落とさずに縦方向の分解能を向上させるために、受光ビームパスの代わりに自作のソーラースリットを設置した。これは、アルミのチャンネルを組み合わせて作成したもので、 0.1mm 厚のアルミ箔の両面に粉末 B_4C を塗布し、壁には 1mm 厚のCd+粉末 B_4C を敷き詰め、外壁は粉末 B_4C で固めてある。このソーラースリットにより縦分解能は $a^*/10$ 以内に抑えることができた。また、計数効率はパイプ型のビームパスと比べて劣らず、バックグラウンドの遮蔽効果は大きかったので、S/N比はさらに良くなった。この時点で、1本カウンターによる散漫散乱の3次元測定が十分可能であると判断した。

中性子線の散漫散乱の測定にはS/N比が最も重要である。しかし、分解能がある程度良くないと解析が困難となる場合がある。与えられたマシンタイムを最大限に使用して、S/N比、分解能、検出効率の優先順位を満たすようなビームラインの設定が必要であった。

1992年1月現在、FOXでは従来の扇状シンチレーション・カウンターのシステムと、今回作成した ^3He カウンター+ソーラースリットのシステムの両方を使い分けられるようにしてある。前者では、主に構造解析等のブラッグ反射の測定に使用でき、後者では、散漫散乱のような微弱な信号の精密測定に使用できる。各々の測定に関して、室温→11Kの間での低温測定が可能である。

3-2-3 低温4軸回折計

低温4軸回折計の立ち上げは、高エネルギー研究所工作センターとの共同で行われた。まず、既存の χ, ϕ 軸を完全に取り外し、工作センター製のxyzステージを既設の ω 軸テーブル上に設置した。この上にHuber製のオフセンター $\chi-\phi$ オリエンターを乗せた。次に、xyzステージのxy機構を使って、 ω 軸の回転中心と χ 軸の回転中心が完全に一致するようにした。16ビットマイコン(PC-9801DX)を使って、zステージ、 ω, χ, ϕ 軸をオリエンタル製のパルスモーターで駆動させた。Photo. 3.2に低温4軸回折計の写真を、Fig. 3.2にビームラインの概略図を示した。

使用した低温装置はAir Products社製のDisplexで、Huberのオフセンター $\chi-\phi$ オリエンターに装着できるようになっている。本体にはHeガスの供給管と回収管がつながれており、Heガスは付属の圧縮器によって循環される。冷却原理は、Heガスの圧力降下に比例して温度低下が起こるジュールトムソン効果である。また、シリコンダイオード温度センサーとヒーター線を使って、付属の温度制御器により室温から11Kまでの間の任意の温度で ± 0.3 K程度以内でPID制御ができる。

中性子透過用の窓には、非干渉性散乱断面積の小さいアルミニウム(0.5mm厚)で作成し、低温での温度安定性を考慮して3重の窓にしてある。内部の真空度はターボ分子ポンプによって 6×10^{-7} [Torr]程度に保たれる。試料温度を1週間連続で11Kに保つためには、内部を高真空にすることが重要である。

試料の温度媒体には7mm ϕ のアルミ円柱を使い、試料はスタイキャストで接着した。

3-2-4 中性子散漫散乱の測定方法

(1) 2θ の選択

1本カウンターの角度 2θ を最適に選ぶために、縦方向の分解能と試料中のAgの吸収係数とを考慮した。この2つの因子は互いに相反するものである。 2θ を低角にすると吸収はさほどでもないが縦分解能が劣化する。その一方、 2θ を高角にすると縦分解能は良くなるが、吸収が問題となる。この状況をFig. 3.3(b)~(d)に示した。磁気散漫散乱をなるべく高いS/N比で測定しようとするれば、磁気散乱因子が大きくなる最も低次の1, 0.5, 0を中心とする散漫散乱を測定すべきである。(b)の状態では吸収は全く問題ないが、縦分解能を $a^*/10$ 以下にするのは難しい。(d)の状態では縦分

解能を $a^*/20$ 程度にするのは簡単だが、Agの吸収が非常に大きく効いてしまう。(c)の状態では縦分解能は良いとは言えないが、1.0.5,0付近に(a)に示した $I(\lambda)$ の極大値が来るような状態となっており、入射強度の点では最適である。入射強度で得をしているので、縦分解能の悪さをソーラーリットによってカバーすることで、(c)の $2\theta = 17[\text{deg}]$ に決定した。

(2) 測定領域

TOF法は逆格子空間の原点から放射状に伸びた線上を同時に測定することができる。そこで、ある逆空間領域内を測定したい場合は、これを貫くような複数の線上を測定した後でメッシュ状に補間すればよい。測定領域はFig. 3.4に示した(1,0,0), (2,0,0), (1,1,0)の3点を低面とし、(3/2, 1/2, 1/2)を頂点とするような第一ブリルアンゾーンの体積の1/48空間である。この領域の測定のために、(1,0,0), (1,1,0), (1,1/3, 1/3)の3点でできる三角形内を $a^*/40$ または $a^*/80$ で格子状に刻み、これらの格子点を通るような線上を測定する。測定後、h, k, lの等間隔の刻みへ補間し直すことによって領域内のデータを得る。

(3) UBマトリックスの決定

中性子線の場合は、試料を完浴にして透過法により散乱線を取ることができる。このため、 ω は $2\theta/2 = 8.5[\text{deg}]$ に固定したまま、 χ と ϕ のみで3次元測定ができる。さて、X線の場合とは違って波長 λ が決定されないので、UBマトリックスを決定するために、疑似的に λ を固定する方法を取った。まず、適当に λ を固定してブラッグ反射(h, k, l)に対する 2θ を計算する。 ω は $2\theta/2$ にする。 χ, ϕ は測定位置の $\chi_{\text{obs}}, \phi_{\text{obs}}$ である。

(4) TOF信号の取り込み

^3He カウンターからの信号は、はじめにタイムアナライザー(TA)へ入力される。ここでは、陽子線パルスがターゲットへ入射されたときのトリガー信号を時間の原点とし、時間 $t \sim t + \Delta t$ の間に検出される信号を512chへ分配する。こうして得た信号はプリアンプで増幅され、バルクメモリー、CAMACモジュールを介してDEC-VAXへ記録される。

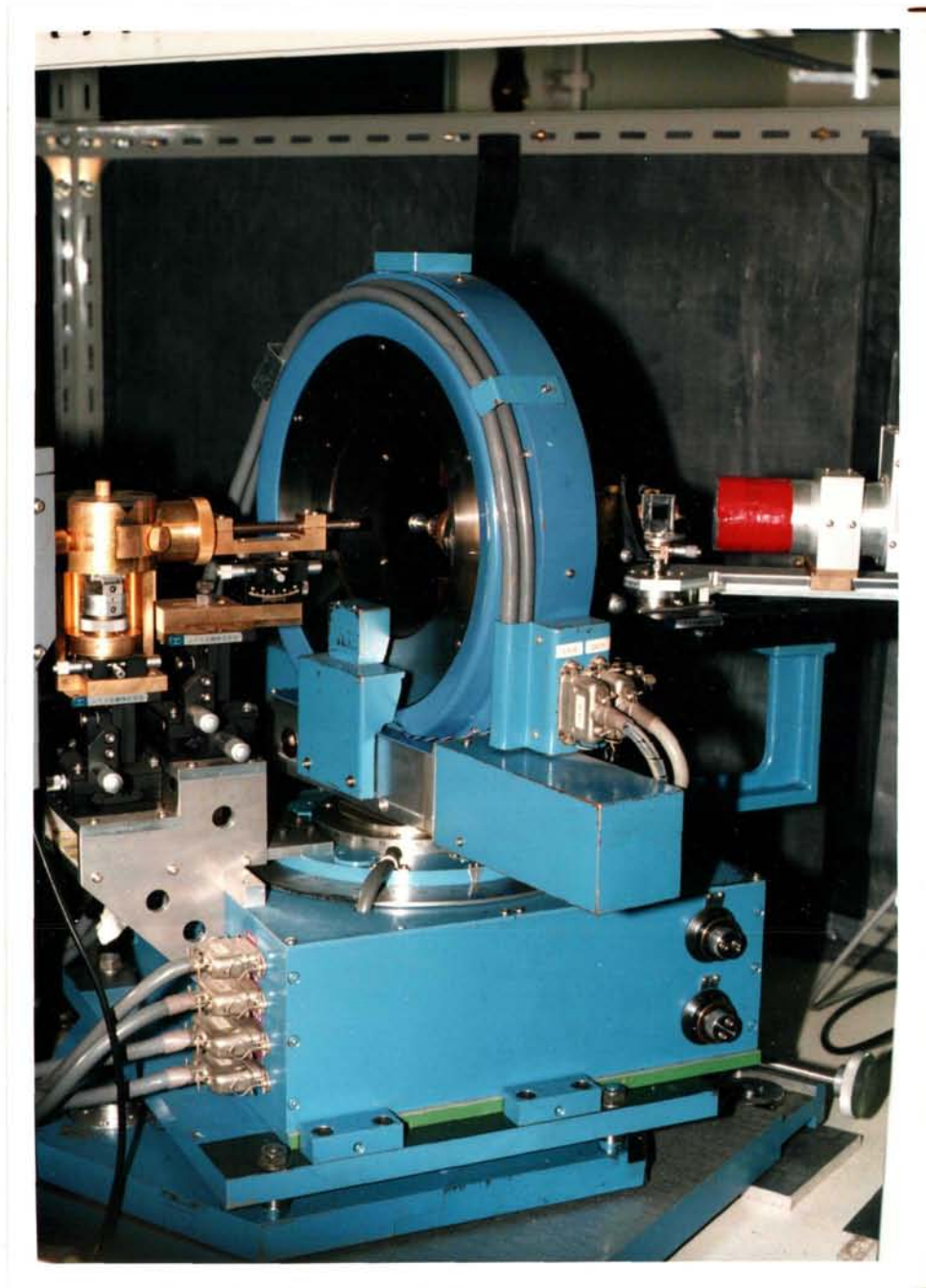


Photo. 3.1 X線の実験で使用した測定装置.
[オンセンター4軸回折計]
(筑波大学物理工学系大嶋研究室)

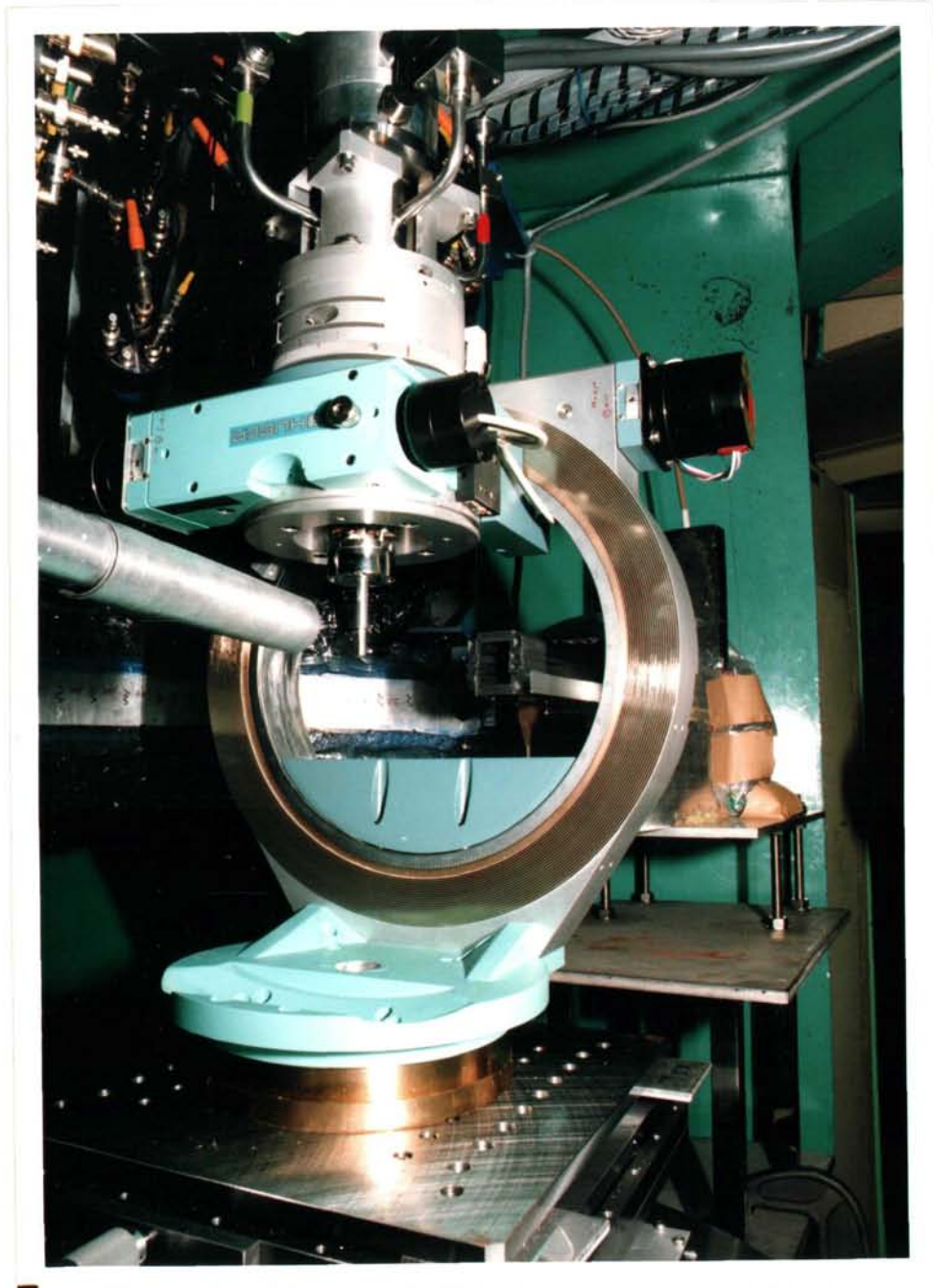
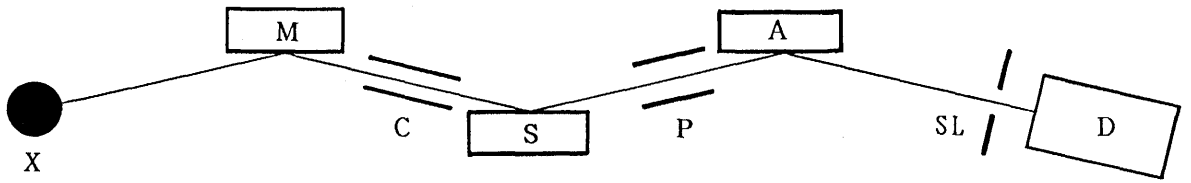
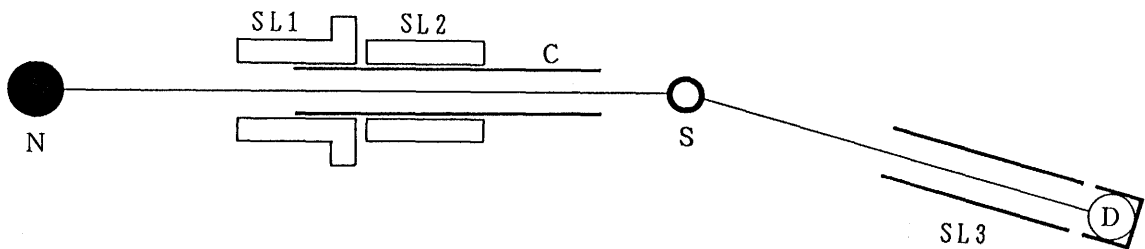


Photo. 3.2 中性子線の実験で使した測定装置。
[オフセンター4軸回折計+低温装置]
(高エネルギー物理学研究所 KENS-FOX)



- X : X線源 (Cuターゲット)
- M : HOPGモノクロメーター (縦湾曲)
- C : コリメーター
- S : 試料
- P : ビーム・パス
- A : HOPGアナライザー
- SL : スリット
- D : シンチレーション・カウンター

Fig. 3.1 X線の実験で使した光学系.



- N : 中性子線源
- SL1 : Feスリット
- SL2 : B₄Cスリット
- C : コリメーター (A1製, 内壁: B₄C, 外壁: Cd)
- S : 試料
- SL3 : ソーラーズリット
- D : ³Heカウンター

Fig. 3.2 中性子線の実験で使したビームライン.

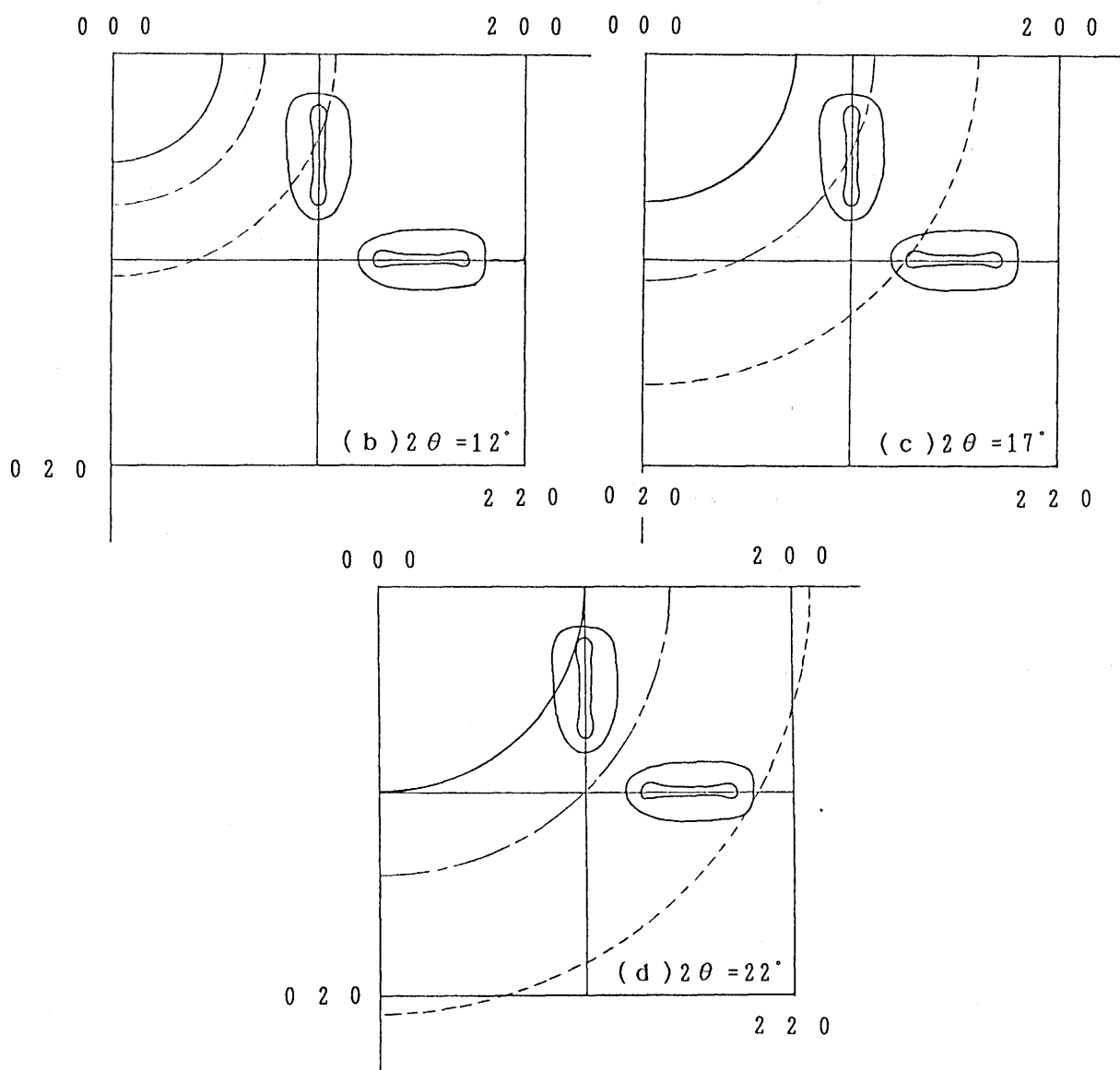
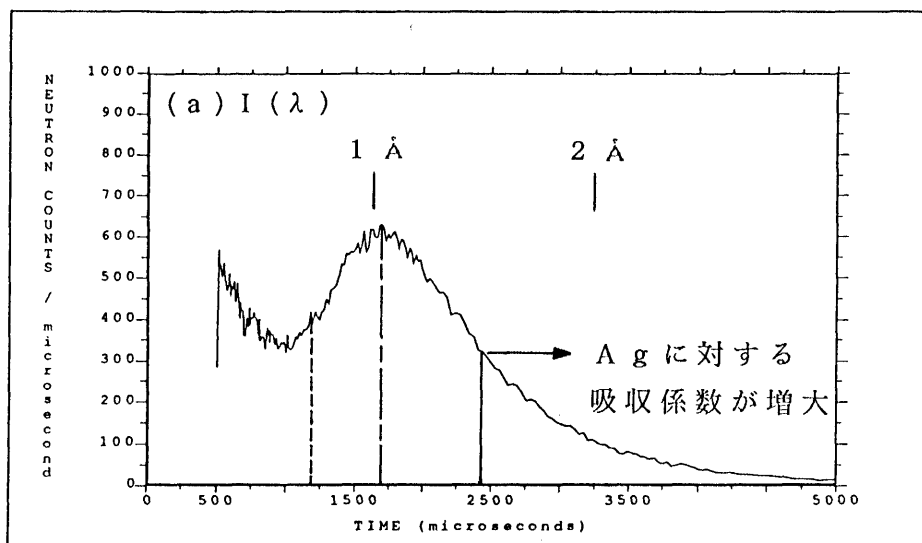


Fig. 3.3 2θ の決定の方法の説明図. (a) $I(\lambda)$: V で測定,
 (b)~(d) 2θ に対する逆空間上での $I(\lambda)$ の移動を表す図,
 (b) $2\theta = 12^\circ$, (c) $2\theta = 17^\circ$, (d) $2\theta = 22^\circ$.

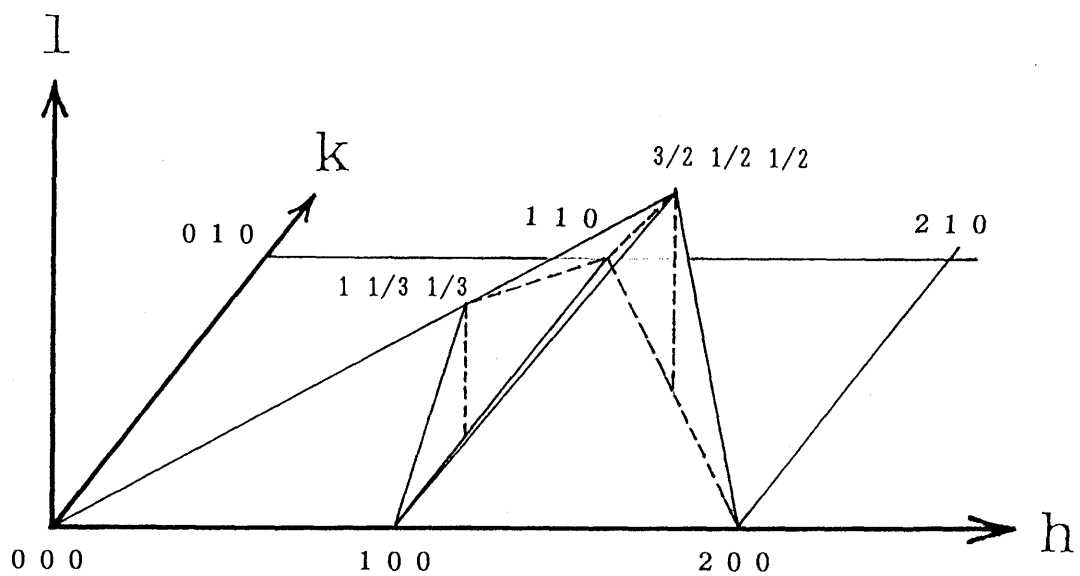


Fig. 3.4 中性子線の実験での測定領域。
 第1ブリルアンゾーンの1/48の体積。
 (100, 200, 110を底面とし頂点 $3/2, 1/2, 1/2$ の三角錐)

参考文献(第3章)

- 1) K. Kohra: X線回折(共立実験物理学講座20)p. 133.
- 2) N. Niimura: 日本結晶学会誌16(1974)355.
- 3) 日本金属学会編: 回折結晶学(丸善, 1981)p384.

第 4 章 実 験

- 4 - 1 単結晶育成と試料整形
- 4 - 2 X線散漫散乱の実験結果
- 4 - 3 中性子散漫散乱の実験結果
- 4 - 4 帯磁率の測定

第 4 章 実 験

4 - 1 単結晶育成と試料整形

A g - M n 合金の状態図 (Atomic Phase Diagram) を Fig. 4.1¹⁾ に示す。A g の組成が大きい側で fcc の固溶体を作るが、M n が十分希薄でない限り室温では 2 相分離を起こす。高温の不規則 fcc 相を得るには、高温から急冷しなければならない。M n の固溶限は約 47 at. % M n であるが、室温へ急冷できるのは 30 ~ 35 at. % M n が限度であると考えられる。今回は、Fig. 4.1 の中に書き加えた 3 つの単結晶試料 (13.3 at. % M n、20.8 at. % M n、28.1 at. % M n) の単結晶育成に成功した。図中の ○ 印は急冷温度を示す。以下では、X 線と中性子線の両方の実験に使用することができた A g - 20.8 at. % M n 単結晶の作成法について詳細に説明する。

(1) 多結晶作成

原料の A g は 99.99% で 2mm φ 以下の球状のものを、M n は 99.99% で塊状のものを使用した。A g は処理なしで使い、M n は希硝酸で表面の酸化物を完全に溶かした後、メノウの乳鉢で砕いた微粉末状にしてから使った。A g : M n の組成比を 78 : 22 とし、試料の体積がおよそ 13 φ × 20mm になるように秤量した。これらを 12 φ の石英管に真空封入し、ガス-酸素バーナーであぶりながら溶融させ、20分程度よく振りながら均一化させた。このとき石英と M n の反応物が内壁に生じたため石英管の色が灰白色に変化した。均一化後、合金が融点以下の温度になってから石英管を砕いて氷水中へ急冷した。表面の反応物をダイヤモンド・ヤスリでよく落した後、さらに希硝酸によって表面のエッチングを行った。

(2) 単結晶育成

中性子線散乱の実験には、1 cc ほどの体積をもち単一グレインで組成ゆらぎの少ない巨大単結晶試料が要求される。上記のようにして得た多結晶を元に、ブリッジマン法により巨大単結晶育成を試みた。使用したブリッジマン炉はシルコニット発熱体を耐火レンガと石綿で完全に囲んで作成した。試料の下降にはシンクロナス・モーターを動力に使い、下降速度をプーリーの組合せで調節することで、数段階の速度が選べるようにした。

多結晶試料の塊を結晶成長用るつぼに入れ、さらなるつぼを16φの石英管へ真空封入した。これに1mの白金線をつなげ、ブリッジマン炉のプーリーに巻きつけた銅線に結んで炉中に吊した。炉心の最高温度は融点から約50℃高い温度に設定した。このときの炉の温度勾配は約10℃/cmで、この温度勾配の中を1.0cm/hrsで試料を降下させた。成長終了後、約850℃で石英管を割り氷水中へ急冷した。

結晶成長用るつぼとしてはQuartz、Graphite、Al₂O₃、ZrO₂を使用した。そのいずれもがMnと反応したため、育成後の試料には多数のグレインが含まれていた。この原因は、Mnが多く元素と直接反応して化合物を作り易いために、Quartzに対してMnSiO₃、Graphiteに対してMn₃C、Al₂O₃やZrO₂に対してMn酸塩などが生成し、るつぼ壁に生じた反応物が結晶成長を妨げたためである。しかし、るつぼをZrO₂を選び、なるべく反応物が生成しないようにるつぼ中の融解時間を1時間程度に制限し、降下速度も2.9cm/hrsと早めて育成させて、約850℃から氷水中へ急冷したところ、結晶全体が単一グレインで13mmφ×20mmの巨大単結晶が得られた。Al₂O₃をるつぼを選び同条件で育成させてもやはり良質な単結晶が得られたが、急冷後るつぼが割れず、少量の反応物によって結晶をるつぼから取り出せなくなってしまった。無理に取り出そうとしたら、結晶が比較的柔らかいので内部まで歪が入ってしまった。その一方、ZrO₂はそれ自体が非常に割れ易いので急冷後るつぼが完全に砕け、結晶が歪なく取り出せる利点があった。

(3) 試料整形

単結晶の上端部のラウエ写真から、成長方向が[001]方向に近い(20°程度のずれ)ことがわかった。そこで、結晶の[001]方向を垂直方向に固定し、内径8φ肉厚0.5mmの銅管を電極とした放電加工機によって円柱形に切り出した。これを希硝酸でエッチングして、7mmφ×16mmの[001]方向を軸にもつ円柱形試料を中性子用試料とした。また、残り部分から(210)面が表面になるようにダイヤモンド・カッターによって切り出し、10mmφの面積をもつ平板試料をX線用試料とした。

さらに、X線の実験のために、Mnの出発組成を15at.%と30at.%として、Quartz管を用いて単結晶試料を育成した。これらには少量のグレインが存在したが、一つの大きなグレインが表面に出るような(210)面で切り出したものを試料とした。

(4) X線用試料の表面処理

ダイヤモンドカッターで切られた表面には円弧状の切り痕が残ったので、これが消えるまで#3000の紙ヤスリでよく磨いた。次に、紙ヤスリによって付いた細かい傷をなくすために、 $1\mu\text{m}$ 粒のダイヤモンドペーストを使って表面が鏡状になるまで磨いた。この状態で、氷塩水によって約 -5°C に冷やした希硝酸(50%)による化学研磨を行った²⁾。化学研磨を始めると同時に、スポイトを使って液を表面へ吹き付ける動作を行った。10数分後に表面がやや白色化した。約40分後には表面全体の白い部分が完全に消え去り、この時を終了とした。終了時には、約 5°C に冷やした蒸留水を別に用意しておき、スポイトの吹き付けを行いながら蒸留水を研磨液へ大量に注いだ。蒸留水によって薄まった液を素早く捨てて再び蒸留水を注ぎ、表面に付着している研磨液をスポイトで十分に落とす。この動作を数回繰り返した後、試料を取り出し乾燥させた。このとき、試料表面の研磨液の除去が不完全な場合、すぐに表面が白み始めるが、これは AgNO_3 が生成したためである。こうして出来上がった試料には絶対に水道水を付着させないように注意した。少しでも付着すれば、 AgCl が生成してしだいに表面は白み出す。このような残留塩は、X線散漫散乱の測定の際にデバイリングや余計なバックグラウンドとなって測定結果に非常な悪影響を及ぼす。

(5) 組成分析

Ag-Mn 合金についての組成と格子定数の測定値が、Raub and Engel(1946)³⁾により与えられてる。しかし、組成に対する格子定数の変化が非常に小さく、デバイ写真より得た格子定数からは組成を正確に決めることはできない。そこで、すべての試料についてEPMA(Electron probe micro analysis:電子線微小分析)を行った。

EPMAは筑波大学分析センターの装置を使用して行った。定性分析の結果、検出された特性X線には Ag と Mn のみで、るつぼとの反応物の Si 、 Zr 、 O などは検出されなかった。したがって、るつぼと Mn との反応物は表面のみで内部には浸透していないことがわかった。続いて行った定量分析の結果をTable. 4.1にまとめた。

出発組成	分析組成	標準偏差
15.0	13.3	± 0.3
22.0	20.8	± 0.3
30.0	28.1	± 0.5

Table. 4.1 組成分析結果(単位:at. %Mn).

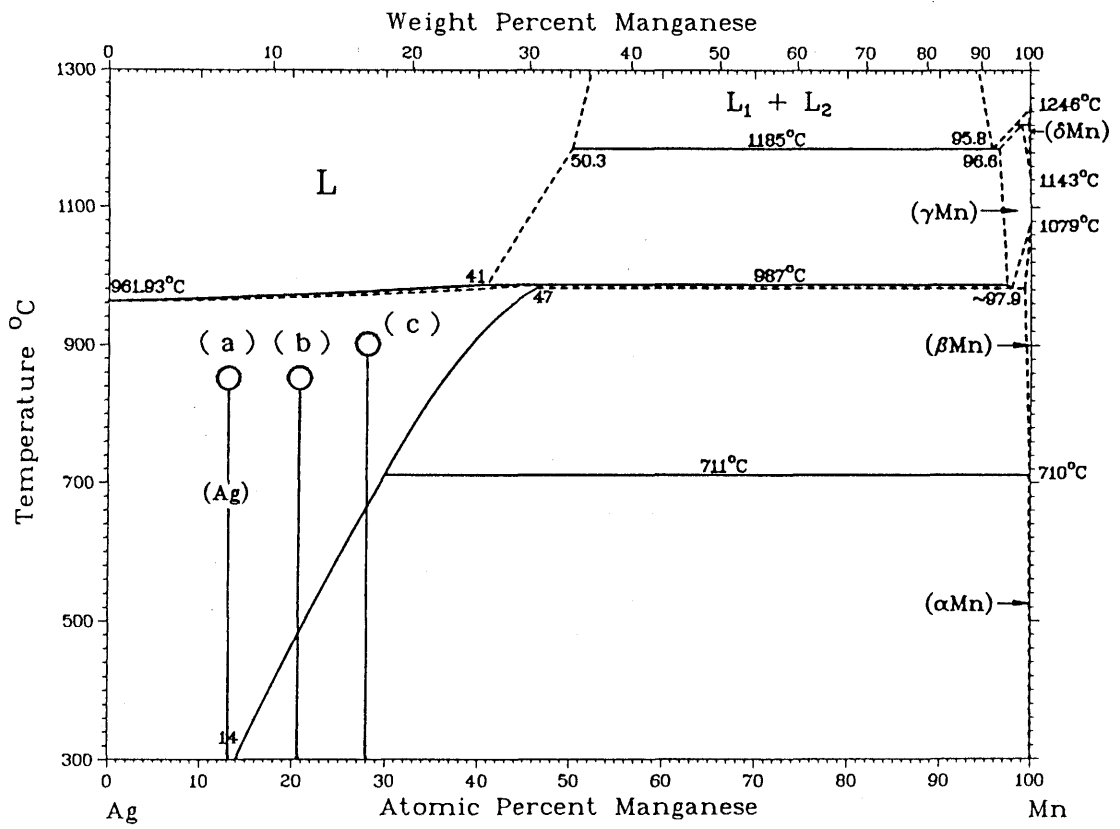


Fig. 4.1 Ag-Mn合金の状態図。(文献1より転載)
 (Ag)が不規則fcc相。o印は急冷温度を示す。

(a) Ag-13.3at.%Mn

(b) Ag-20.8at.%Mn

(c) Ag-28.1at.%Mn

4 - 2 X線散漫散乱の実験結果

4 - 2 - 1 強度分布

X線散漫散乱の強度分布を3種類の試料について測定した。X線発生装置のタングステン・フィラメントにかける電圧、電流を50kV, 200mAとし、時定数を120秒に選んだ。(h, k, 0)面上の強度分布をFig. 4.2に示す。3つの試料ともに、逆格子点1, 1/2, 0と等価な位置を中心とした、非常に異方性の強い散漫散乱が観測された。特に、20.8at. %Mnの散漫散乱強度は強く、ほぼ1, 0.3, 0、1, 0.7, 0とこれらに等価な点に極大が存在し、その間を尾根のように高い強度が存在していた。すべての試料について、散漫散乱は1, 1/2, 0を中心にした非対称であり、Ag原子とMn原子サイズの違いによる結晶格子の静的歪が大きいことがわかった。ブラッグ点200と220周りに異方的に広がっている強度分布は、格子振動による熱散漫散乱である。また、逆格子点100, 110, 210で鋭く観測された波長 $\lambda/2$ によるブラッグ反射は除外してある。

200, 220ブラッグ点を中心として描かれた小楕円はブラッグ反射の半値幅であり、結晶のモザイクの広がりを含めた装置の分解能を表す。これらの大きさに比べて散漫散乱強度の変化は緩やかなので、分解能の補正は全く必要なかった。

Borie-Sparksの解析法に必要なFig. 2.1の3次元領域は $a^*/40$ で刻むと合計10131点になるが、ブラッグ反射の近傍のみは $a^*/20$ 刻みとして全部で約6000点に削減し、これを一点120秒で測定した後で、補間によりすべて $a^*/40$ 刻みのデータとした。

4 - 2 - 2 バックグラウンドの測定

X線散漫散乱の測定強度には、蛍光X線、空気散乱などによるバックグラウンド強度(以下Bkgと略す)が含まれている。Bkgは 2θ のみに大部分が依存すると考えられるが、これを測定データから分離するのは非常に困難である。また、測定データの極小値を集めてBkgとすることもできない。なぜなら、極小値にはラウエ単調散乱程度の散漫散乱強度が存在するため、Bkgとしては見積過ぎとなるからである。そこで、Si平板結晶を試料として測定した強度を近似的にBkgとした。Si表面はダイヤモンドペースト(1 μ m粒)でよく磨き鏡面状に仕上げたものである。測定は 2θ , θ を固定して、 χ , ϕ を50通りに変化させ最も低い強度をこの 2θ でのBkgとした。Fig. 4.3には散漫散乱の極大強度の4本のラインスキャンとBkgの測定値を示した。

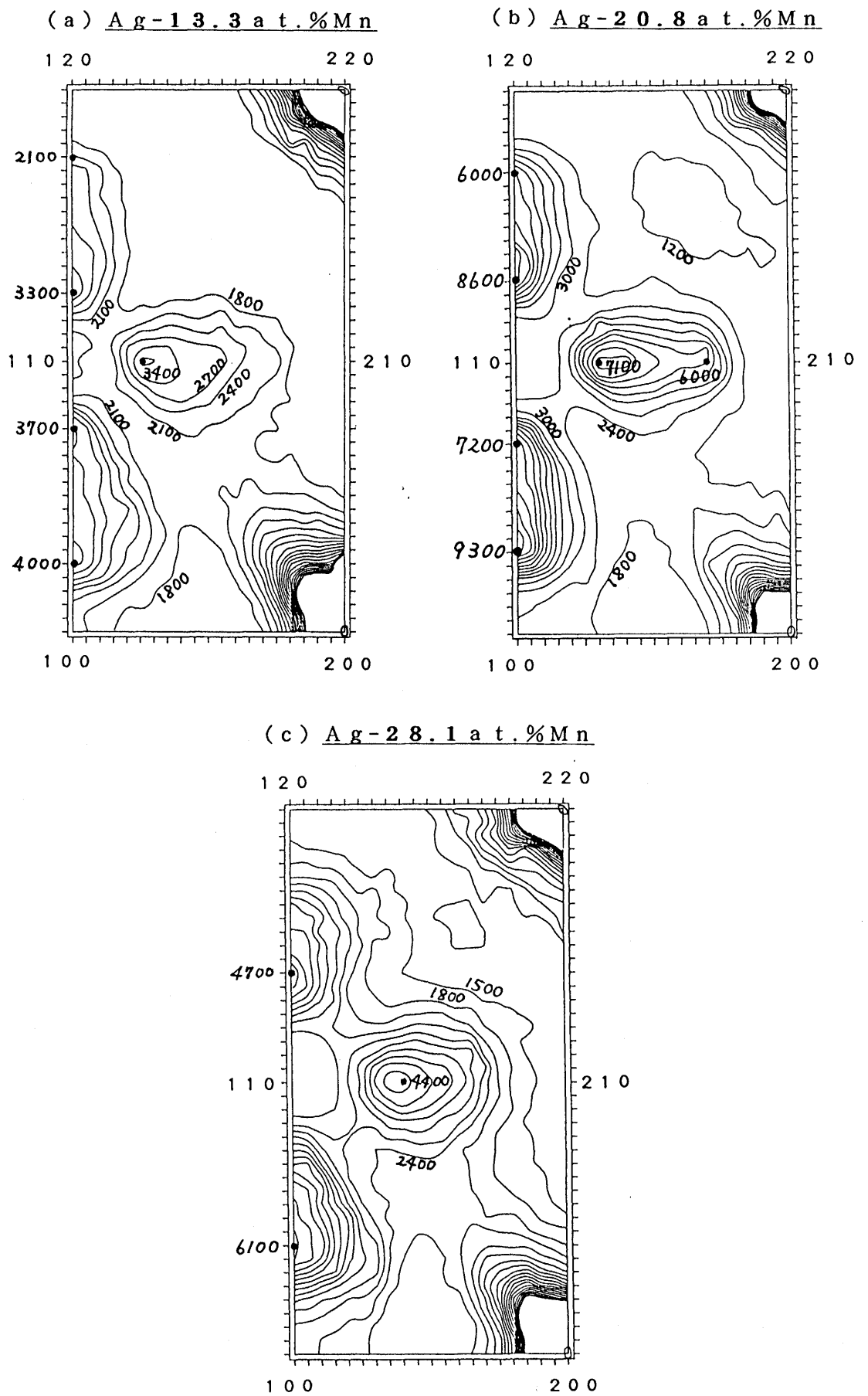


Fig. 4.2 X線散漫散乱の観測強度分布. [counts/120sec.]

	試料	等高線の間隔
{ a }	Ag-13.3at.%Mn	300 [counts]
{ b }	Ag-20.8at.%Mn	600 [counts]
{ c }	Ag-28.1at.%Mn	300 [counts]

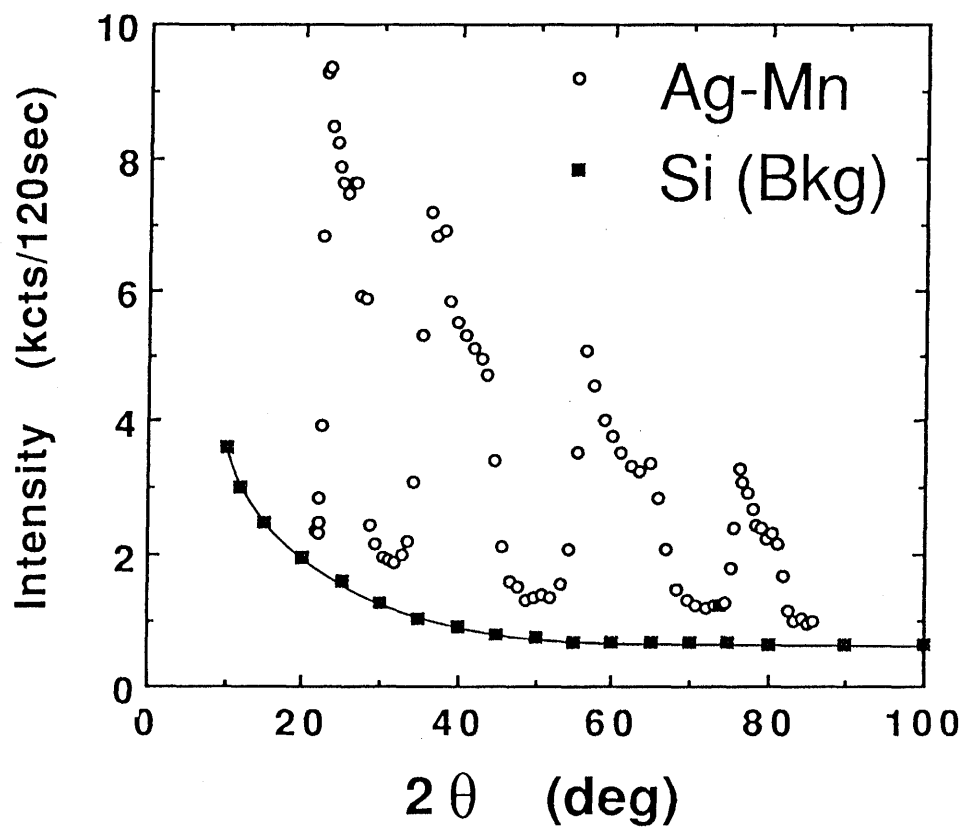


Fig. 4.3 Siによって決めたバックグラウンド強度と
 Ag-20.8at.%MnからのX線散漫散乱の観測強度。
 低角から(1, 0, 0→1, 1, 0), (1, 1, 0→1, 2, 0),
 (1, 2, 0→1, 3, 0), (1, 3, 0→2, 3, 0).

4-3 中性子散漫散乱の実験結果

4-3-1 散漫散乱の室温測定結果

Fig. 4.4(a)に $[1, 0.05, 0]$ 方向、(b)に $[1, 0.30, 0]$ 方向についての室温測定結果を示した。図中で、低い方の強度分布はバックグラウンドである。室温測定は低温測定と全く同条件で行い、低温装置の窓を取り付けて真空排気をした状態である。円柱試料はA1の試料台にスタイキャストで固定した。TOF=1000[μ s]付近にある鋭いピークは、低温装置のA1窓とA1の試料台からのデバイリングである。また、A1の試料台に何も付けない状態での測定強度を近似的にバックグラウンドとした。

Fig. 4.2(b)のX線散漫散乱の測定結果を見ると、 $[1, 0.05, 0]$ 方向では散漫散乱強度は低いので中性子の結果もFig. 3.3(a)の $I(\lambda)$ と同様な強度分布になっている。一方、 $[1, 0.30, 0]$ 方向は散漫散乱の極大強度を丁度通るので、 $I(\lambda)$ の極大付近にその強度が乗っている。S/N比は散漫散乱強度が最も弱い室温の $[1, 0.05, 0]$ 方向で3/1、室温の $[1, 0.30, 0]$ 方向では9/1であった。Oak Ridge国立研究所で行われたIshibashi *et al.* (1985)⁴⁾の室温の結果と比較すると、今回の結果の方がS/N比が良かった。

3次元的な測定は、Fig. 3.4のハッチをした面積を $a^*/40$ 刻みで行った。 $(h, k, 0)$ 面上から縦方向へ離れ、散漫散乱強度が比較的弱くなった領域は $a^*/20$ 刻みとし、合計約70本を1本当たり約4時間で測定した。TOFデータの規格化に使う中性子波長分布 $I(\lambda)$ は、試料と同形でほとんど同サイズのパナジウムからの非干渉性散乱強度を測定して得た。

4-3-2 散漫散乱の低温測定結果

Fig. 4.5(a)に $[1, 0.3, 0]$ 方向、Fig. 4.5(b)に $[1, 0.7, 0]$ 方向の室温と低温(11K)の測定結果を示す。Fig. 4.5(a), (b)ともに室温の核散乱成分の上に、磁気散漫散乱成分が強く成長している。磁気散漫散乱は $1, 0.3, 0$ および $1, 0.7, 0$ 付近を中心に非常に鋭い強度分布をもっていたので、この周辺は $a^*/80$ 刻みで測定した。また、2つの極大値から少し離れるとすぐに強度は減衰したので、弱くなるにつれて $a^*/40 \sim a^*/20$ 刻みとした。

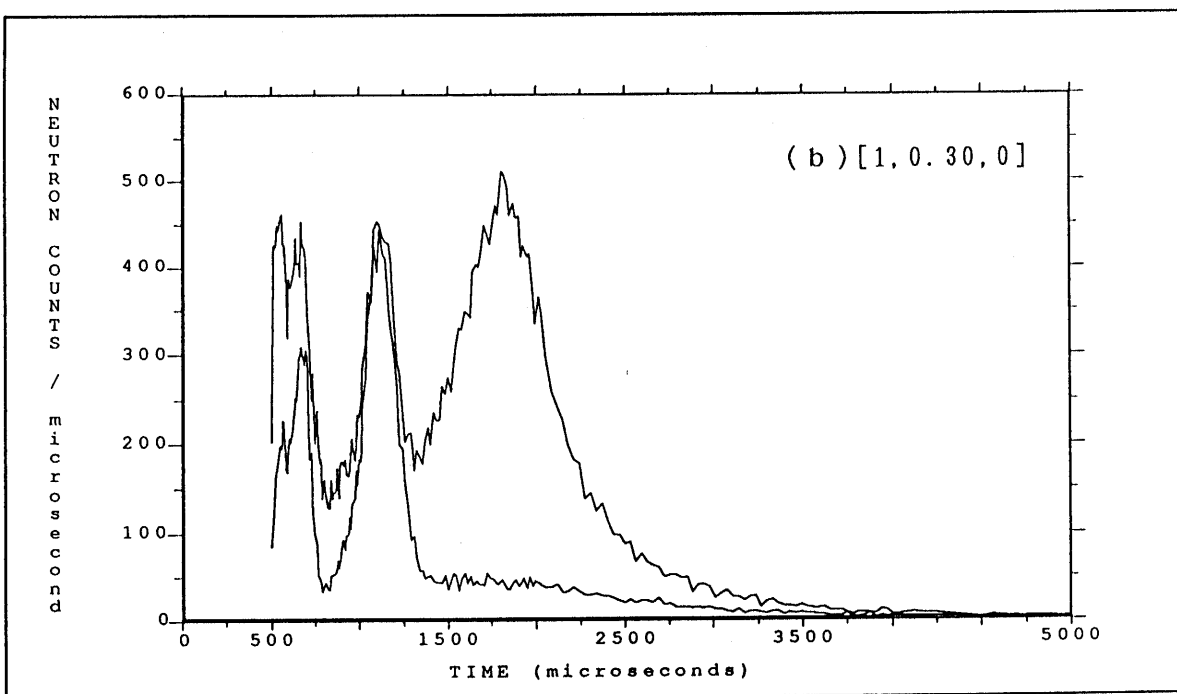
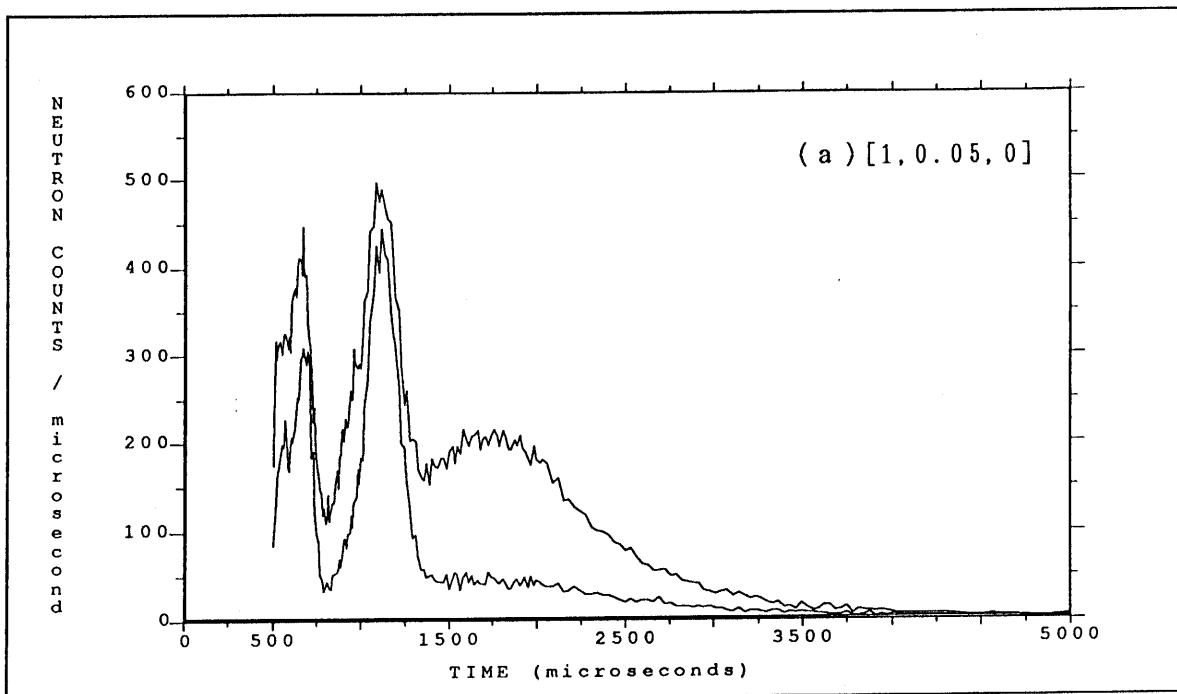


Fig. 4.4 中性子散漫散乱の室温測定結果とバックグラウンド。
 (a): [1, 0.05, 0]、(b): [1, 0.30, 0].
 低い強度分布はBackgroundを示している。

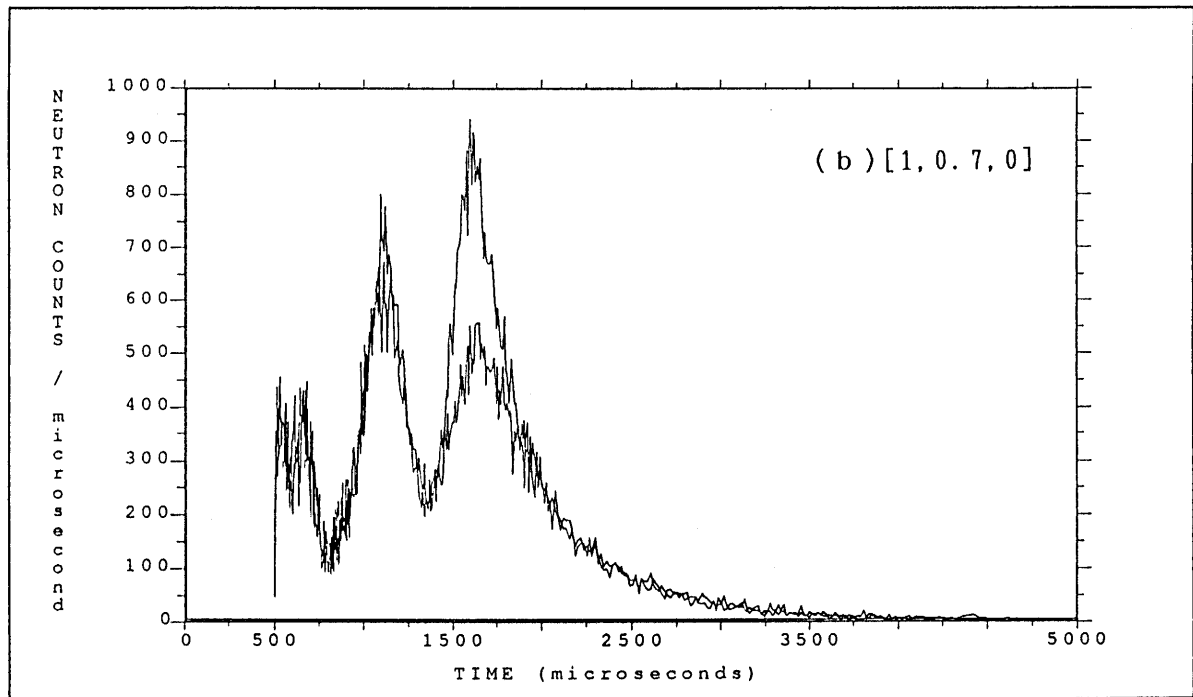
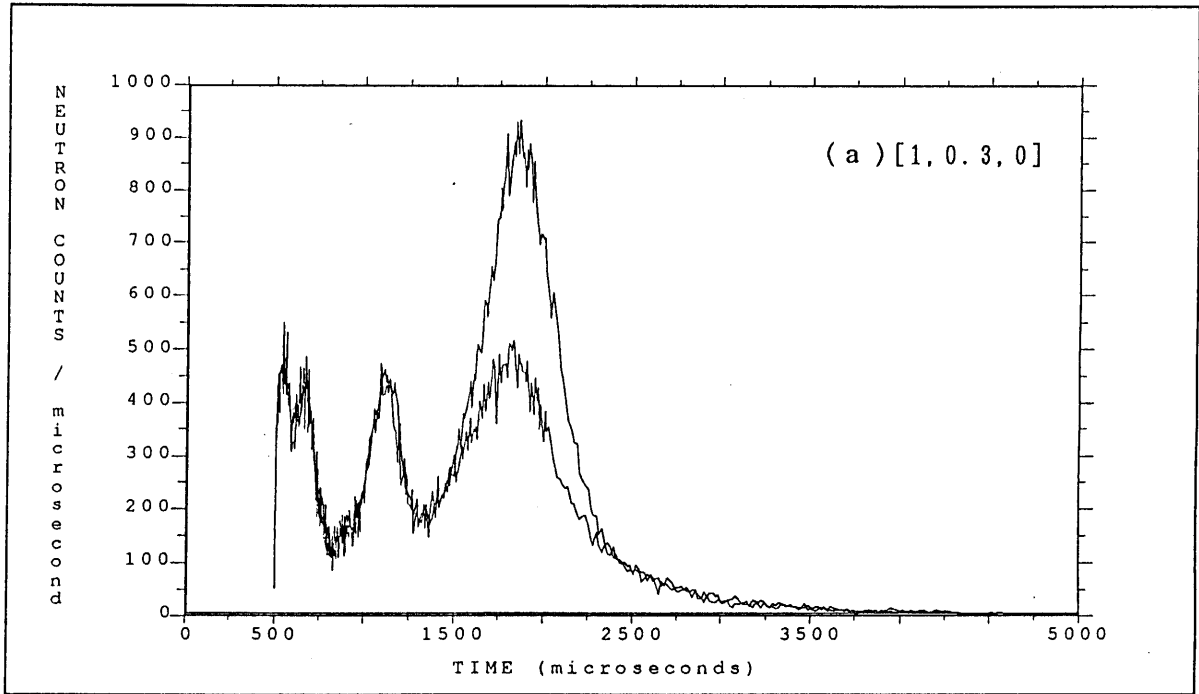


Fig. 4.5 中性子散漫散乱の低温(11K)および室温測定結果.
 (a):[1, 0, 3, 0]、(b):[1, 0, 7, 0].
 低い強度分布が室温、高い強度分布が低温.

4-3-3 磁気散漫散乱ピークの温度変化

[1, 0, 3, 0]方向に結晶を固定し、磁気散漫散乱ピークの温度変化を測定した。AC帯磁率の測定から T_g は69Kであったので、70Kを挟んで ± 30 Kは5K刻みとし合計20温度を1温度約5時間で測定した。そのピーク値の結果をFig. 4.6(a)に、半値幅をFig. 4.6(b)に示した。測定結果は T_g 付近で何の異常も示さなかった。この結果についての議論は考察で行う。

4-4 帯磁率の測定

3つの試料についてSQUIDを使ったDC帯磁率の測定を行った。測定用試料はX線や中性子線の実験で用いた単結晶から切り出した $5 \times 5 \times 1$ mmの平板である。測定は印加磁場 $H=100$ [G]で5Kから300Kまで行い、高温側のデータにキュリー・ワイス則を適用して最小自乗法で、キュリー温度 Θ 、有効ボーア磁子 P_{eff} 、スピン角運動量 S を求めた。以上の量を精度良く決めるために、磁場を強くしたことから T_g 付近のピークは鋭くならず、 T_g を正確に決めることはできなかった。そこで、 T_g の決定については印加磁場 $H=0.8$ [0e]の低磁場でのAC帯磁率の測定を行って決定した。

Fig. 4.7(a)にAg-20.8at.%MnのDC帯磁率の無磁場冷却(ZFC)および磁場中冷却(FC)での結果を示す。ZFCではSG特有のカスパが観測され、FCでは T_g よりも高温側ではほとんどZFCと一致するが低温側では一定値に近い値を取った。これらは、典型的なSGの振舞いを示している。Fig. 4.7(b)ではFig. 4.6(a)のZFCの結果に対する逆帯磁率を示した。直線は、高温側のデータにキュリー・ワイス則を適用して引いた。直線から外れ出す温度 T_0 は $165(\pm 5)$ [K]であった。この温度より低温側でスピン間に相関が存在することがわかる。

Fig. 4.8(a)にはDC帯磁率の組成変化を示した。すべてZFCによる結果である。13.3at.%Mnと20.8at.%Mnとは非常に似たカスパの形と極大値の大きさをもつが、28.1at.%Mnでは他の2つとは全く異なり、Fig. 4.8(b)でわかるように絶対値が1/10程度になりカスパの形は広がっている。

Fig. 4.9には磁気天秤を使って測定したAC帯磁率の20.8at.%Mnに対する結果を示した。Fig. 4.7(a)とは違って、ピーク付近は非常に鋭くなった。Fig. 4.10には過去の測定データ⁵⁾と今回決定した T_g の値を併せて、Ag-Mn合金の磁気相図を作成した。Table. 4.2に今回得られた結果をまとめた。

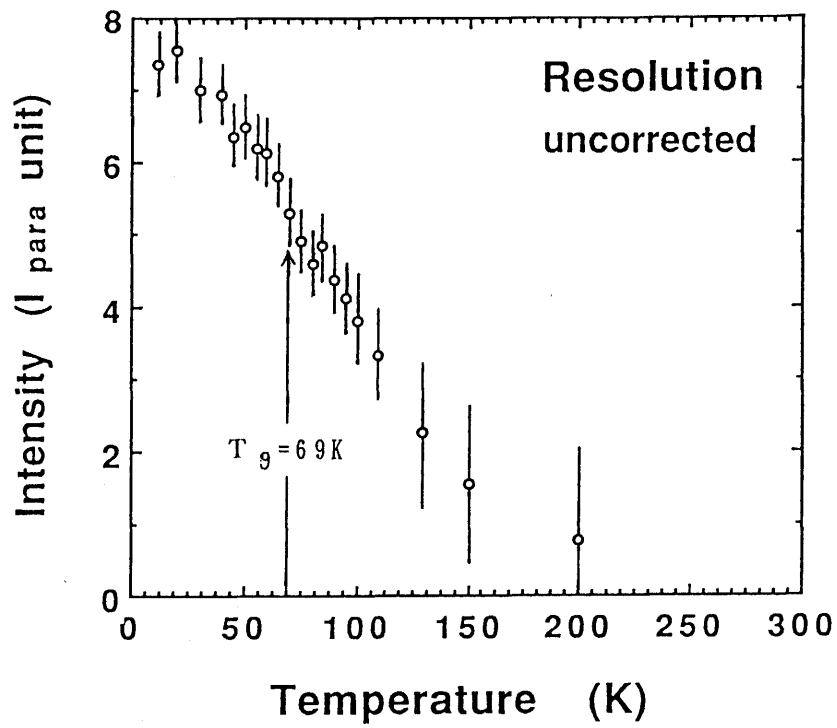


Fig. 4.6(a) 磁気散漫散乱のピーク値の温度変化。
 (各温度での分解能補正はしていない。)

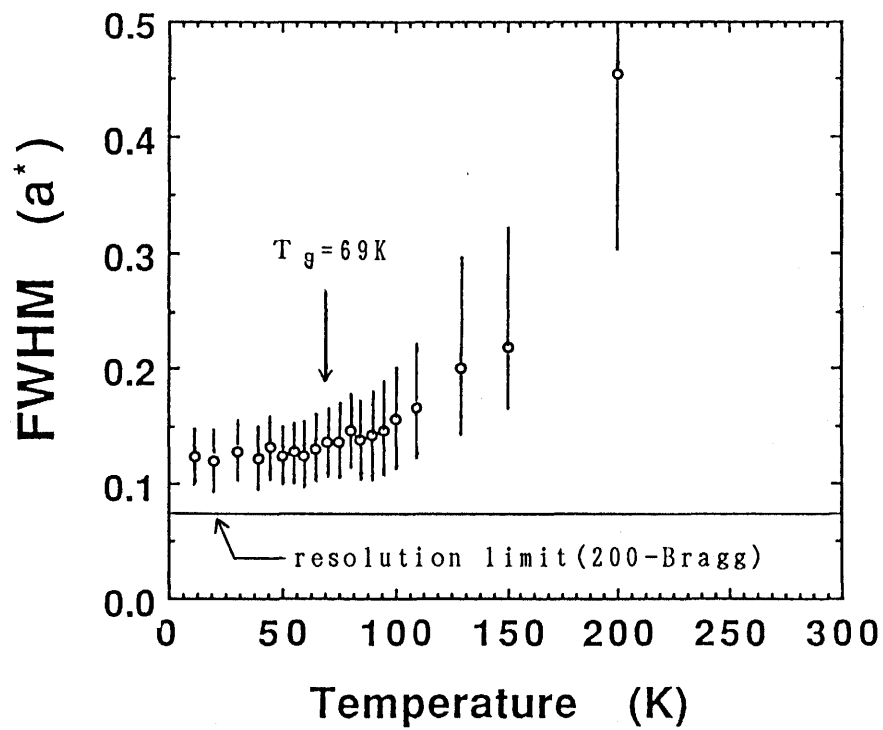


Fig. 4.6(b) 磁気散漫散乱の半値幅の温度変化。
 ([1, 0, 3, 0]方向の半値幅。)
 (各温度での分解能補正はしていない。)

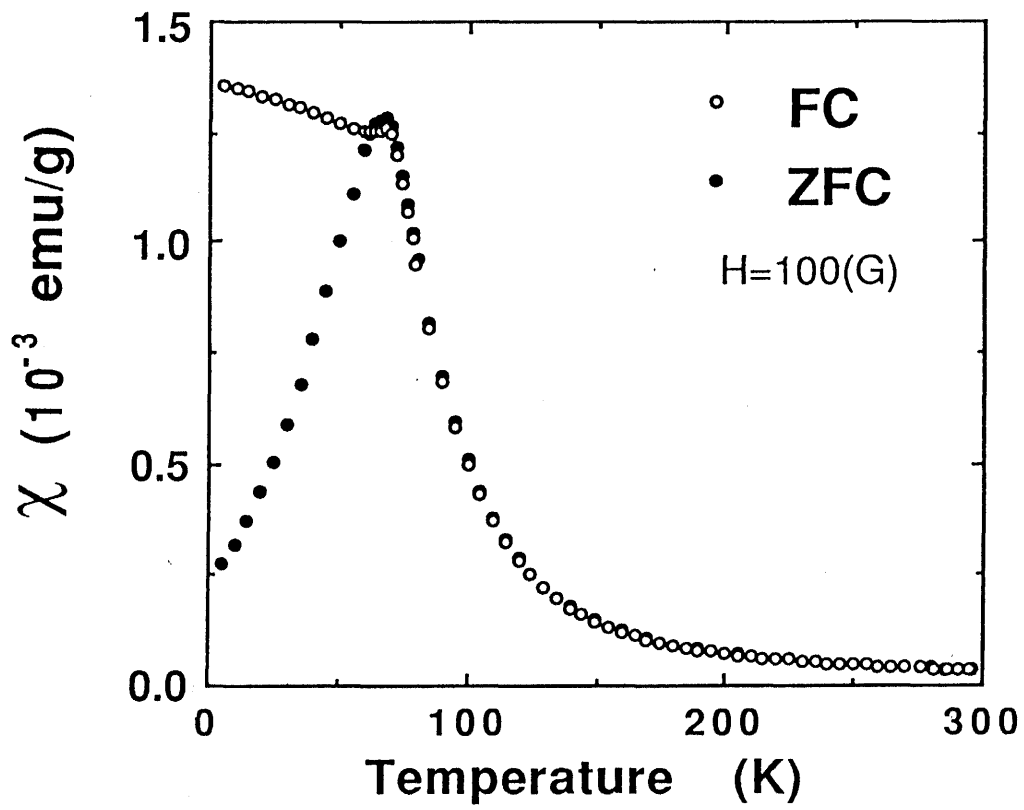


Fig. 4.7 (a) Ag-20.8at.%Mn の DC 帯磁率 (SQUID).
 印加磁場 $H=100$ [G].
 ZFC: 無磁場冷却, FC: 磁場中冷却.

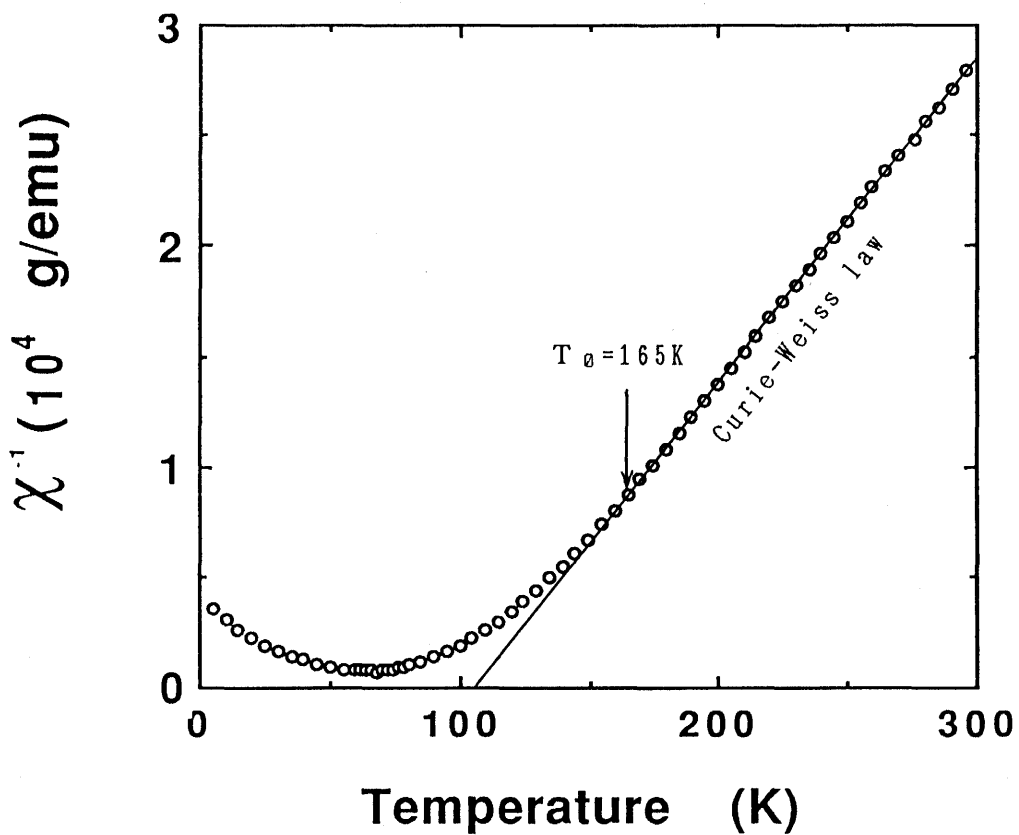


Fig. 4.7 (b) Ag-20.8at.%Mn の逆帯磁率.
 (Fig. 4.5 の ZFC)

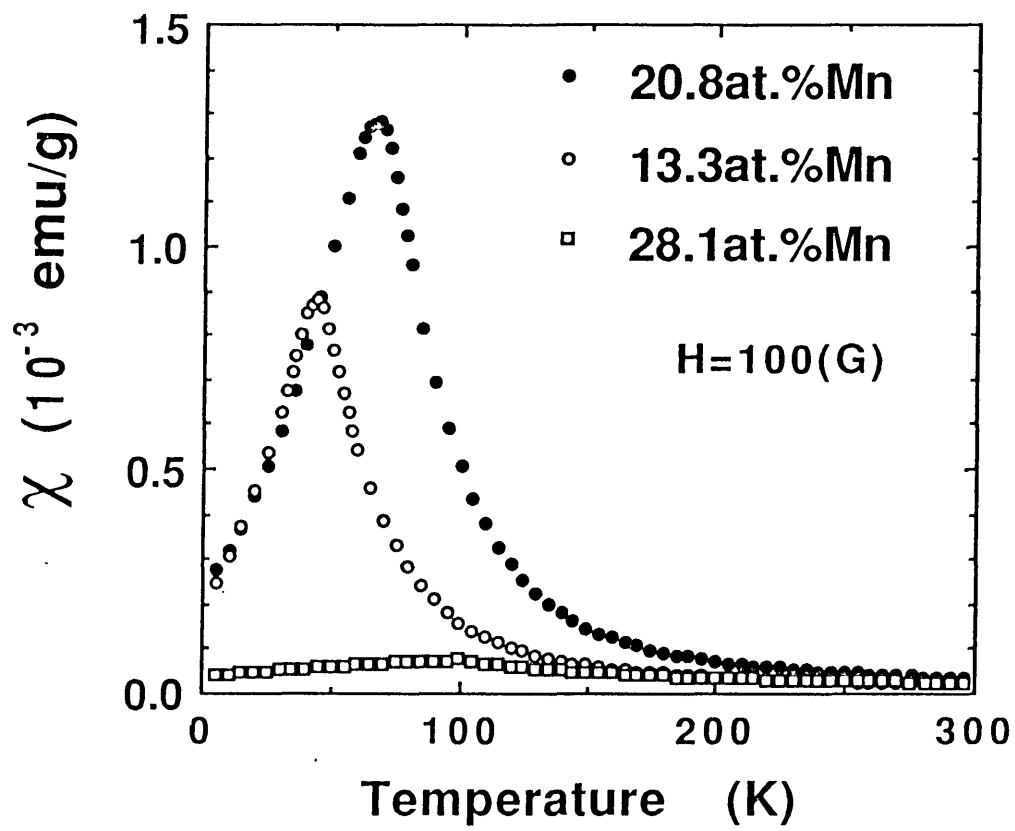


Fig. 4.8 (a) DC 帯磁率 (SQUID) の組成変化.
印加磁場 $H=100$ [G], ZFC.

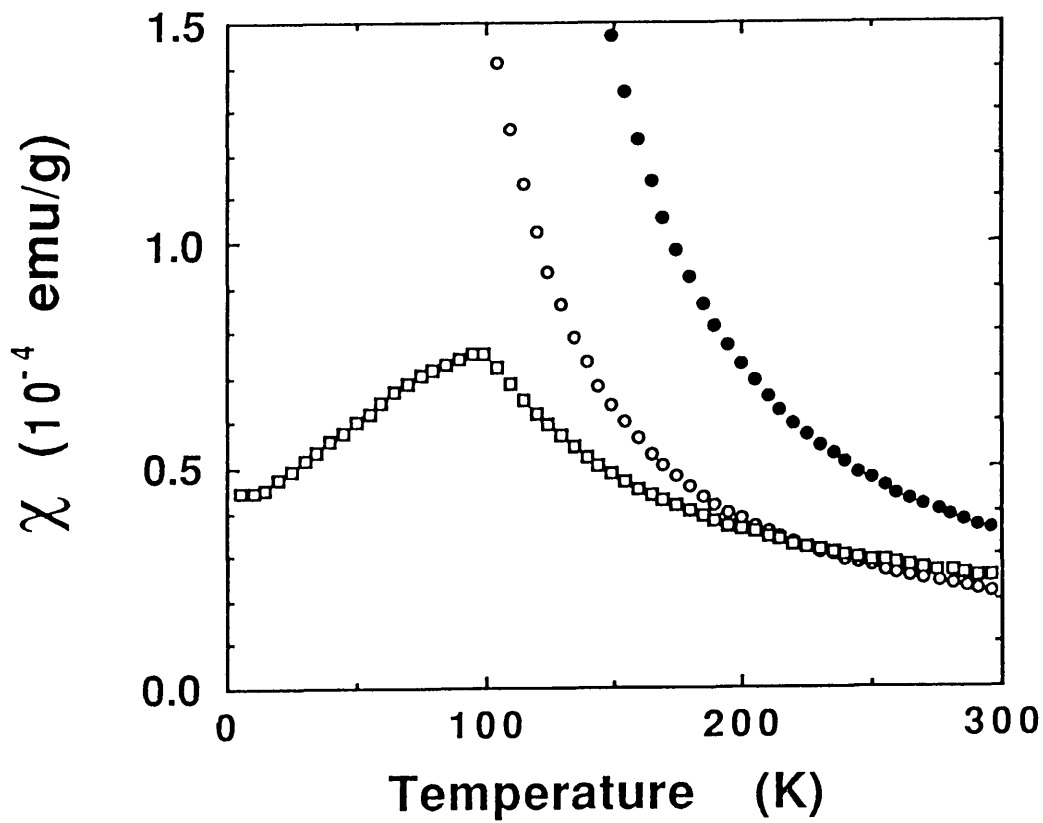


Fig. 4.8 (b) (a) の縦軸を 10 倍した図.

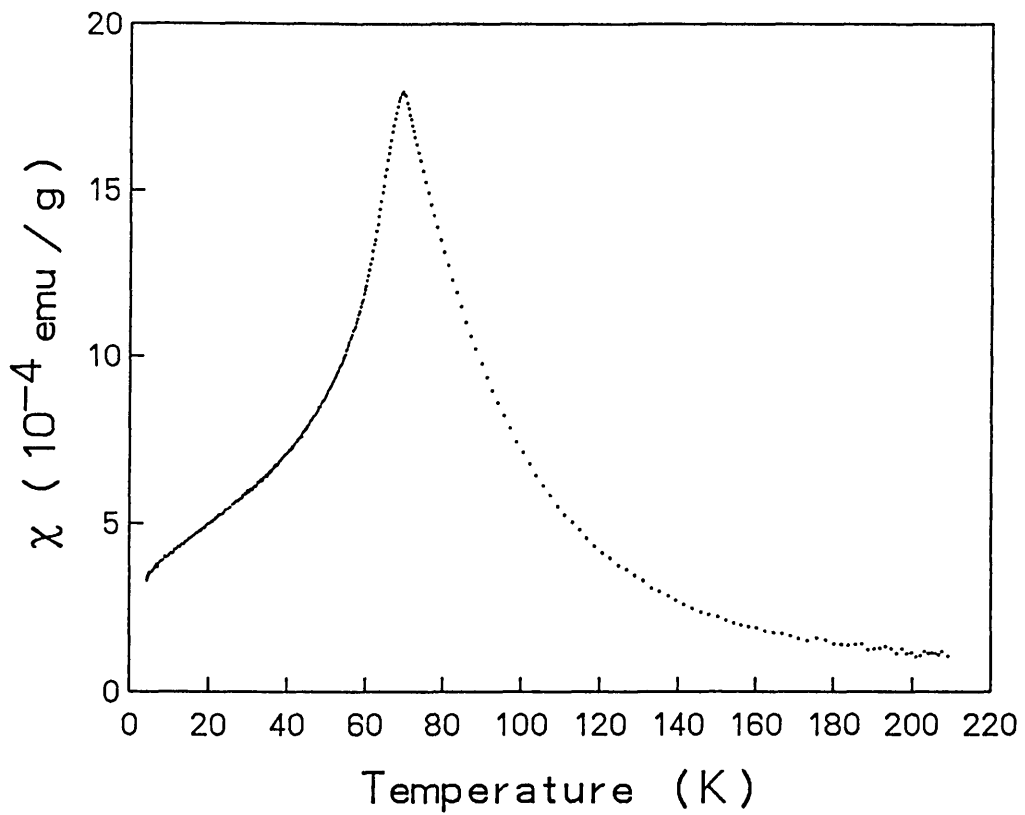


Fig. 4.9 Ag-20.8at.%Mn の AC 帯磁率.
印加磁場 $H=0.8$ [Oe]. $T_g=69$ K

Ag-Mn

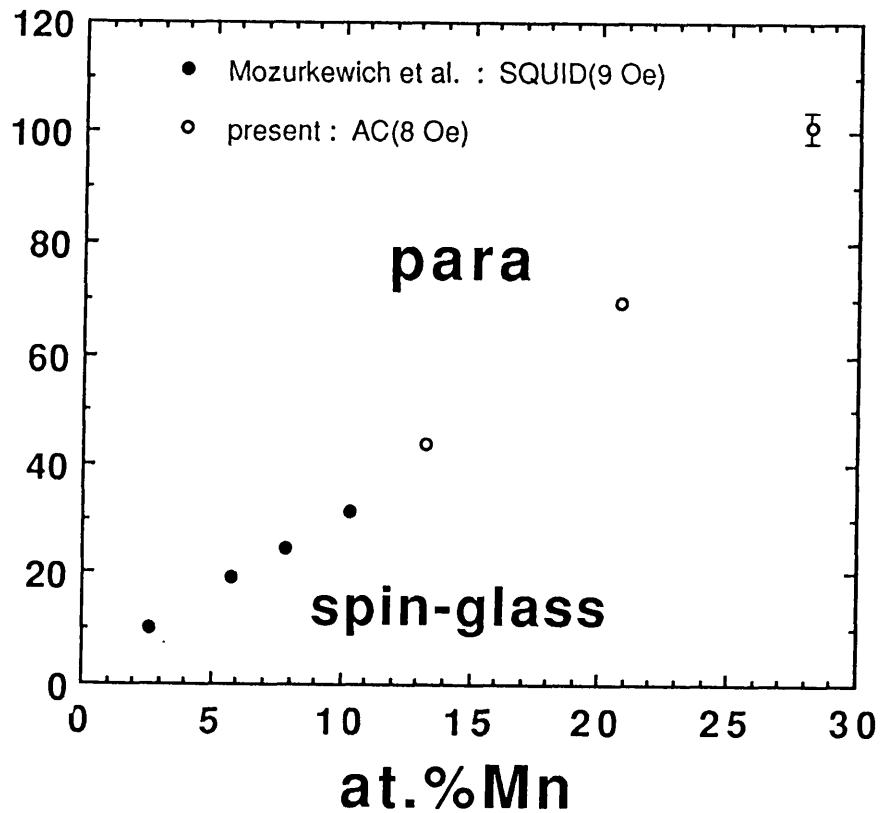


Fig. 4.10 Ag-Mn 合金の磁気相図.
Mozurkewich et al.⁵⁾ と
今回の結果から作成.

at. %Mn	Θ [K]	P_{eff}	S	T_0 [K]	T_g [K]	$\chi(T_g)$ [emu/g]
13.3	74.3	$5.40 \mu_B$	2.25	150 ± 5	44 ± 5	8.8×10^{-4}
20.8	105.7	$5.04 \mu_B$	2.07	165 ± 5	69 ± 5	1.3×10^{-3}
28.1	-39.6	$4.87 \mu_B$	1.99	235 ± 10	103 ± 3	7.5×10^{-5}

Table. 4.2 DC 帯磁率(SQUID)の測定から得られた物理量.

Θ : キュリー温度

P_{eff} : 有効ボーア磁子、 $S = g_S \sqrt{S(S+1)}$

S : スピン角運動量

T_0 : Curie-Weiss則から外れ出す温度

T_g : 帯磁率ピークの温度 (AC 帯磁率から決定)

$\chi(T_g)$: 帯磁率のピーク値

参考文献(第4章)

- 1) T. B. Massalski ed. : Binary alloy phase diagrams vol. 1, p. 43
(American Society for Metals, 1986)
- 2) G. Petzow(松村源太郎訳): 金属エッチング技術(アグネ, 1977)p. 38.
- 3) E. Raub and A. Engel: Z. Metallk. **37**(1946)62.
- 4) K. Ishibashi, Y. Tsunoda, N. Kunitomi and J. W. Cable: Solid State Commun. **56**
(1985)585.
- 5) G. Mozurkewich, J. H. Elliott, M. Hardiman and R. Orbach: Phys. Rev. **29**(1984)
278.

第 5 章 解 析

5 - 1 X線散乱強度の解析

5 - 2 中性子線散乱強度の解析

第 5 章 解 析

5 - 1 X線散乱強度の解析

5 - 1 - 1 散乱強度の絶対値化^{1), 2), 3)}

(1) ポリスチレンによる絶対値化

実験で測定した強度は一定の単位を持っていない。試料表面の単位断面積、単位時間に1[photon]のX線が入射したとしたときのX線散乱強度を I_s とする。同条件で1個の自由電子にX線が入射したときの散乱強度(Thomson散乱強度)を I_0 とすれば、絶対値化強度 I_{eu} は次式のように定義できる。

$$I_{eu} = I_s / I_0 \quad [\text{electron unit}] \quad \text{-----}(5-1)$$

$$I_0 = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} (P.F) \quad \text{-----}(5-2)$$

$$(P.F) = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^4 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m} \quad (\text{三結晶}) \quad \text{-----}(5-3)$$

R : 試料からカウンターまでの距離

e : 電子の電荷, m : 電子の質量, c : 光速度

$(P.F)$: 偏向因子(Polarization Factor)

θ_m : 単色結晶と分光結晶の回折角(どちらもHOPGの00・2反射で同角度)

I_0 : 試料へ入射するX線の強度

試料の吸収を考慮し、散乱に寄与する原子数を N とおけば、1原子当りの散乱強度は次式のようになる。

$$\frac{I_{eu}}{N} = \frac{2 a_w \cdot (\mu / \rho)}{N_A \cdot I_0 \cdot A_0 \cdot (P.F)} \cdot \frac{m^2 c^4 R^2}{e^4} \cdot I_s \quad \text{-----}(5-4)$$

a_w : 試料の平均原子量, N_A : アボガドロ数

μ / ρ : 試料の質量吸収係数

A_0 : 入射X線の断面積

さて、 $I_0 \cdot A_0$ は未知なので、これを間接的に求めなければならない。以下では、ポリスチレンを用いた測定法を説明する。

試料の測定と同条件下で、代わりにアモルファス物質であるポリスチレンを置いて高角での散乱強度を測定する。十分に高角では分子内干渉による強度への寄与が無視でき、観測強度は原子のランダムな集合体からの散乱強度と見ることができる。

この場合、1分子あたりの散乱強度は干渉性散乱 I_{coh} と非干渉性散乱 I_{inc} の和として次式のように書ける。

$$\left(\frac{I_{eu}}{M}\right)^{\nabla} = \frac{I_{coh}}{I_e} + \frac{I_{inc}}{I_e} \quad \text{-----}(5-5)$$

ただし、Mは散乱に寄与する分子数である。さて、ポリスチレン(C_8H_8)の場合、
 $\sin\theta/\lambda = 0.5$ (CuK α 線で $2\theta = 100$ [deg]) -----(5-6)

に選ぶと式(5.5)の理論値は64.66となる²⁾。この値の計算は付録-Cに示した。

一方、式(5.4)と同様に次式が成り立つ。

$$\left(\frac{I_{eu}}{M}\right)^{\nabla} = \frac{2m_w \cdot (\mu/\rho)^{\nabla}}{N_A \cdot I_0 \cdot A_0 \cdot (P.F)^{\nabla}} \cdot \frac{m^2 c^4 R^2}{e^4} \cdot I_{obs}^{\nabla} \quad \text{-----}(5-7)$$

ここで、 m_w は C_8H_8 の分子量。「 ∇ 」を付けた部分は C_8H_8 に関する量である。

したがって、式(5.5)と(5.7)から $I_0 \cdot A_0$ を間接的に得ることができる。さて、試料からカウンターまでの距離は常に一定であるから、 $I_0 \cdot A_0/R^2$ の値を計算した結果をTable. 5.1に示した。

(2) A1粉末ペレットによる絶対値化

A1粉末の積分強度からも $I_0 \cdot A_0$ を決定することができるので、 C_8H_8 から求めた値と比較できる。A1ペレットからのh, k, l反射の積分強度を E_{meas} とすると、

$$\frac{E_{meas}}{(1+\alpha)} = (L.P) \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{\lambda^3}{2w} \cdot \frac{|4f^{A1}|^2}{32\pi} \cdot \frac{m_{hkl}}{V_c^2} \cdot \frac{1}{(\mu/\rho)^{A1} \rho_p} \cdot I_0 \cdot A_0 \quad \text{-----}(5-8)$$

$$(L.P) = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^4 2\theta_m}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\theta_m)} \quad \text{-----}(5-9)$$

f^{A1} : A1の原子散乱因子,

m_{hkl} : h, k, l反射の多重度

α : TDS補正係数,

k: HOPGに対する偏向係数

$w = \Delta\omega/\Delta t$: 試料の角速度,

V_c : A1 fcc単位胞の体積

ρ_p : 使用したペレットの密度

(L.P): Lorentz Polarization因子

となる。 $I_0 \cdot A_0/R^2$ の値をTable. 5.1に示した。2種類の方法から間接的に求められたそれぞれの値は比較的良い一致を示したので、これらの平均値を用いて観測強度の絶対値化を行った。 $R \sim 236$ [mm]、 $A_0 \sim 0.5^2 \pi$ [mm^2]として I_0 の概算値を出すと、 $I_0 \sim 5 \times 10^9$ [cts/sec]となる。

標準物質	$I_0 \cdot A_0/R^2$ [cts/sec]
C_8H_8	7.179×10^4
A1	7.012×10^4
平均値	7.096×10^4

Table. 5.1 絶対値化に使用した量

5-1-2 その他の補正

さて、観測強度には空気散乱や蛍光X線などのバックグラウンド I_{Back} 、コンプトン散乱 I_{COMPTON} が含まれるので、これらを除外しなければならない。 I_{Back} は、4-2-2で説明したようにSi単結晶を使って測定した強度を近似的に用いた。 I_{COMPTON} の補正は絶対値化の後に理論式から計算した値を使って差し引いた。温度因子の補正には近似的に A_g の値を用いた。また、異常散乱因子、多重散乱も考慮した。解析に使用したこれらの量は付録-Dにまとめた。

5-1-3 解析結果

(1) Fig. 5.1(a)~(c)には、絶対強度に変換し、ラウエの単調散乱強度でさらに規格化した強度を、Fig. 2.1のBS領域の(h, k, 0)面上での強度分布を示した。

(2) Borie-Sparks(BS)法による分離

Fig. 5.2に20.8at.%Mnについて、BS分離前の110→210における全散漫散乱 I_{Tot} 、BS分離後のサイズ効果の変調成分 I_{SE} および配置乱れのみ起因する成分 I_{ASRO} を示した。図中の I_{SE} は式(2-48)で期待されるようにsine型の変調成分になっている。分離後の I_{ASRO} は1.5, 1.0を中心として左右対称となった。

(3) 配置乱れに起因する散漫散乱強度

Fig. 5.3(a)~(c)にBS分離後の(h, k, 0)面上の配置乱れに起因する散漫散乱強度 I_{ASRO} を示す。13.3at.%Mnでは1, 0.25, 0と1, 0.75, 0付近に小さいながらピークが存在し、2つのピークの間にも4[Laue unit]程度の一定強度が存在している。20.8at.%Mnでは1, 0.32, 0と1, 0.68, 0付近にやはり小さいながらピークが存在し、2つのピークの間にも9[Laue unit]程度の一定強度が存在している。全体的に13.3at.%Mnと比較すると、非常に強く鋭いことがわかる。28.1at.%Mnでは小ピークは存在しないが、1, 0.35, 0と1, 0.65, 0を結ぶ間は4[Laue unit]程度の一定強度が存在していて、全体的に丸い形状である。20.8at.%と比較してMnの組成を増加させたにもかかわらず、強度が弱くブロードになっている。

13.3at.%Mnと20.8at.%Mnの散漫散乱強度に現れた小ピークの起源については、第7章の考察でフェルミ面反映効果との関係で議論する。

(4) 原子短範囲規則度

Fig. 5.4(a)~(c)に、原子間相関に起因する散漫散乱の第一ブリルアンゾーン内の強度をフーリエ変換して求めた原子短範囲規則度の結果を示した。横軸は見易さのために $a_0/2$ で規格化してある。ある α_{lmn} の値が正なら、Mn原子同志が原子間距離 $r_{lmn} = \sqrt{l^2+m^2+n^2}$ で配置する確率が平均組成より高いことを示している。逆に負なら、配置する確率が平均組成より低いことを示している。結果を見れば3つの試料ともに $\alpha_{110} < 0$ 、 $\alpha_{220} > 0$ であるので、Mn原子同志のクラスターを排除する傾向が存在することがわかった。20.8at.%Mnでは α_{200} 、 α_{400} 、 α_{600} がいずれも正で大きな値をもっているので、Mn原子は $\langle 100 \rangle$ 方向に連なって配列する確率が高いことがわかった。この傾向は他の2つの試料についても言えるが、 $\langle 100 \rangle$ 方向の相関は20.8at.%Mnが一番強く他は弱い。散漫散乱の極大強度は28.1at.%Mnで再び弱くなってしまうので、 α_{lmn} の絶対値もやはり小さくなっている。

なお、Table. 6.1、6.2、6.3の α (Exp.) にそれぞれ13.3at.%、20.8at.%、28.1at.%の原子短範囲規則度の結果を表示した。 α_{000} の1からのずれは10%以内に収まっており、バックグラウンド強度や入射X線の絶対強度に使用した値が比較的良かったことがわかった。

さて、 α_{lmn} を使って散漫散乱強度のフーリエ合成をして、実験値と比較することで、どの距離までの α_{lmn} の値を使えば実験値を再現できるかを調べた。ピーク強度、ピーク位置、プロファイルをほぼ再現するのに必要な距離を相関距離とし、Table. 5.2にその結果を示した。これから、20.8at.%Mnが最長であり、28.1at.%Mnになると再び短くなってしまうことがわかった。相関距離は散漫散乱強度分布の鋭さに関係している。フーリエ合成の過程を付録-E(1)~(3)に図示した。

at.%Mn	相関距離
13.3	~ 5 a_0 (20 Å)
20.8	~ 6 a_0 (25 Å)
28.1	~ 5 a_0 (20 Å)

Table. 5.2 原子間相関距離

Ag-13.3at.%Mn

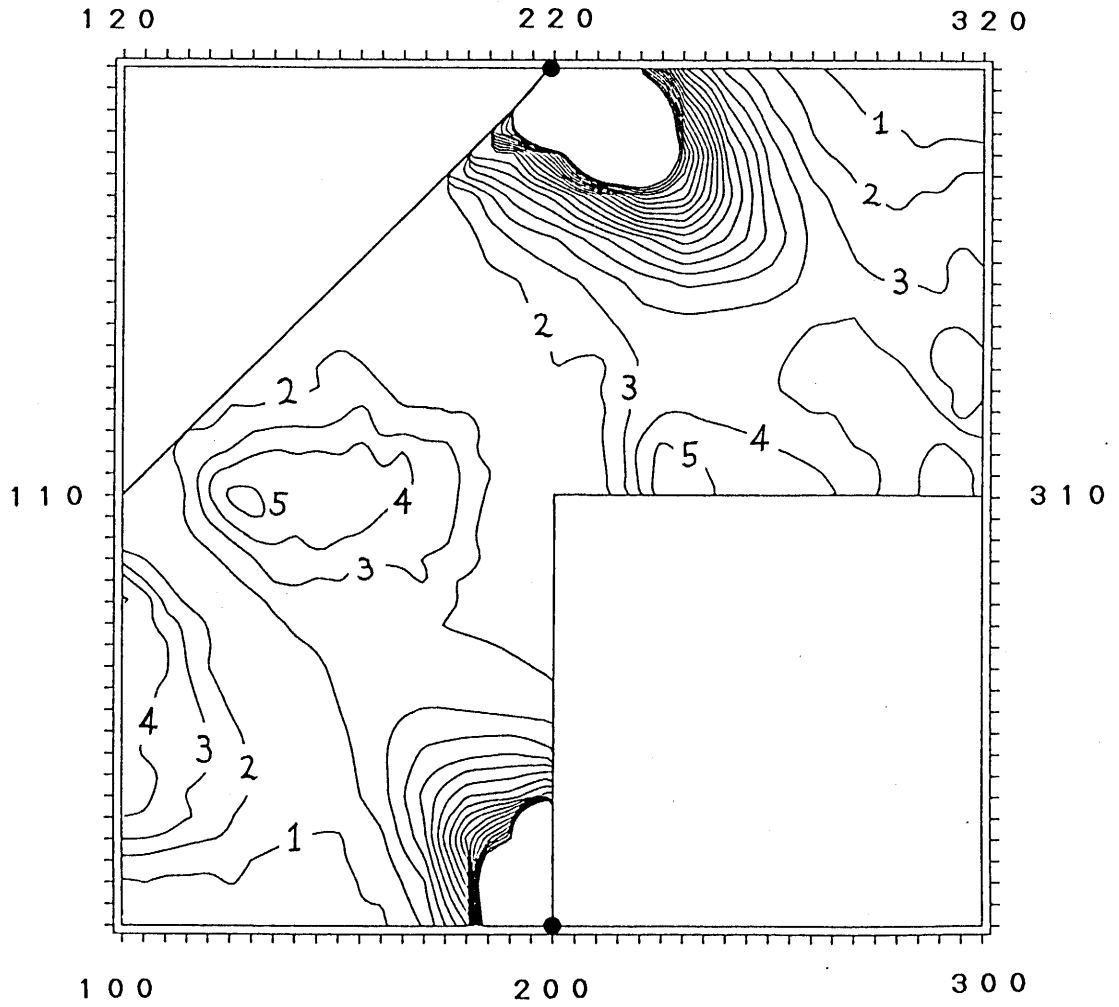


Fig. 5.1(a) X線散漫散乱の絶対値化強度分布。(B-S領域の $h, k, 0$)
Ag-13.3at.%Mn
単位: Laue unit, 等高線の間隔: 1[Laue unit]

A g - 20.8 at. % Mn

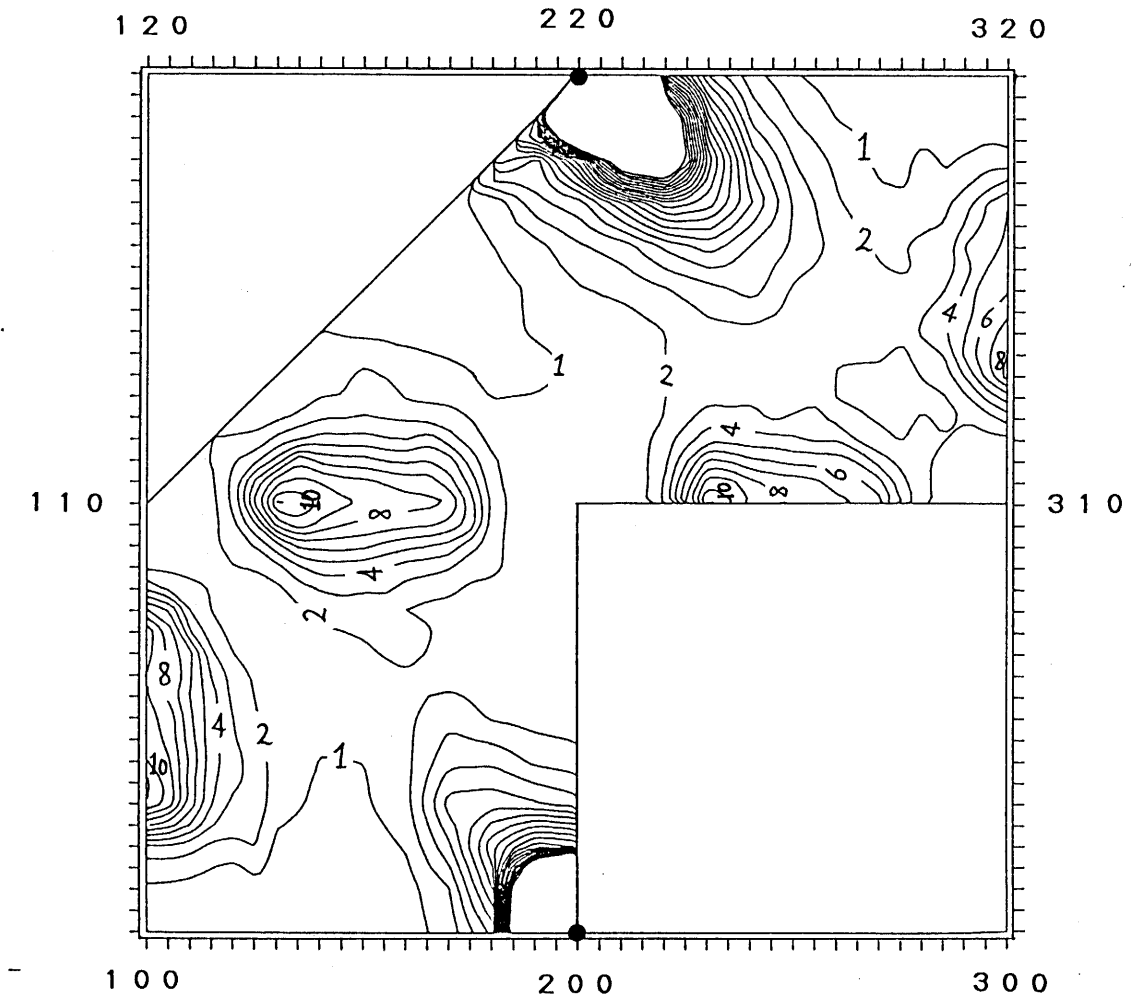


Fig. 5.1(b) X線散漫散乱の絶対値化強度分布。(B-S領域の $h, k, 0$)
A g - 20.8 at. % Mn
単位: Laue unit, 等高線の間隔: 1 [Laue unit]

Ag-28.1at.%Mn

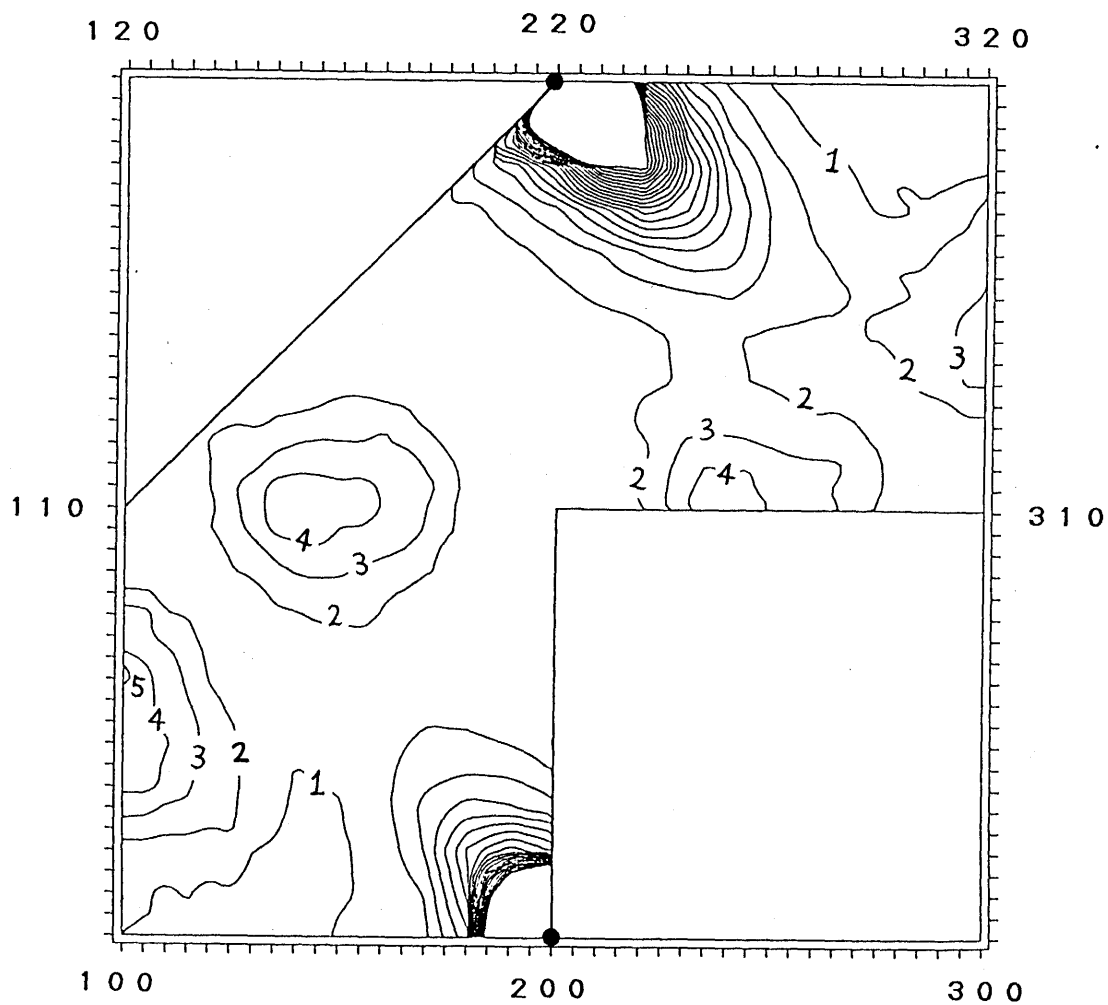


Fig. 5.1(c) X線散漫散乱の絶対値化強度分布。(B-S領域の $h, k, 0$)
Ag-28.1at.%Mn
単位: Laue unit, 等高線の間隔: 1[Laue unit]

Borie-Sparks separation

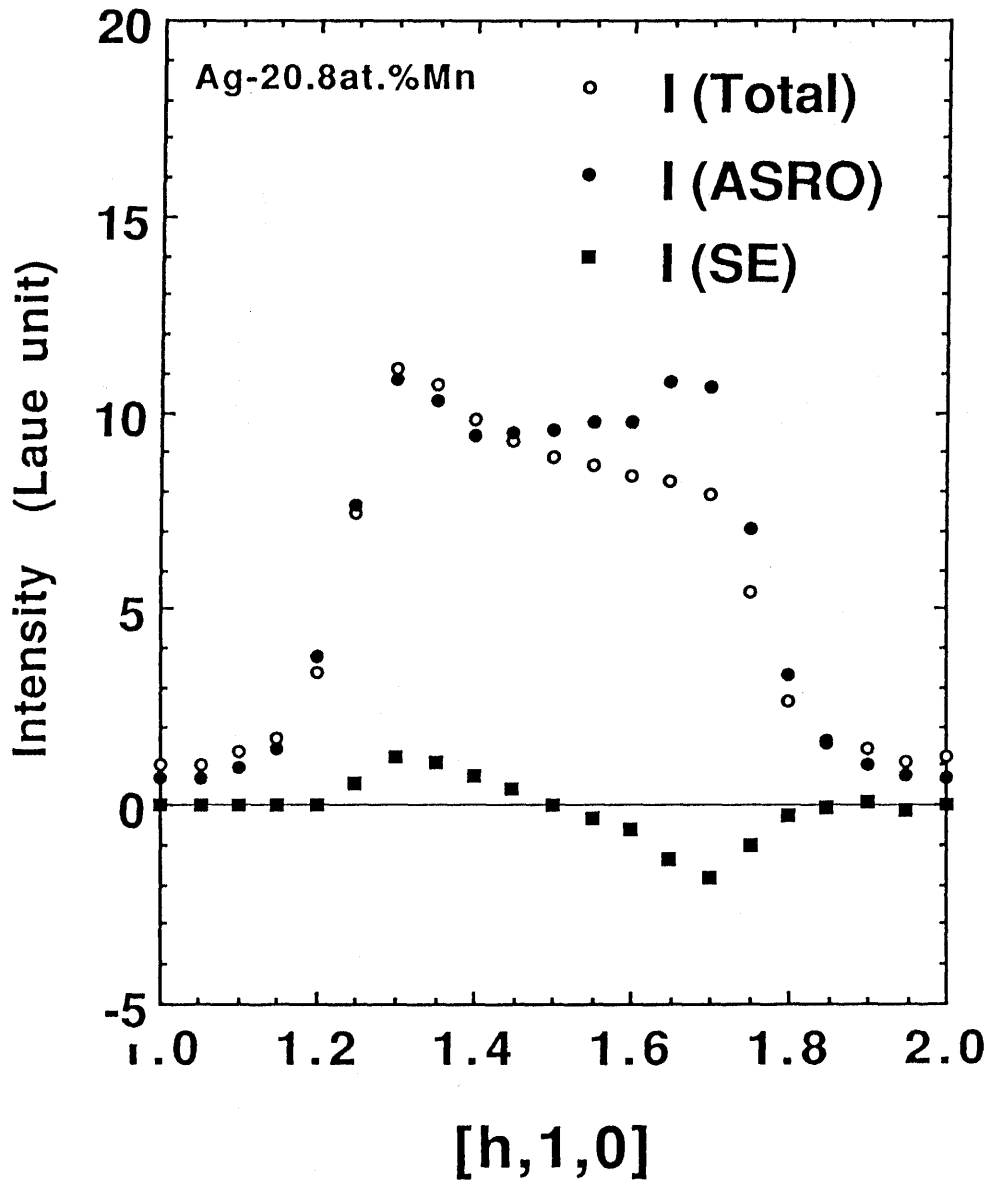


Fig. 5.2 Borie-Sparks法による補正結果(1,0,0→1,1,0).

Ag-20.8at.%Mn

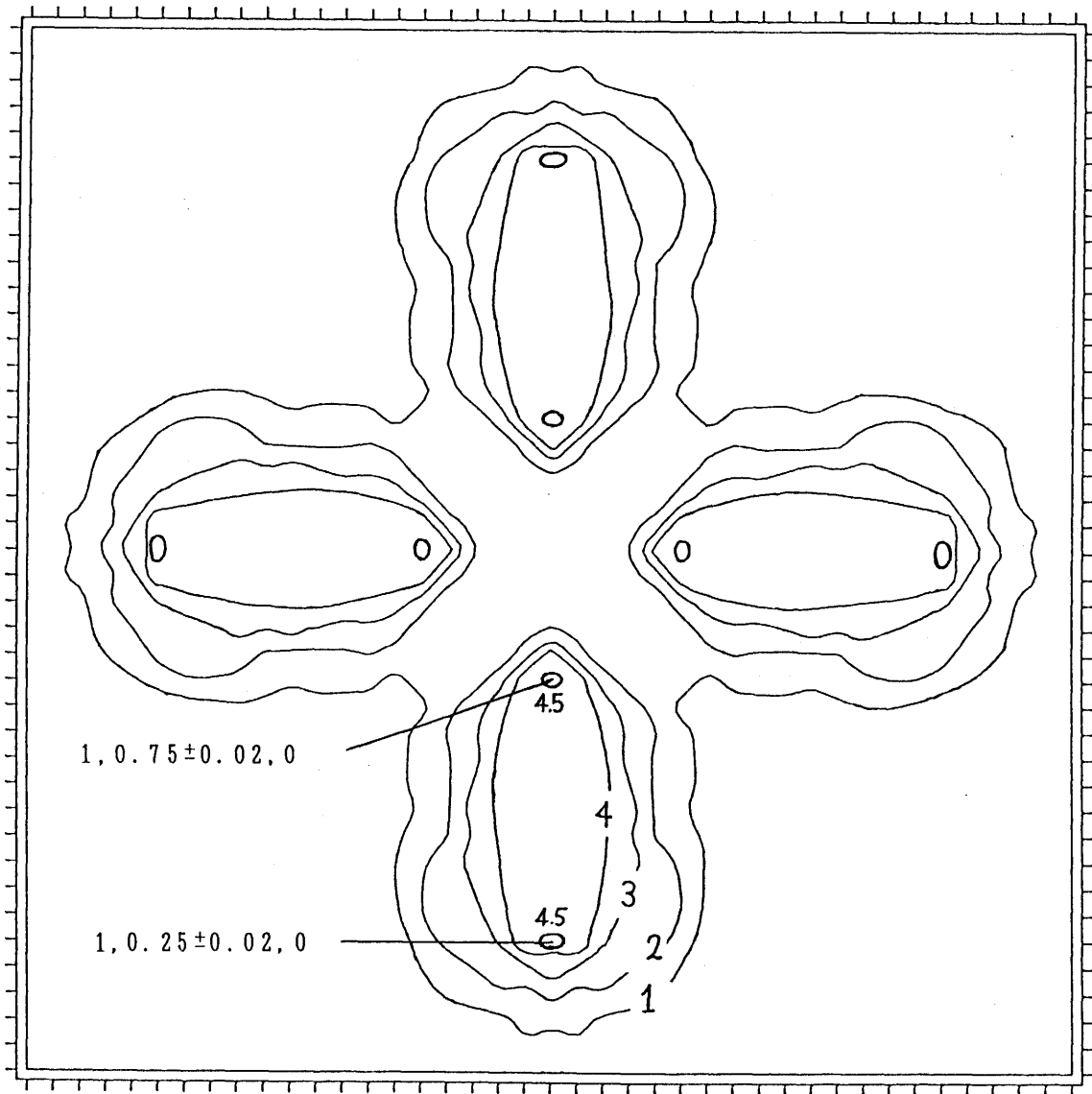
I (Total) : 補正前の全散漫散乱強度

I (ASRO) : 配列乱れに起因する成分

I (SE) : サイズ効果の変調成分

0 2 0

2 2 0



0 0 0

2 0 0

Fig. 5.3(a) 配列乱れに起因する散漫散乱成分
 I_{ASRO} の $(h, k, 0)$ 面上の強度分布.
Ag-13.3at.%Mn

0 2 0

2 2 0

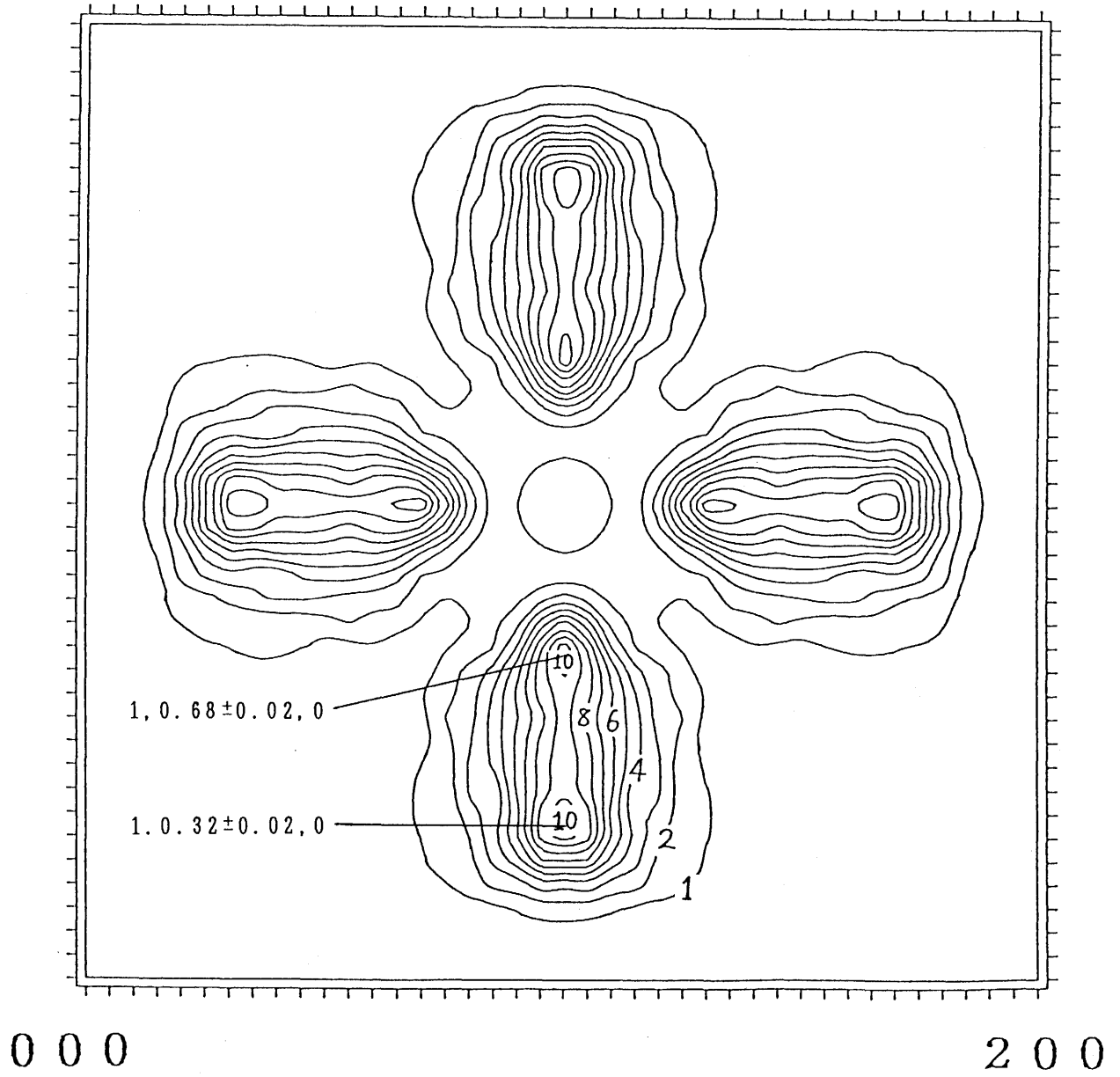


Fig. 5.3(b) 配列乱れに起因する散漫散乱成分
I_{ASRO}の(h, k, 0)面上の強度分布.
Ag-20.8at.%Mn

0 2 0

2 2 0

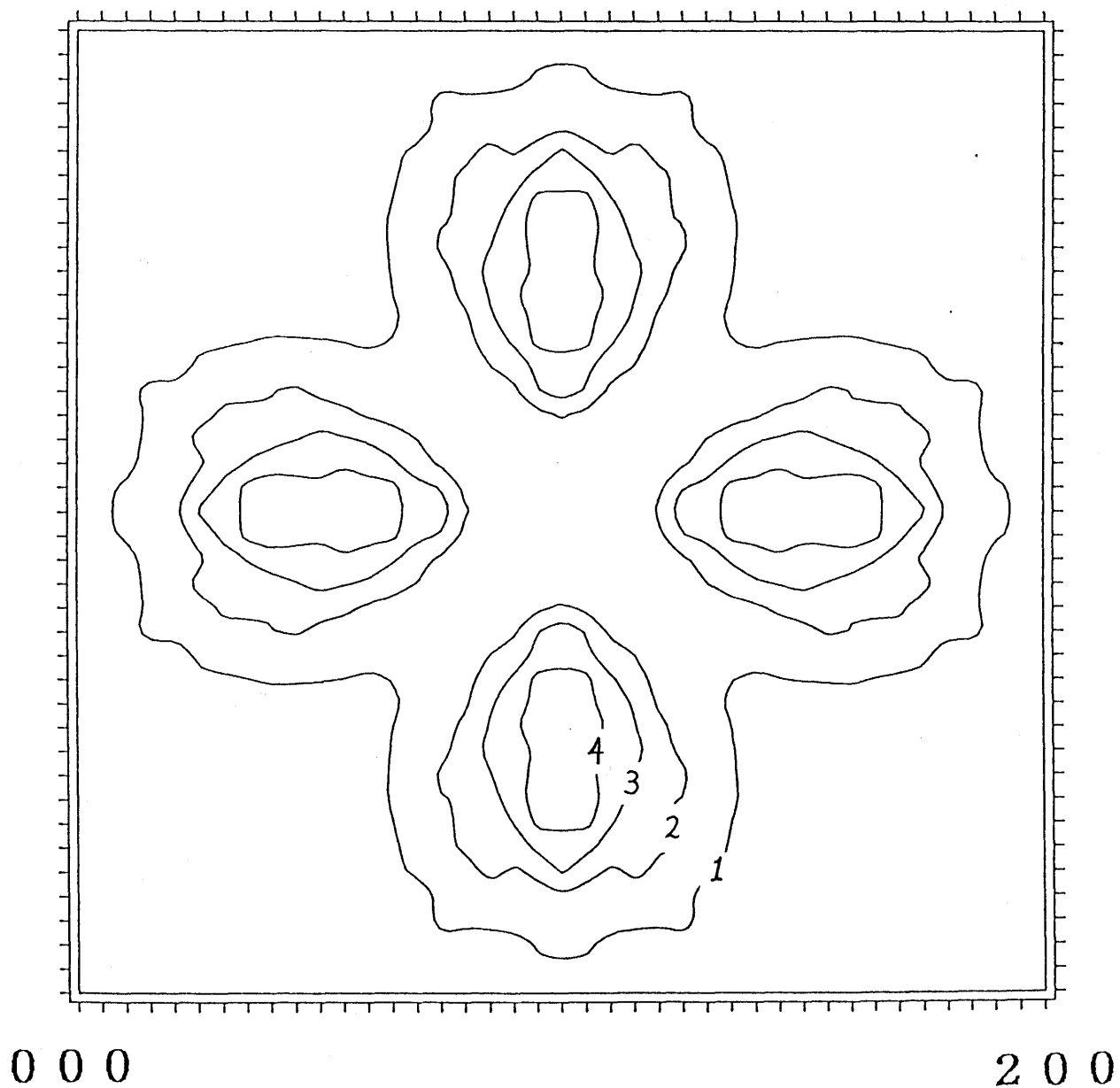


Fig. 5.3(c) 配列乱れに起因する散漫散乱成分
I_{ASRO}の(h, k, 0)面上の強度分布.
Ag-28.1at.%Mn

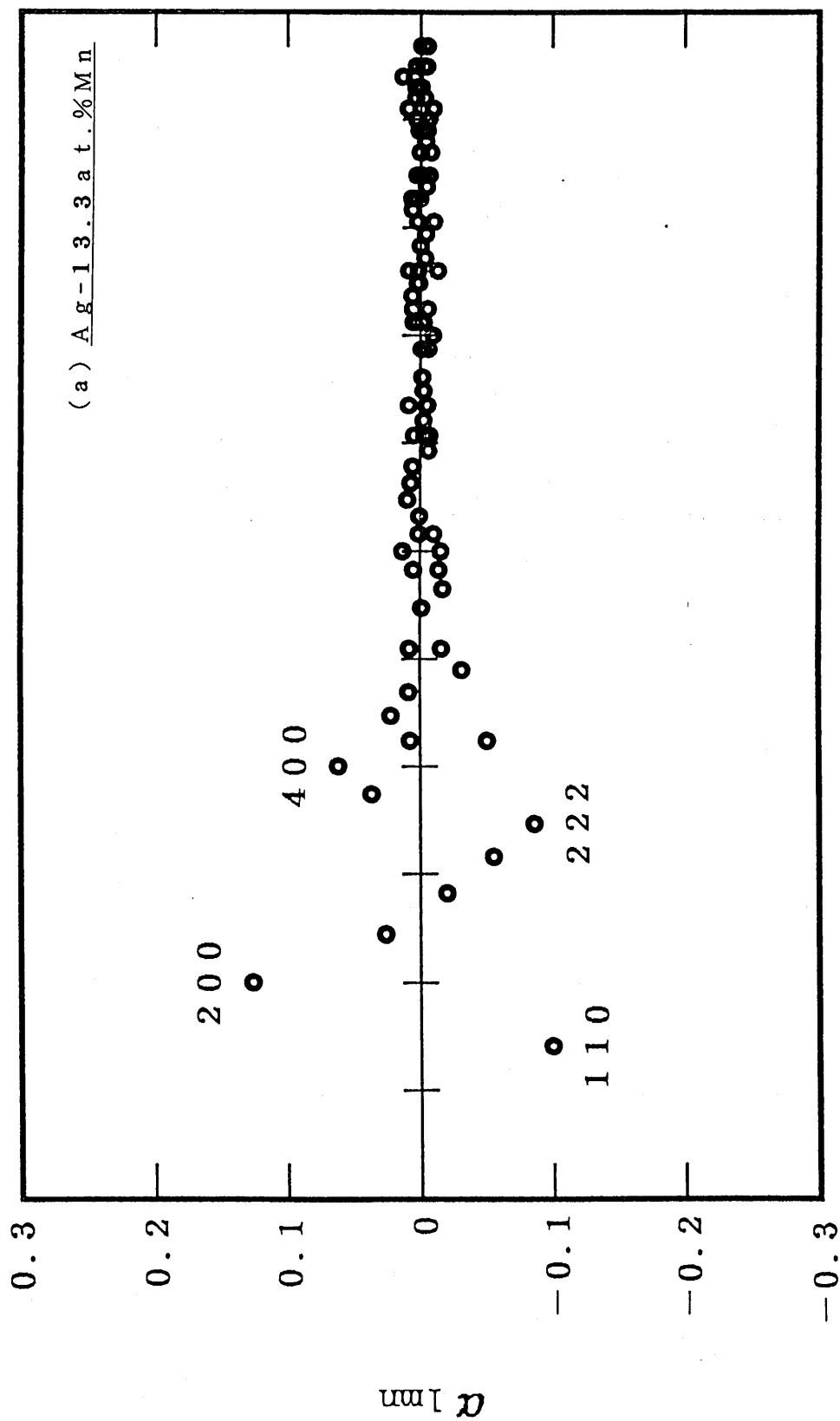


Fig. 5.4(a) 原子短範囲規則度 α_{1mn} : Ag-13.3at.%Mn
(横軸は $a_0/2$ で規格化してある)

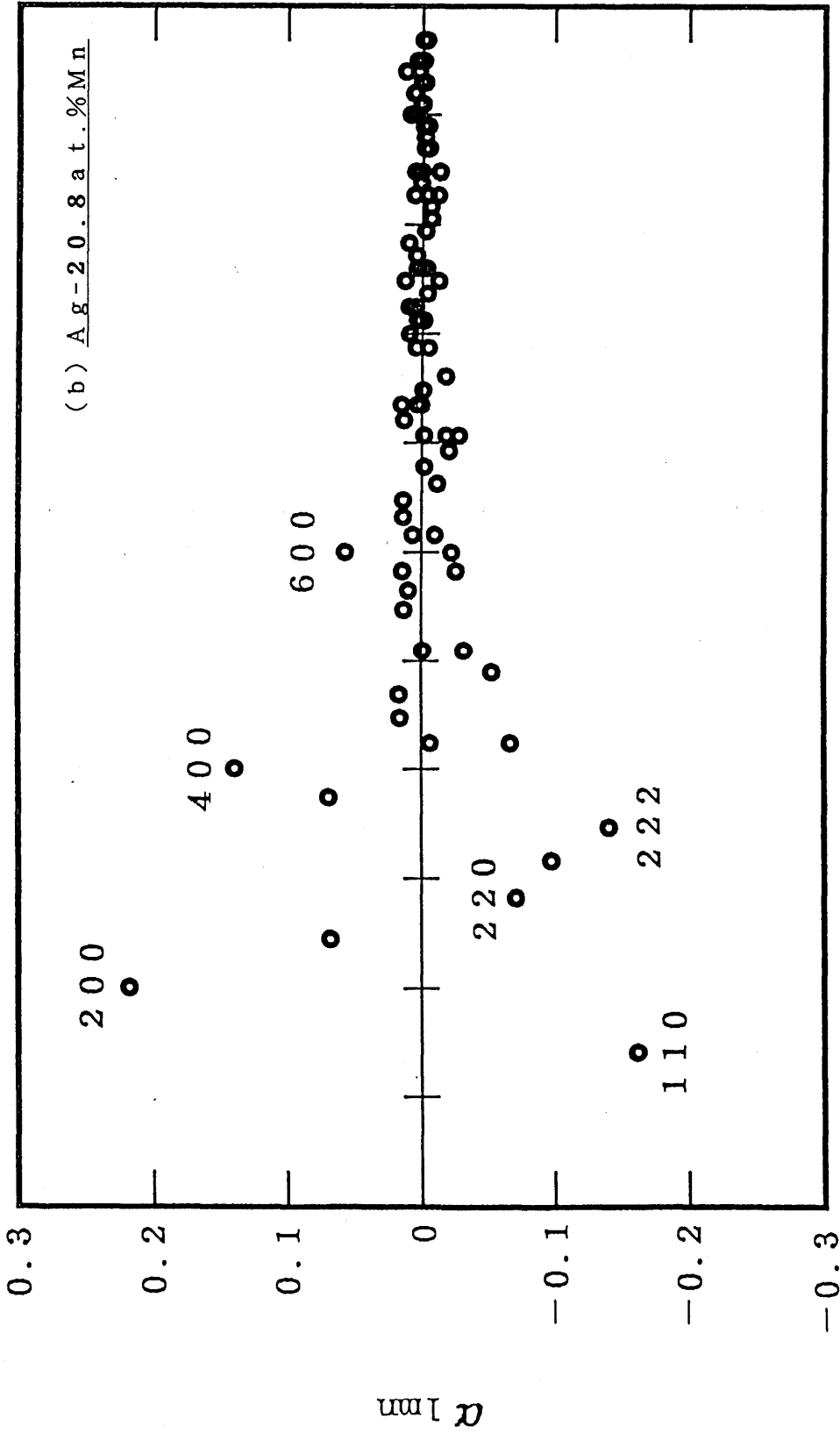
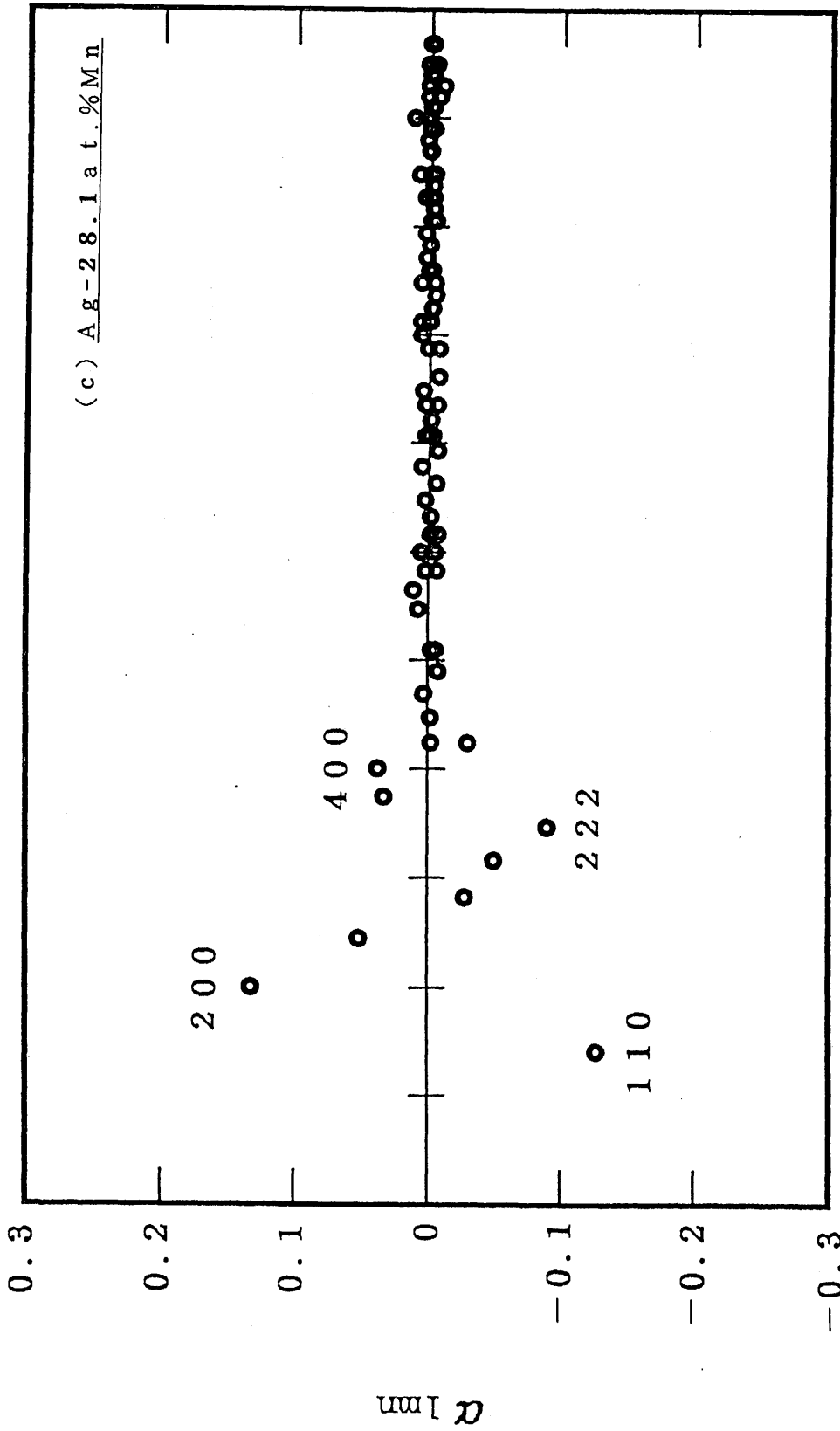


Fig. 5.4(b) 原子短範囲規則度 α_{lmn} : Ag-20.8at.%Mn
 (横軸は $a_0/2$ で規格化してある)



$$r_{1mn} (= (1^2 + m^2 + n^2)^{1/2})$$

Fig. 5.4(c) 原子短範囲規則度 α_{1mn} : Ag-28.1at.%Mn
 (横軸は $a_0/2$ で規格化してある)

5-2 中性子線散乱強度の解析

5-2-1 中性子波長分布による規格化

バナジウムの非干渉性散乱によって得られた入射中性子線の波長分布を使って、TOFの観測データを次式のように規格化した。また、同時に逆空間へ変換した。 $I_S(\text{TOF})$ 、 $I_U(\text{TOF})$ 、 $I_{\text{Bkg}}(\text{TOF})$ をそれぞれ試料、V、Bkgの観測強度とする。

$$I(\text{norm}) = \left(\frac{I_S(\text{TOF}) - I_{\text{Bkg}}(\text{TOF})}{I_U(\text{TOF}) - I_{\text{Bkg}}(\text{TOF})} \right)_{\text{Q-transform}} \quad \text{----- (5-10)}$$

5-2-2 吸収・温度因子の補正

試料とバナジウムに関して吸収補正^{4)・5)} (A^{-1})および温度因子補正⁶⁾ (D^{-1})を行った。ここで試料に対する温度因子は近似的にAgの値を使った。以下で、RTは室温での値、LTは低温(11K)での値である。Fig. 5.5に吸収補正係数 A_S^{-1}/A_U^{-1} を示し、Fig. 5.6に[1, 0, 3, 0]方向のデータに対する補正前後の結果を示した。

$$I_{\text{RT}}(\text{corr}) = I_{\text{RT}}(\text{norm}) \cdot \frac{A_S^{-1} \cdot D_S(\text{RT})^{-1}}{A_U^{-1} \cdot D_U(\text{RT})^{-1}} \quad \text{----- (5-11)}$$

$$I_{\text{LT}}(\text{corr}) = I_{\text{LT}}(\text{norm}) \cdot \frac{A_S^{-1} \cdot D_S(\text{LT})^{-1}}{A_U^{-1} \cdot D_U(\text{RT})^{-1}} \quad \text{----- (5-12)}$$

$$A^{-1} = \text{func}(\mu R, \theta) = \text{func}(\mu) \quad \text{----- (5-13)}$$

$\text{func}(\mu R, \theta)$: μR と θ の関数⁵⁾, R:円柱試料の直径, μ :線吸収係数

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_t + \mu_s = (n/v) \sum_i C_i [\sigma_a(\lambda) + \sigma_s]_i \\ &= (n/v) \sum_i C_i [\sigma_a(1\text{\AA}) \cdot \lambda + \sigma_s]_i \quad \text{----- (5-14)} \end{aligned}$$

i:試料の場合はAgとMnについての量, C:組成

n:単位胞に含まれる原子数, v:単位胞の体積

σ_a :吸収断面積, σ_s :全散乱断面積

$$\lambda = 2d \sin \theta = 2a_0 Q^{-1} \sin \theta$$

$$A^{-1} = \text{func}(Q) \quad \text{----- (5-15)}$$

$$\begin{aligned} D(T)^{-1} &= [\exp\{-2B_T(\sin \theta / \lambda)^2\}]^{-1} \\ &= [\exp\{-2B_T(Q/(2a_0))^2\}]^{-1} \\ &= \exp\{B_T(Q/a_0)^2/2\} \quad \text{----- (5-16)} \end{aligned}$$

$B_T = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$, $\langle u^2 \rangle$:温度Tでの平均二乗変位

5-2-3 磁気散乱成分の分離

室温ではスピン間相関は全く存在しないと仮定して、磁気散乱成分は次式のように低温のデータから室温のデータを差し引くことから得た。

$$I_{\text{mag}}(\text{corr}) = I_{\text{LT}}(\text{corr}) - I_{\text{RT}}(\text{corr}) \quad \text{----- (5-17)}$$

5-2-4 核散漫散乱の分離と絶対値化

バナジウムの非干渉性散乱強度の参照値と使用した標準試料の質量および試料の質量を使い、1原子当りの散乱強度単位 ($\text{barn} = 10^{24} [\text{cm}^2]$) に変換した。

$$I_{\text{ABS}}(\text{total}) = I_{\text{RT}}(\text{corr}) \cdot \frac{[I_{\text{V}}(\text{inc}) + I_{\text{V}}(\text{mul})] \cdot N_{\text{U}}}{N_{\text{S}}} \quad \text{----- (5-18)}$$

$I(\text{inc}) = \sigma_{\text{inc}}/4\pi$: 非干渉性散乱強度

$I(\text{mul}) = \sigma_{\text{mul}}/4\pi$: 多重散乱強度

$$\sigma_{\text{mul}} = \frac{\sigma_{\text{s}} [\sigma_{\text{s}} / (\sigma_{\text{s}} + \sigma_{\text{a}})] \delta}{1 - [\sigma_{\text{s}} / (\sigma_{\text{s}} + \sigma_{\text{a}})] \delta} \quad \text{----- (5-19)}^{7)}$$

σ_{s} : 全散乱断面積, σ_{a} : 吸収断面積

$$\delta = \text{func}(\mu R, R/h) \quad \text{----- (5-20)}^{7)}$$

N_{S} : Ag-Mn試料中の全原子数(質量から換算)

N_{U} : V標準試料中の全原子数(質量から換算)

試料からの全散乱強度の絶対値から、非干渉性散乱強度、常磁性散乱強度、多重散乱強度を差し引いて、ラウエの単調散乱強度で規格化した。ここで、常磁性散乱強度は Mn^{2+} の磁気散乱因子⁸⁾ を用いて計算した。スピン角運動量 S の値は Table. 4.2 の帯磁率からの測定値を用いた。Fig. 5.7 には $[1, 0, 3, 0]$ 方向の全散乱強度および、これに含まれる非干渉性散乱強度、常磁性散乱強度、多重散乱強度を示した。Fig. 5.8 には、分離された原子散漫散乱強度を示した。こうして得られた I_{AD} は X 線散漫散乱の絶対強度と同等のものであり、配置乱れに起因する散漫散乱成分: I_{ASRO} 、サイズ効果の変調成分: I_{SE} 、熱散漫散乱と Huang 散乱: $I_{\text{TDS+Huang}}$ が含まれる。

$$I_{\text{AD}} = \frac{I_{\text{ABS}}(\text{total}) - I_{\text{S}}(\text{inc}) - I_{\text{S}}(\text{para}) - I_{\text{S}}(\text{mul})}{I_{\text{LM}}} \quad \text{----- (5-21)}$$

$$I_{\text{S}}(\text{para}) = \frac{2}{3} \cdot C_{\text{Mn}} \cdot \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot S(S+1) \cdot |f_{\text{M}}(\text{Mn})|^2 \quad \text{----- (5-22)}$$

$$I_{\text{LM}} = C_{\text{Mn}}(1 - C_{\text{Mn}})(b_{\text{Ag}} - b_{\text{Mn}})^2 \quad \text{----- (5-23)}$$

5-2-5 磁気散漫散乱強度の絶対値化

核散漫散乱強度と同様に磁気散漫散乱強度の絶対値化を以下のように行った。スピ
ン間に全く相関がない場合は、磁気散漫散乱は常磁性散乱に一致するから、規格化
は常磁性散乱強度で行った。また、磁気散乱成分の分離の際に常磁性散乱の分だけ
引き過ぎているので、規格化後に1を加えた。低温のデータから室温のデータを差
し引いて磁気散漫散乱強度を得たときに、温度変化をしないサイズ効果は自動的に
除かれるので都合がよい。Fig. 5.9に[1, 0.3, 0]方向の絶対値化強度を示す。

$$I_{MD} = \frac{I_{mag}(corr) \cdot [I_U(inc) + I_U(mul)] \cdot N_U}{I_S(para) \cdot N_S} + 1 \quad \text{----- (5-24)}$$

5-2-6 核散漫散乱の分解能補正

中性子線200ブラッグ反射の $\theta-2\theta$ (TOF)方向、 χ 方向、 ω 方向の半値幅はそれぞ
れ 0.076° , 0.077° , 0.018° であった。 $\theta-2\theta$ 方向、 χ 方向で悪いので、この2方向
について分解能補正を行う必要があった。TOF($\theta-2\theta$)方向でぼやける理由は、
中性子線パルスの波形に時間幅があるためである。

さて、分解能関数を $B(Q)$ 、観測強度を $I_{obs}(Q)$ 、真の強度を $I_{tru}(Q)$ とすれ
ば、これらの間の関係は次のように表せる。⁹⁾

$$\begin{aligned} I_{obs}(Q) &= I_{tru}(Q) * B(Q) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I_{tru}(Q-Q') \cdot B(Q') \, dQ' \quad \text{----- (5-25)} \end{aligned}$$

$$I_{obs}(R) = I_{tru}(R) \cdot B(R) \quad \text{----- (5-26)}$$

$$I_{tru}(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_{obs}(R)}{B(R)} \cdot \exp[-iQ \cdot R] \cdot dR \quad \text{----- (5-27)}$$

一般には、分解能のぼやけは3次元的であり、補正が必要な $\theta-2\theta$ (TOF)方向と χ 方
向の分解能関数は通常2次元の楕円形になる。したがって、分解能補正は2次元的
に行うのが正確であるが、補正計算が複雑化するので1次元の補正を順次2回行う
ことで近似的に2次元の補正を行った。すなわち、すべての測定ラインで $\theta-2\theta$ 方
向の補正を行った後のデータを使って、 $Q = |1, k, 0|$ の位置において $[1, k, \lambda]$ 方向で
同じ Q の値をもつ位置での値を集め、 χ 方向でさらに補正を行った。ただし、 Q の
異なる値については補正を行わずに、散漫散乱極大値での χ 方向補正前後の強度比
を使って全体の補正を行った。

Fig. 5.10に、 $[1, 0, 3, 0]$ 方向のX線、中性子線の散漫散乱強度の絶対値、および中性子線200ブラッグ反射の $\theta - 2\theta$ 方向のプロファイルを示した。分解能が悪いため中性子核散漫散乱の方がX線の場合に比べ半値幅が広く、ピーク値が低いことがわかる。X線のデータで右に存在する幅の広い強度分布は熱散漫散乱(TDS)である。中性子のデータでは丁度この付近に低温装置のアルミ窓からのデバイリングが存在し、これはバックグラウンドの測定でも観測された。しかし、試料の有無の違いのためにバックグラウンド測定でのアルミの強度がやや強かったので、アルミのピークが存在した部分は負の強度になった。そこで、この部分は適当な一定値に置き直した。

Fig. 5.11に、200反射のプロファイルを使用し、中性子のデータの分解能補正をした結果とX線との比較を示した。半値幅やプロファイルはX線に近い分布になったものの、全体的にやや強度が低い。これは、 χ 方向の分解能のぼけによるものである。また、補正後のデータの右肩にやや膨らみが存在しているが、これはフーリエ合成が完全でないことによるものである。補正前のデータでは散漫散乱強度の弱くなった部分でのデータのばらつきが大きかったので、フーリエ変換後の高次のフーリエ項で異常値を拾いやすい。そこで、このような本来存在しない膨らみは適当な内挿によって取り除いた。

Fig. 5.12に $[1, 0, 3, \chi]$ での χ 方向に対するX線、 $\theta - 2\theta$ 方向補正後の中性子線の散漫散乱強度の絶対値、および中性子線200ブラッグ反射の χ 方向のプロファイルを示した。Fig. 5.13にはFig. 5.12の中性子のデータの分解能補正の結果と、X線との比較を示した。最終的に両者は中性子の実験の測定誤差以内で一致した。

Fig. 5.14では、 $1, k, 0$ ($0 \leq k \leq 1$)上のX線散漫散乱の絶対強度と分解能補正後の中性子核散漫散乱の絶対強度を比較した。両者の一致性は中性子の測定誤差を考慮すると満足できるものである。

Fig. 5.15には中性子の分解能補正前後の比較(1)、および分解能補正後とX線での強度マップの比較(2)を示した。左図が $(1, k, \chi)$ 面、右図が $(h, k, 0)$ 面である。

5 - 2 - 7 サイズ効果について

配置乱れに起因する散漫散乱強度は、X線の測定でも中性子線の測定でも測定手段には依存しない。しかし、現実に観測される散漫散乱強度にはサイズ効果、TDSとHuang散乱が含まれる。サイズ効果の振幅は式(2-15)~(2-20)と(2-27)で示されているように、X線では $f_A^2/(f_A - f_B)^2$ 、 $f_B^2/(f_A - f_B)^2$ 、 $2f_A f_B/(f_A - f_B)^2$ に関係し、中性子線では $b_A^2/(b_A - b_B)^2$ 、 $b_B^2/(b_A - b_B)^2$ 、 $2b_A b_B/(b_A - b_B)^2$ に関

係する。ここでは簡単に、これらの値を逆格子の原点で比較した表をTable. 5. 3に示した。表ではX線と中性子線の散乱因子を f_A, f_B で代表させてある。

Mn原子の中性子線の散乱長が負であるので、最後の量は直接の比較はできないが、X線に比べ中性子線の方がおよそ1/10であることがわかる。これから、中性子線ではサイズ効果の影響はほとんど問題にならない程度に小さいことが期待できる。この事実はFig. 5. 14の中性子の結果に現れており、X線に比べsin型の変調成分の振幅が小さいことがわかる。

サイズ効果の関係量	X-ray	Neutron
$f_A^2 / (f_A - f_B)^2$	1.3	0.16
$f_B^2 / (f_A - f_B)^2$	4.5	0.37
$2 f_A f_B / (f_A - f_B)^2$	4.9	-0.47

Table. 5. 3 X線, 中性子線に対するサイズ効果の振幅の関係量

5 - 2 - 8 磁気散漫散乱の分解能補正

核散漫散乱の分解能補正がほぼ満足できる結果となったので、全く同様に磁気散漫散乱の補正を行った。Fig. 5. 16に $[1, 0. 3, 0]$ 方向に対する補正前後のデータを示した。Fig. 5. 17に、 $[1, 0. 3, \lambda]$ での χ 方向に対する $\theta - 2\theta$ 方向補正後の結果と χ 方向補正後の結果を示した。

さて、磁気散漫散乱は核散漫散乱に比べて鋭く、 $[1, 0. 7, 0]$ 方向の半値幅は200ブラッグ反射に非常に近いものであった。そのため、この方向での分解能補正は非常に難しく信頼性の高い補正が不可能であると判断した。そこで、 $[1, k, \lambda]$ ($0 \leq k \leq 0. 5, 0 \leq \lambda \leq 0. 5$) までの測定ラインのみ補正を行った。Fig. 5. 18(a), (b)に補正前の $(1, k, \lambda)$ 面, $(h, k, 0)$ 面の分布を示し、Fig. 5. 18(c), (d)に補正後の同じ面上の結果を示した。

次に、 $1-dh, k, \lambda$ と $1+dh, k, \lambda$ ($0 \leq dh \leq 1$)の値は等しくなるべきであるから、 $dh=0$ を中心にして左右のデータの平均を取った。また、結晶の対称性から例えば $1, 0. 7, \lambda$ は $1-\lambda, 0. 3, 0$ と等価であるから、 $1, 0. 7, 0$ 周りのデータは $1, 0. 3, 0$ 周りの補正後のデータを使って変換した。こうして、最終的に得た磁気散漫散乱の絶対強度分布の $(h, k, 0)$ 面上の結果をFig. 5. 19に示した。

Fig. 5.20に、 $1, k, 0$ ($0 \leq k \leq 1$)上のX線散漫散乱から得た配置乱れに起因する成分 I_{ASRO} と、最終的に得られた磁気散漫散乱強度 I_{MD} を示す。これから I_{MD} のピーク位置は $1, 0.28, 0$ および $1, 0.72, 0$ 付近であることがわかった。この位置と I_{ASRO} の極大値の位置とは厳密には一致していなかった。また、 $1, 0.5, 0$ 付近の強度は非常に弱いが存在していることがわかる。

磁気散漫散乱に現れた非常に鋭いピークの起源については、考察で議論する。

5-2-9 スピン相関関数 (磁気短範囲規則度)

MSRO : Magnetic Short-range Order parameters

磁気散漫散乱の第1ブリルアンゾーン内の強度をフーリエ変換した後、式(2-78)と原子短範囲規則度の結果からスピン相関関数 (磁気短範囲規則度) $\xi_{lmn} = \langle \cos \theta_{lmn} \rangle_{AV}$ を導出した。これをFig. 5.21とTable. 5.4に示す。この量は $2-3-2-2$ で示したように、正ならスピン間には強磁性的 (ferro) な相関が存在し、負なら反強磁性的 (anti-ferro) な相関が存在することを表す。この結果から、 ξ_{110} が非常に -1 に近いので、最近接間では非常に強い反強磁性的な相関が存在することがわかった。また、 ξ_{200} , ξ_{400} , ξ_{600} , ξ_{800} が小さいながら正であったので、 $\langle 100 \rangle$ 方向には弱いながら強磁性的な相関が存在していることがわかった。また、 ξ_{222} なども強い反強磁性的な相関である。なお、 ξ_{000} の1からのずれは5%程度であった。

さて、こうして得られたスピン相関関数は非常に減衰が遅く、比較的長距離にあっても正負の小さい値を繰り返している。これは、磁気散漫散乱ピークが非常に鋭いことに起因するものである。そこで、原子短範囲規則度から散漫散乱強度をフーリエ合成し実験値を再現して相関距離を見積ったように、スピン相関関数と原子短範囲規則度を使って磁気散漫散乱ピークの再現を行った。ピーク値、半値幅などがほぼ再現された距離をスピン相関距離とし、原子間相関距離と併せてTable. 5.5に示した。これから、スピン間の方が原子間よりも相関距離が倍近くも長いことがわかった。フーリエ合成の過程を付録-E (4) に示した。

原子間相関距離	~ 6 a ₀ (25 Å)
スピン間相関距離	~ 11 a ₀ (45 Å)

Table. 5.5 Ag-20.8at.%Mnの原子間およびスピン間相関距離

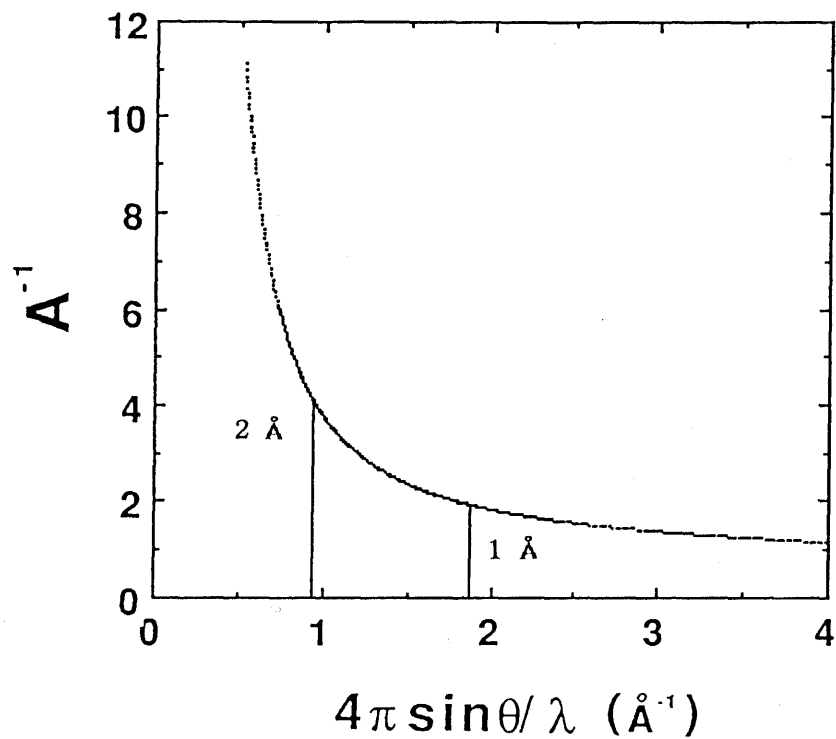


Fig. 5.5 吸収補正係数(試料とV) $A^{-1} = A_s^{-1} / A_v^{-1}$

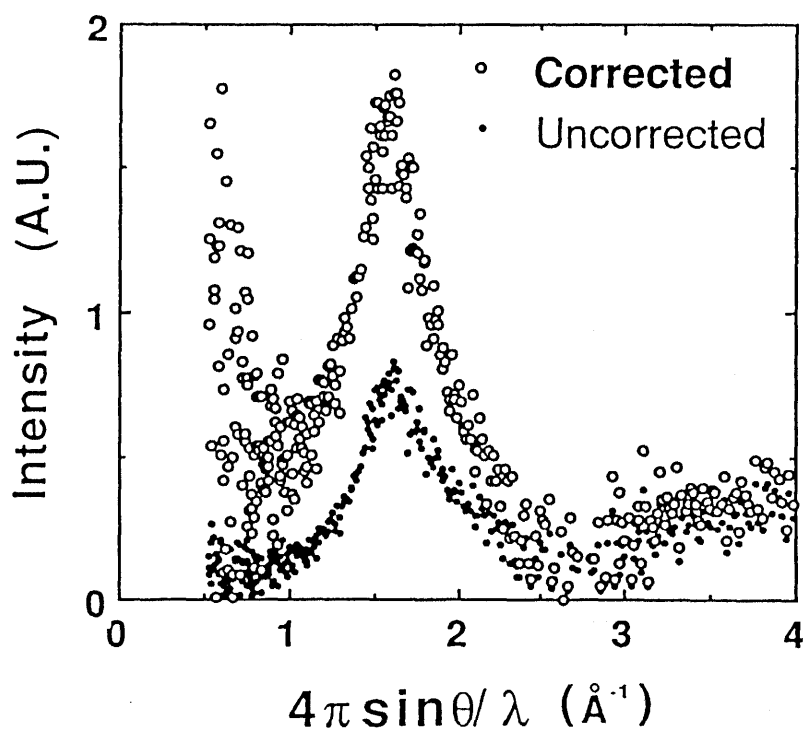


Fig. 5.6 吸収・温度因子補正. 中性子散乱強度(室温)の[1, 0, 3, 0]方向
 補正前(Uncorrected): $I_{RT}(\text{norm})$
 補正後(Corrected) : $I_{RT}(\text{corr})$

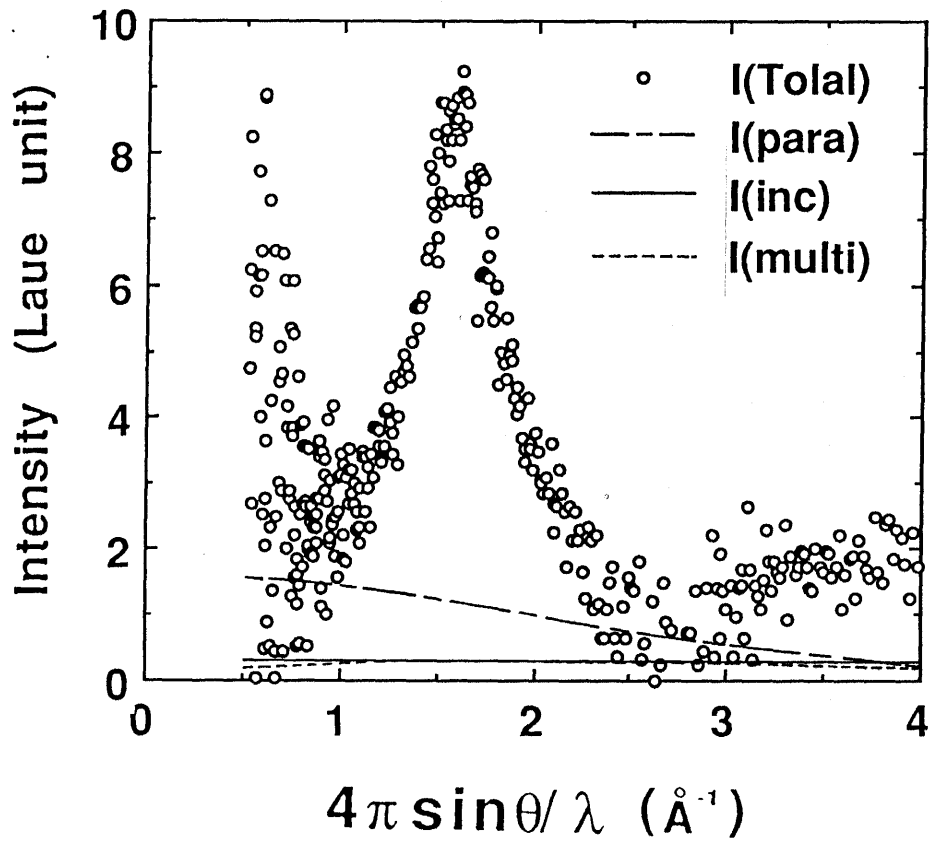


Fig. 5.7 絶対値化と各成分の分離. 中性子散漫強度(室温)の $[1, 0, 3, 0]$ 方向.
 $I(\text{Total})$:全散乱、 $I(\text{para})$:常磁性散乱、
 $I(\text{inc})$:非干渉性散乱、 $I(\text{multi})$:多重散乱.

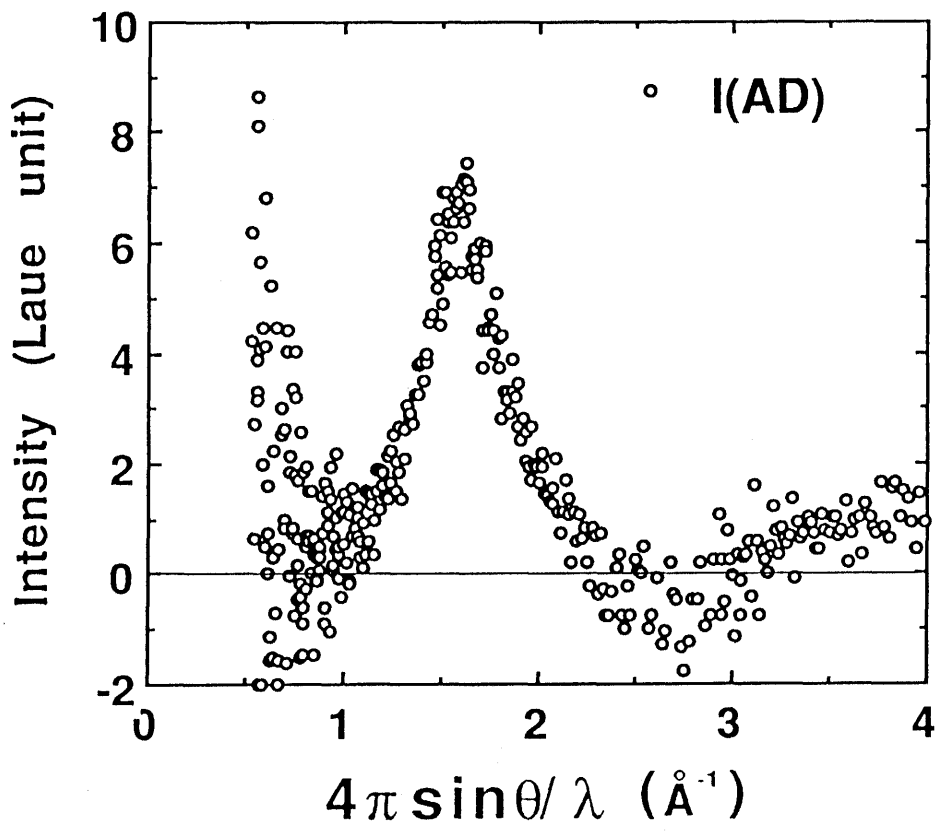


Fig. 5.8 絶対値化と分離後の原子散漫散乱成分 I_{AD} の $[1, 0, 3, 0]$ 方向.
Laue 単調散乱単位 (Laue unit).

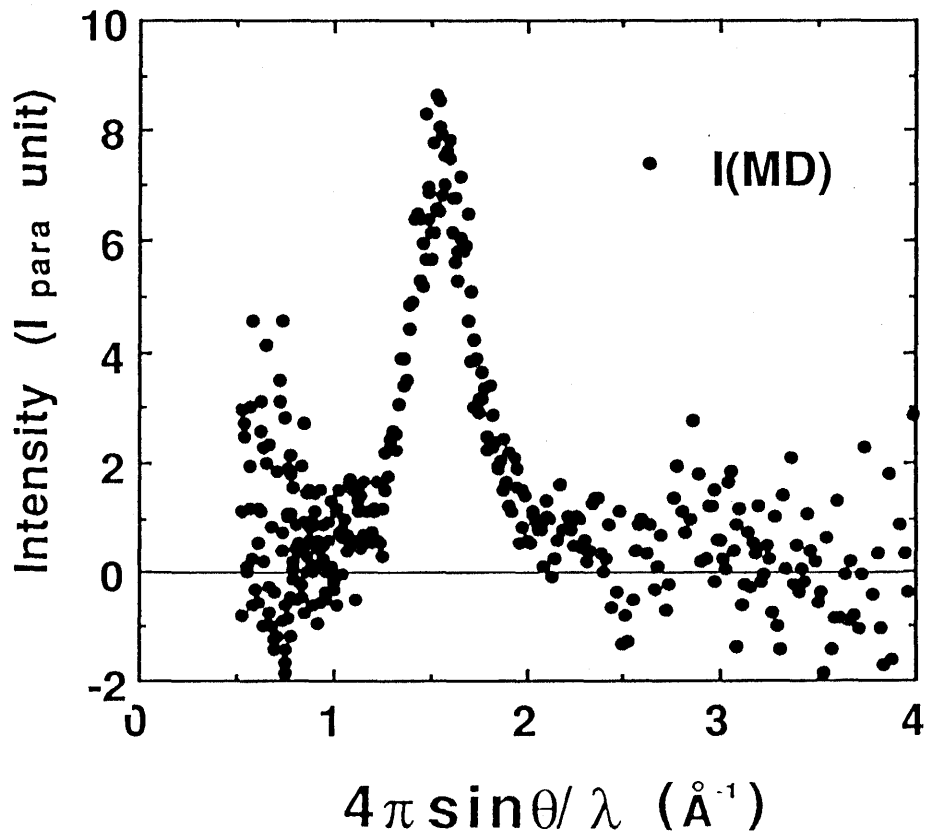


Fig. 5.9 絶対値化後の磁気散漫散乱 I_{MD} の $[1, 0, 3, 0]$ 方向.
常磁性散乱単位 (I_{para} unit).

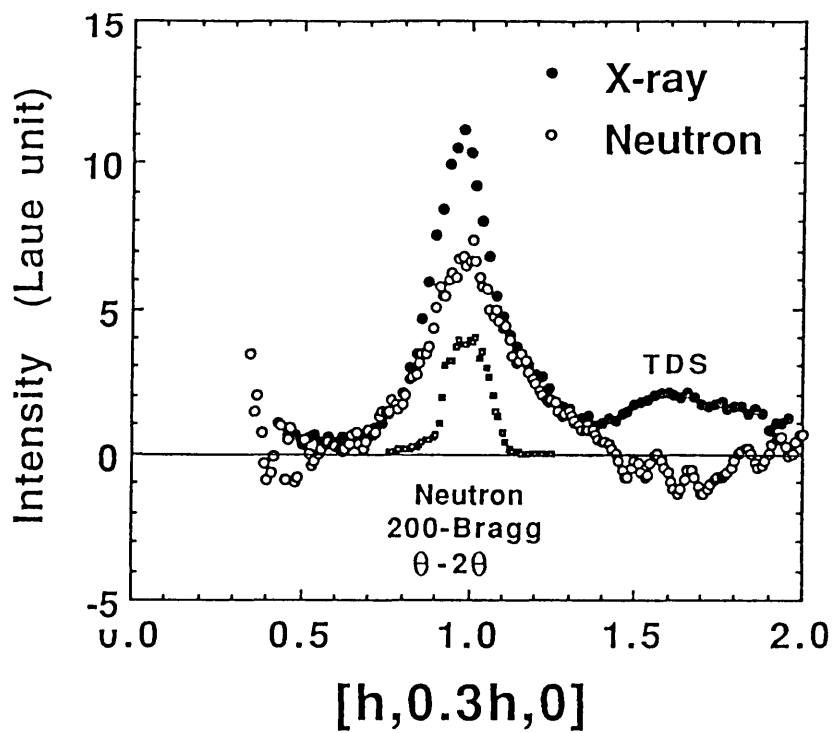


Fig. 5.10 原子散漫散乱成分 I_{AD} の $[1, 0, 3, 0]$ 方向.

X-ray : X線から得た結果.

Neutron : 中性子線から得た結果(分解能補正前).

Neutron 200-Bragg

: 中性子線200ブラッグ反射の $\theta - 2\theta$ 方向の結果を $[1, 0, 3, 0]$ 方向へ射影して描いたもの.

(X-rayの "TDS" は200周りの熱散漫散乱)

(Neutronの負の強度はクライオスタットのアルミ窓によるもの)

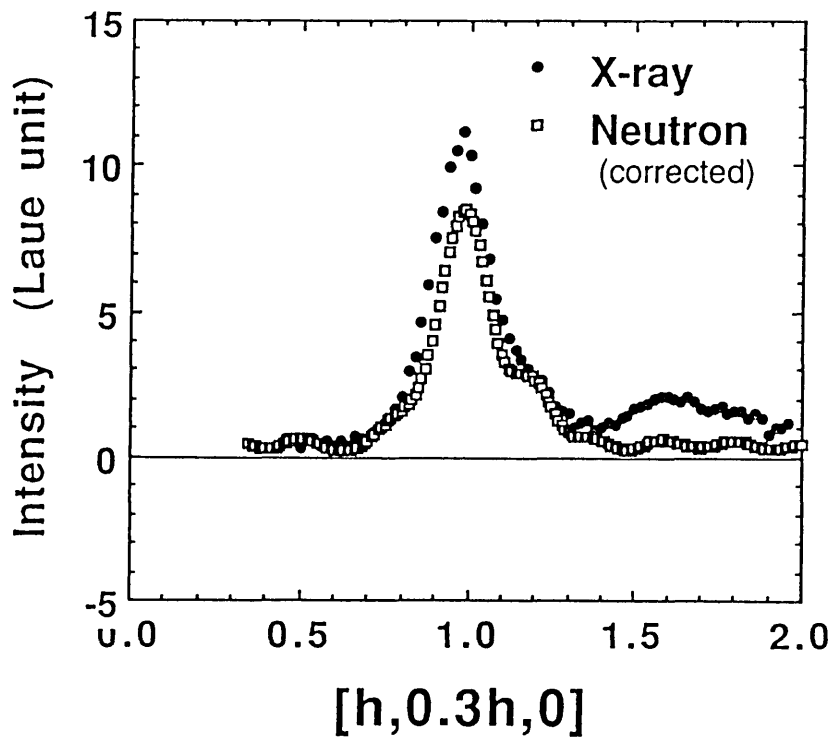


Fig. 5.11 原子散漫散乱成分 I_{AD} の $\theta - 2\theta$ 方向 ($[1, 0, 3, 0]$) の分解能補正.

X-ray : X線から得た結果 (Fig. 5.10と同図).

Neutron : 中性子線から得た結果 ($\theta - 2\theta$ 方向の分解能補正後).

ブラッグ反射 (Fig. 5.10) のプロファイルを使用し補正

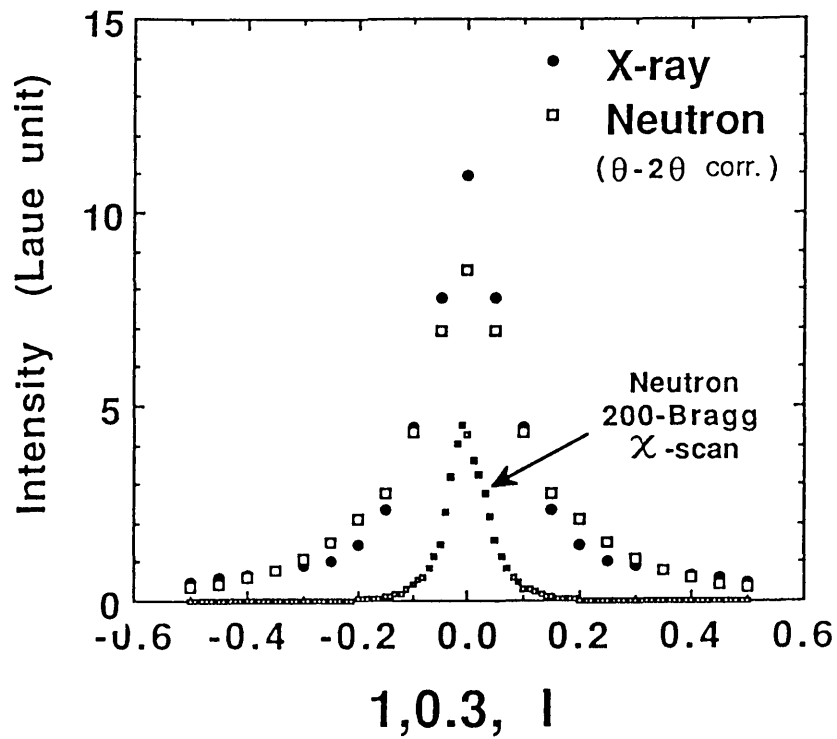


Fig. 5.12 原子散漫散乱成分 I_{AD} の $[1, 0.3, l]$ 方向。
X-ray : X線から得た結果。
Neutron : 中性子線から得た結果(各点 $\theta - 2\theta$ 方向のみ分解能補正)。
Neutron 200-Bragg
: 中性子線200ブラッグ反射の χ 方向の結果
を $[1, 0.3, l]$ 方向に描いたもの。

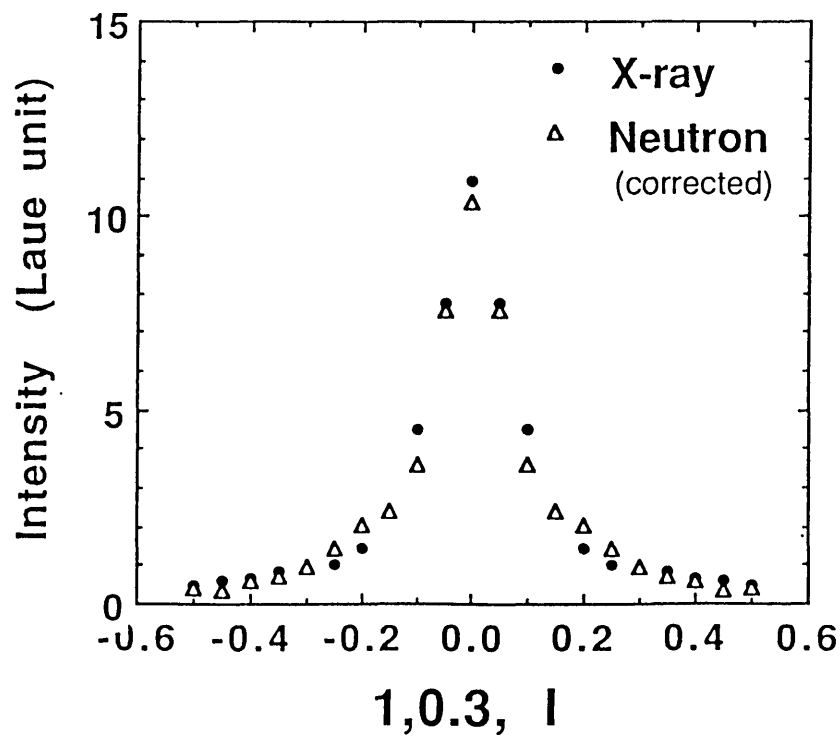


Fig. 5.13 原子散漫散乱成分 I_{AD} の χ 方向 ($[1, 0.3, l]$) の分解能補正。
X-ray : X線から得た結果 (Fig. 5.12と同図)。
Neutron : 中性子線から得た結果 ($\theta - 2\theta$ と χ 方向の分解能補正後)。

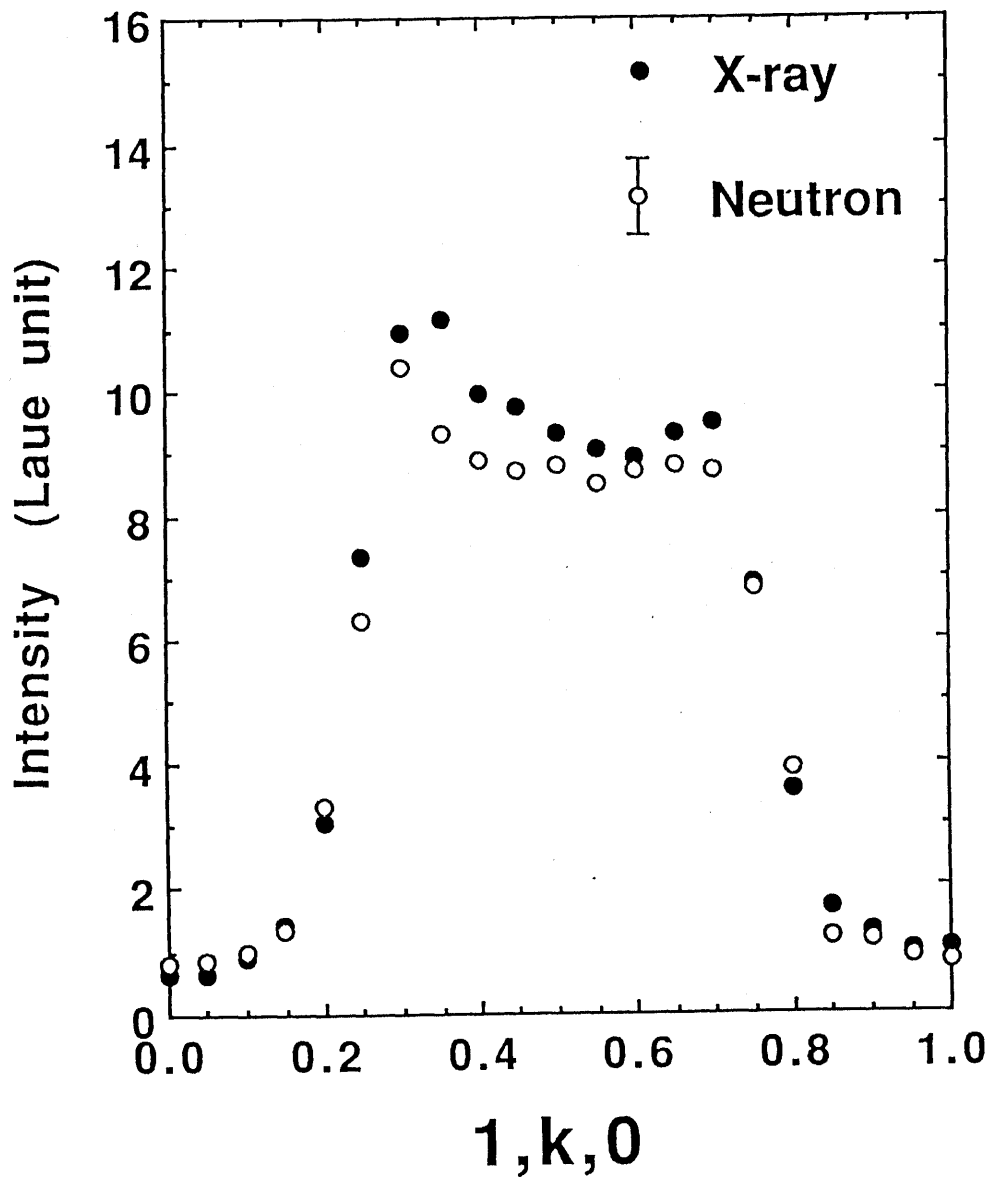


Fig. 5.14 原子散漫散乱成分 I_{AD} の $1, 0, 0 \rightarrow 1, 1, 0$ 上の強度分布.
X-ray : X線から得た結果.
Neutron: 中性子線から得た結果 ($\theta - 2\theta$ と χ 方向の分解能補正後).

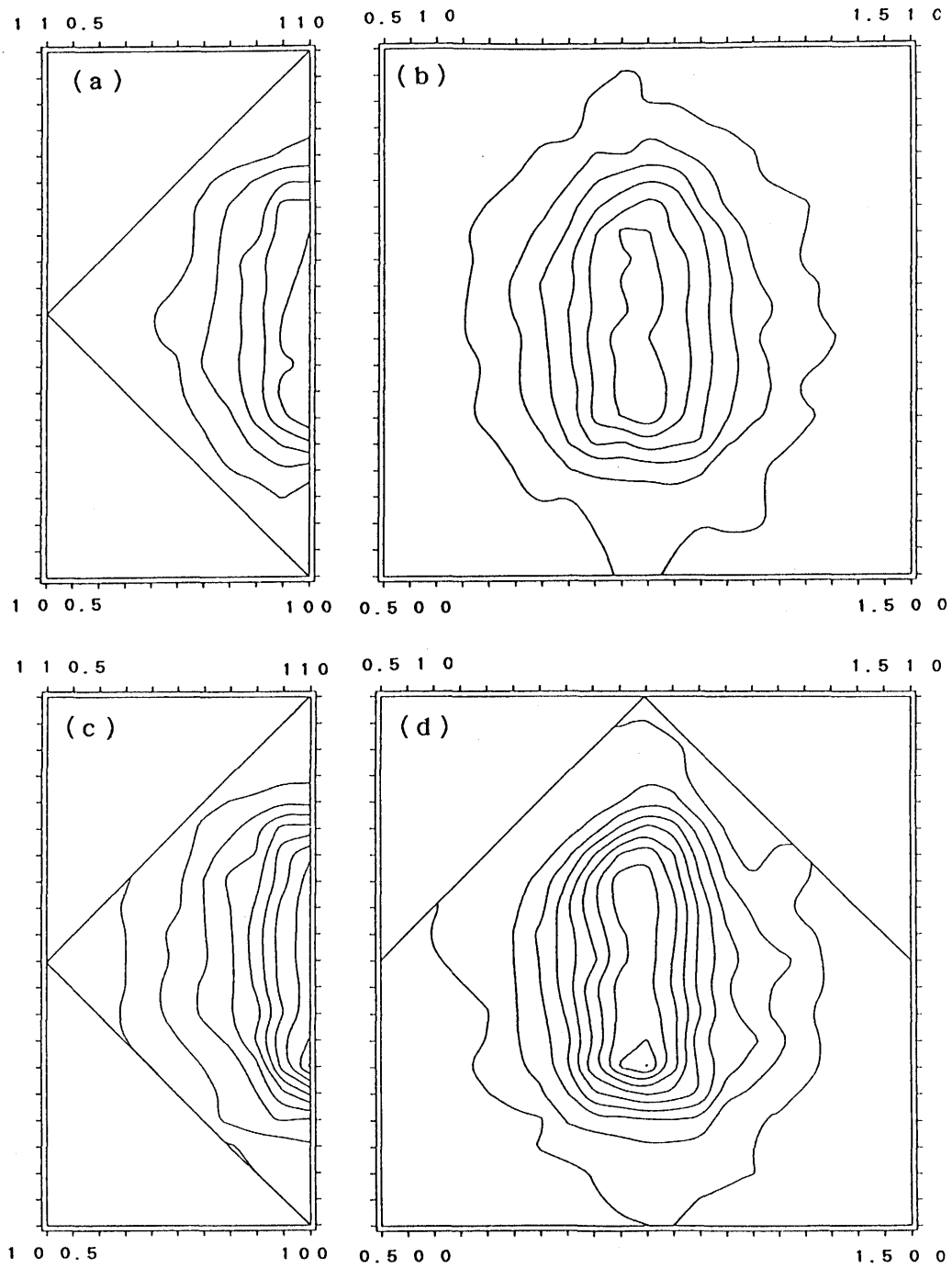


Fig. 5.15 原子散漫散乱強度マップの分解能補正結果(1)。
 (a): $(1, k, l)$ 面, (b): $(h, k, 0)$ 面: 中性子線 [補正前]
 (c): $(1, k, l)$ 面, (d): $(h, k, 0)$ 面: 中性子線 [補正後]
 等高線の間隔: 1 [Laue unit]

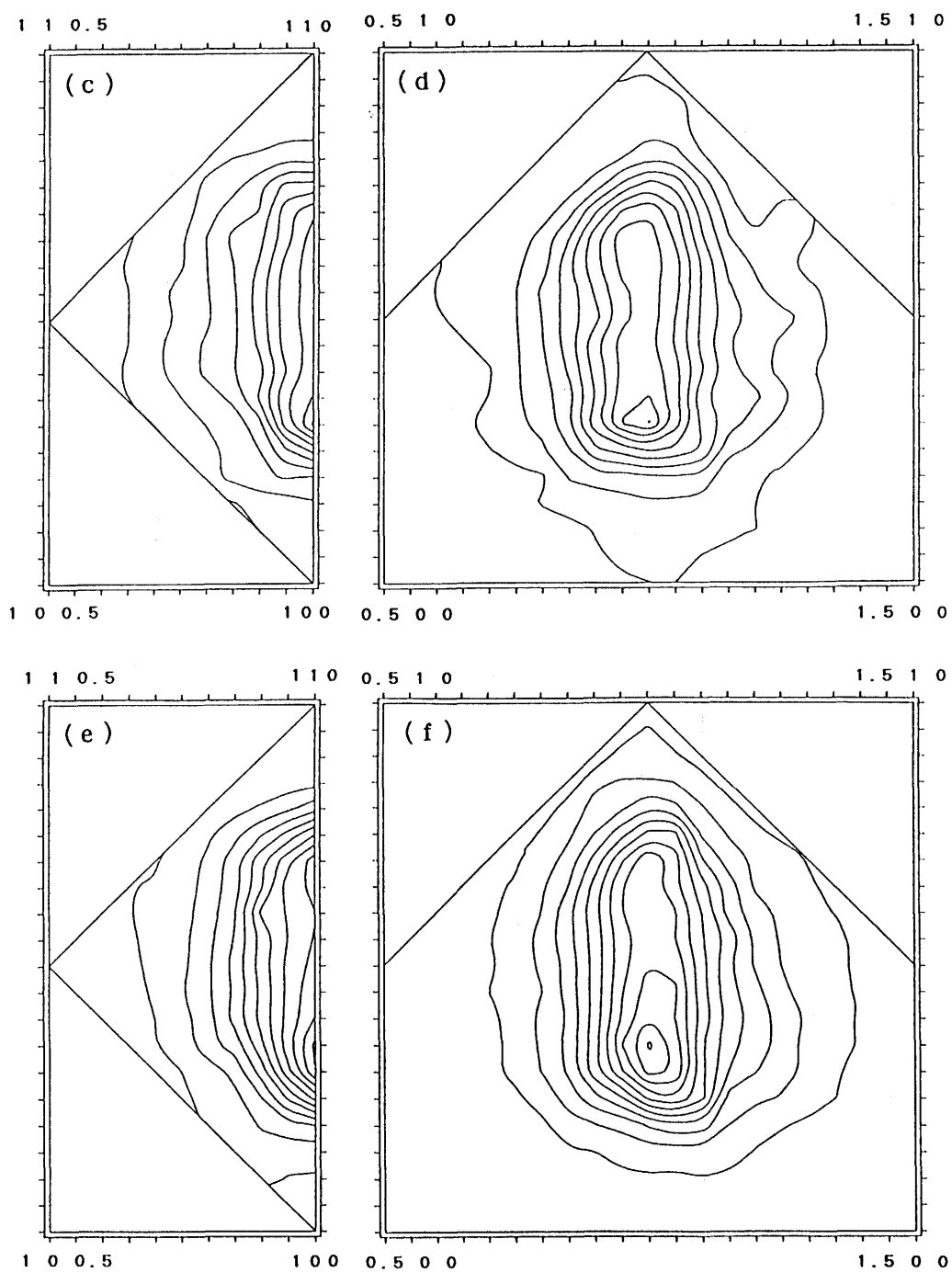


Fig. 5.15 原子散漫散乱強度マップの分解能補正結果(2).
 (c): (1, k, l)面, (d): (h, k, 0)面: 中性子線 [補正後]
 (e): (1, k, l)面, (f): (h, k, 0)面: X線
 等高線の間隔: 1 [Laue unit]

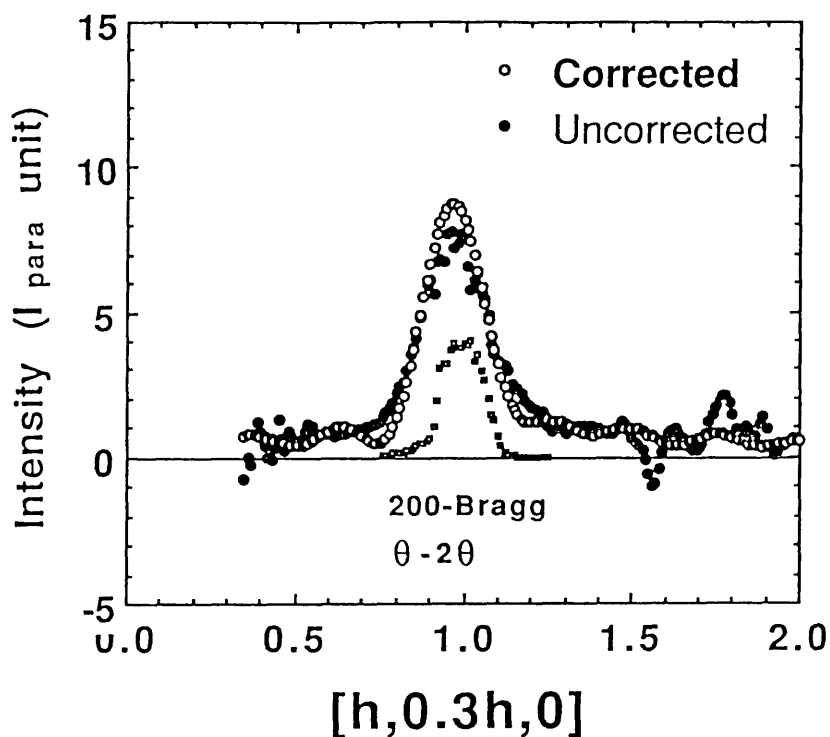


Fig. 5.16 磁気散漫散乱成分 I_{MD} の $\theta - 2\theta$ 方向 ($[1, 0.3, 0]$) の分解能補正.
Uncorrected: 補正前
Corrected : 補正後
200-Bragg : 中性子線 200 ブラッグ反射の $\theta - 2\theta$ 方向の結果
を $[1, 0.3, 0]$ 方向へ射影したプロファイルを使用し補正

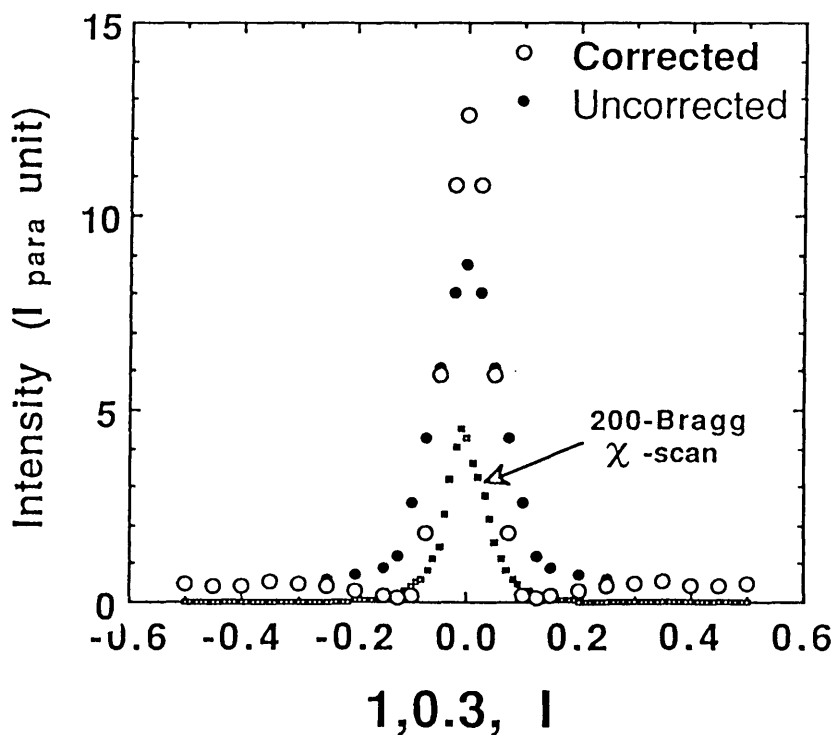


Fig. 5.17 磁気散漫散乱成分 I_{MD} の χ 方向 ($[1, 0.3, l]$) の分解能補正.
Uncorrected: 補正前 ($\theta - 2\theta$ 方向の分解能補正後)
Corrected : 補正後 ($\theta - 2\theta$ と χ 方向の分解能補正後)
200-Bragg : 中性子線 200 ブラッグ反射の χ 方向の結果

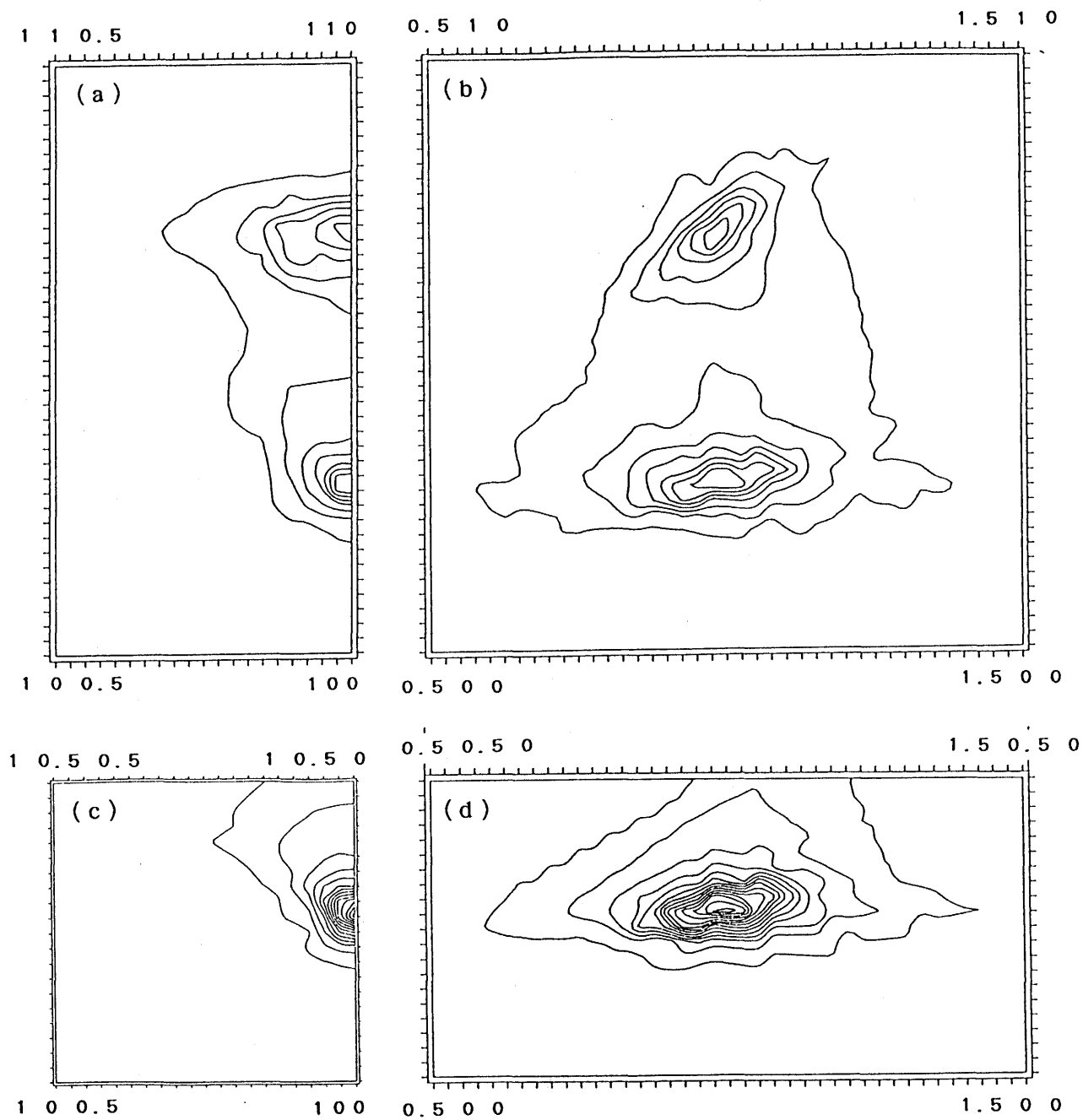


Fig. 5.18 磁気散漫散乱強度マップの分解能補正結果.
 (a): $(1, k, l)$ 面, (b): $(h, k, 0)$ 面: 補正前
 (c): $(1, k, l)$ 面, (d): $(h, k, 0)$ 面: 補正後

0 2 0

2 2 0

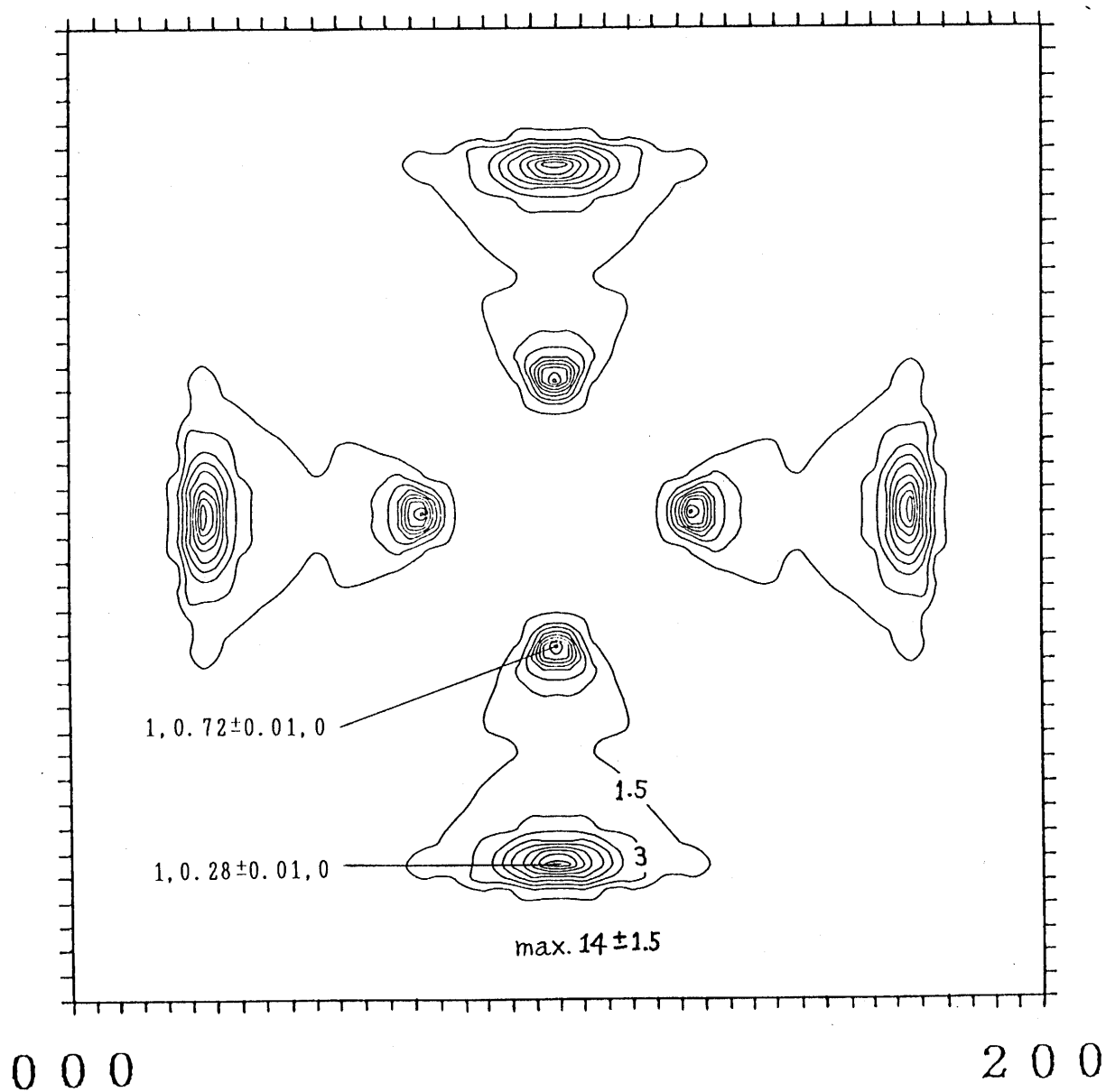


Fig. 5.19 磁気散漫散乱 I_{MD} の $(h, k, 0)$ 面上の絶対値化強度分布.
 常磁性散乱単位 (I_{para} unit).
 等高線の間隔: $1.5 [I_{para} \text{ unit}]$

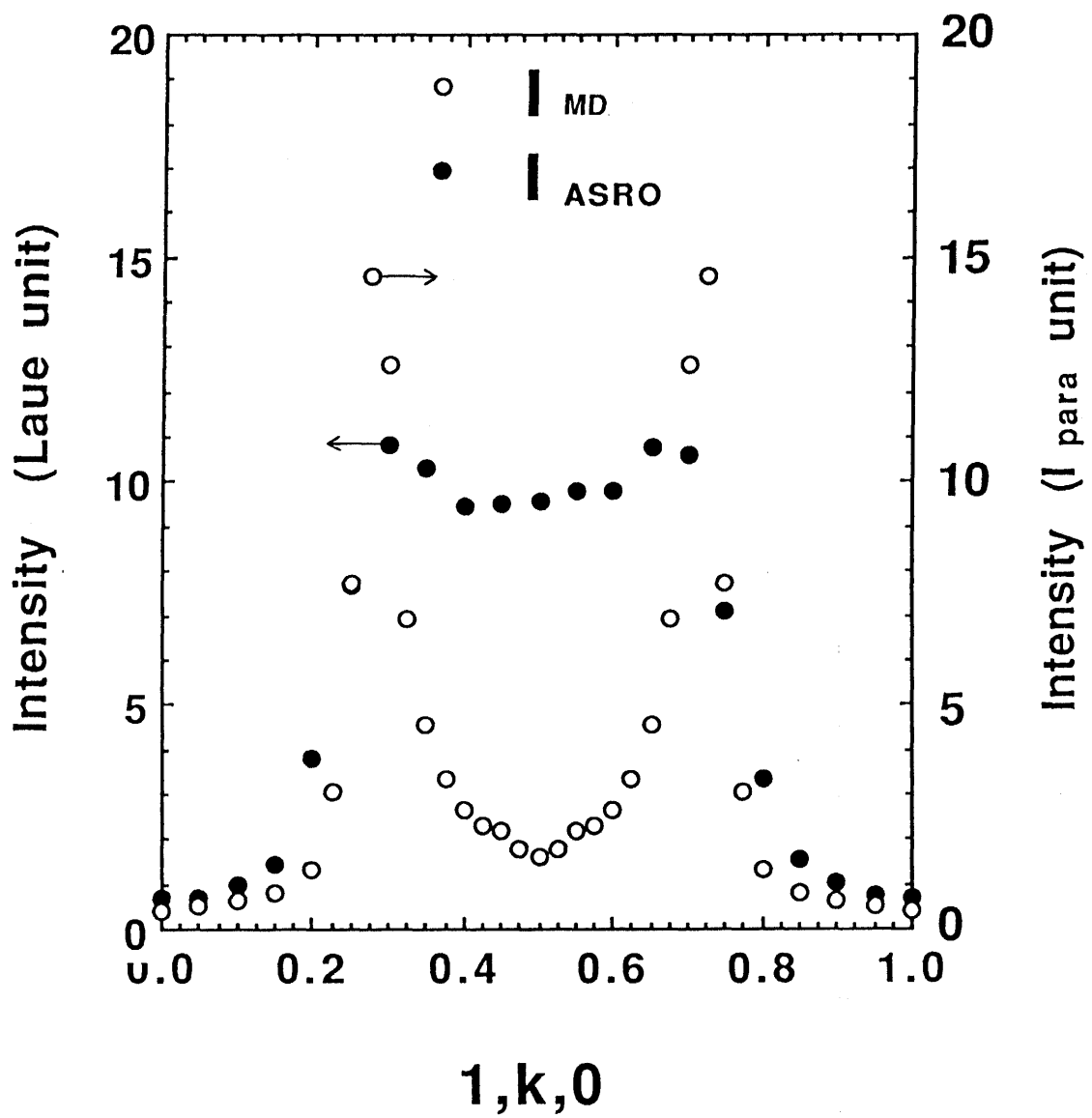


Fig. 5.20 原子配置乱れに起因する散漫散乱 I_{ASRO} と
 磁気散漫散乱 I_{MD} の $1, 0, 0 \rightarrow 1, 1, 0$ 上の強度分布.
 Ag-20.8at.%Mn

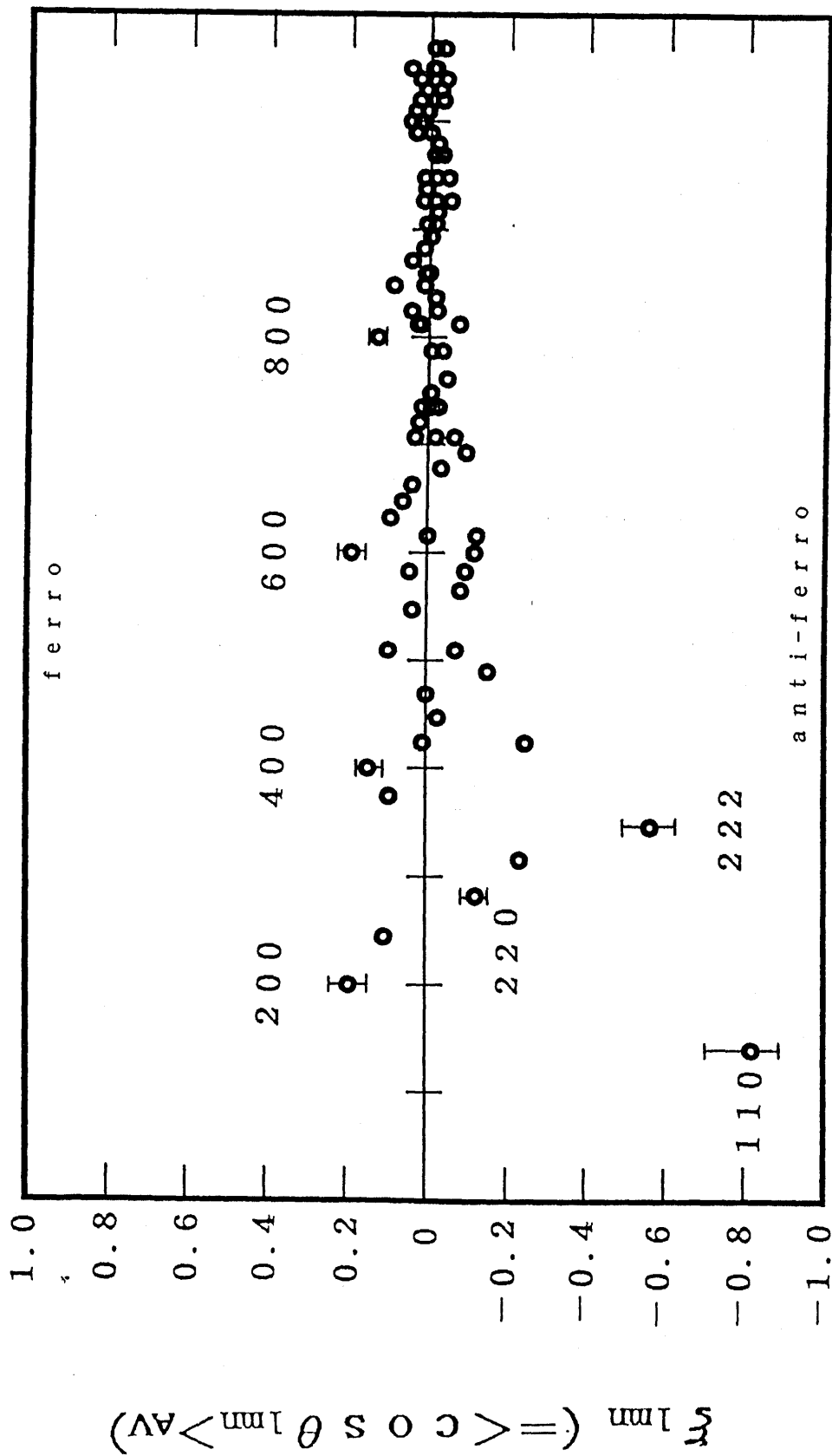


Fig. 5.21 磁気短範囲規則度 ξ_{1mn} : Ag-20.8at.%Mn
 (横軸は $a_0/2$ で規格化してある)

l	m	n	$\xi_{l,m,n}$	l	m	n	$\xi_{l,m,n}$	l	m	n	$\xi_{l,m,n}$
0	0	0	1.05296	8	6	0	0.04871	11	7	0	-0.00506
1	1	0	-0.02102	7	7	2	0.03754	13	1	0	-0.00808
2	0	0	0.19273	10	1	1	0.00717	10	6	6	-0.00038
2	1	1	0.10346	8	6	2	0.02709	11	7	2	0.00099
2	2	0	-0.12630	10	2	0	-0.02868	13	2	1	0.00755
3	1	0	-0.23828	9	5	0	-0.02347	10	7	5	0.00628
2	2	2	-0.56570	9	4	3	0.01121	12	4	4	-0.01545
3	2	1	0.09174	10	2	2	-0.03828	9	9	4	0.00383
4	0	0	0.14504	6	6	6	0.02541	12	5	3	0.01124
3	3	0	-0.25109	7	6	5	-0.01086	13	3	0	-0.01500
4	1	1	0.00937	9	5	2	-0.00542	10	8	4	-0.00615
4	2	0	-0.02773	10	3	1	0.04859	12	6	0	0.00241
3	3	2	0.00135	8	7	1	-0.03283	13	3	2	-0.00443
4	2	2	-0.15378	8	5	5	-0.00848	11	6	5	-0.00453
4	3	1	0.09608	7	7	4	0.02077	10	9	1	0.01400
5	1	0	-0.07185	10	4	0	-0.04377	12	6	2	0.00159
5	2	1	0.03550	8	6	4	0.01121	11	7	4	0.00658
4	4	0	-0.08343	10	3	3	0.03960	13	4	1	0.01075
4	3	3	0.04453	9	6	1	-0.01280	11	8	1	0.00419
5	3	0	-0.09529	10	4	2	-0.04598	10	9	3	0.01362
4	4	2	-0.11900	8	7	3	-0.02433	8	8	8	0.01233
6	0	0	0.18972	9	5	4	0.00605	13	4	3	0.00484
5	3	2	-0.00096	11	1	0	-0.00796	9	8	7	-0.00214
6	1	1	-0.12475	9	6	3	-0.01214	12	7	1	-0.00866
6	2	0	0.09326	11	2	1	0.02366	13	5	0	-0.00230
5	4	1	0.06220	10	5	1	0.02340	11	8	3	-0.00271
6	2	2	0.03876	8	8	0	0.02888	12	5	5	0.00346
6	3	1	-0.03246	9	7	0	0.01098	14	0	0	0.06913
4	4	4	-0.09562	11	3	0	-0.05094	12	6	4	-0.00168
7	1	0	-0.01677	8	8	2	0.02273	13	5	2	-0.00056
5	4	3	0.03289	10	4	4	-0.04088	10	7	7	0.00230
5	5	0	-0.06615	9	7	2	0.01778	14	1	1	-0.04582
6	4	0	0.02215	7	7	6	-0.00386	9	9	6	-0.00141
6	3	3	-0.02466	10	5	3	0.02918	10	8	6	-0.00259
5	5	2	-0.00516	11	3	2	-0.02170	10	10	0	-0.02480
7	2	1	0.01567	10	6	0	0.00192	14	2	0	0.03432
6	4	2	-0.00620	8	6	6	0.02192	11	9	0	-0.01341
7	3	0	-0.04541	8	7	5	-0.01080	12	7	3	-0.00566
6	5	1	-0.03373	11	4	1	0.03996	14	2	2	0.01473
7	3	2	-0.00802	10	6	2	-0.00851	10	10	2	-0.02670
8	0	0	0.12825	9	6	5	-0.00840	13	6	1	-0.01469
5	5	4	0.01939	12	0	0	0.03979	11	9	2	-0.01147
8	1	1	-0.07545	8	8	4	0.01193	11	7	6	0.00100
7	4	1	0.02797	9	7	4	0.01247	10	9	5	0.00731
6	4	4	-0.01839	9	8	1	-0.01274	14	3	1	-0.01558
8	2	0	0.04358	11	5	0	-0.02577	12	8	0	0.00581
6	5	3	-0.01552	11	4	3	0.00774	13	5	4	0.00253
6	6	0	0.08921	12	1	1	-0.01976	11	8	5	-0.00165
8	2	2	0.01264	12	2	0	0.00244	14	4	0	0.01393
7	4	3	0.00872	10	5	5	0.01898	12	8	2	0.00827
7	5	0	0.00134	11	5	2	-0.01425	14	3	3	-0.00397
8	3	1	0.00123	10	7	1	-0.00172	13	6	3	-0.00931
6	6	2	0.04479	10	6	4	-0.01386	10	10	4	-0.01904
7	5	2	0.01422	12	2	2	-0.00831	12	6	6	0.00478
8	4	0	-0.00316	9	8	3	-0.01077	14	4	2	0.00580
8	3	3	0.00775	12	3	1	0.01568	11	9	4	-0.00514
9	1	0	-0.01400	11	6	1	0.00968	12	7	5	-0.00277
8	4	2	-0.01790	10	7	3	0.00309	13	7	0	0.02087
6	5	5	-0.01253	12	4	0	-0.01768	13	7	2	0.01800
7	6	1	-0.05095	9	9	0	-0.00451	14	5	1	-0.01458
9	2	1	0.01549	11	5	4	0.00131	11	10	1	0.02276
6	6	4	0.01129	8	7	7	-0.00850	12	8	4	0.00247
8	5	1	-0.01382	12	3	3	0.01905	15	1	0	-0.00056
7	5	4	0.01422	8	8	6	0.01262	12	9	1	0.00291
9	3	0	-0.04337	10	8	0	0.00097	9	9	8	-0.00314
9	3	2	-0.01061	12	4	2	-0.01827	14	4	4	-0.00115
7	6	3	-0.02834	9	7	6	-0.00099	10	8	8	-0.00117
8	4	4	-0.01812	9	9	2	0.00175	13	6	5	-0.00331
7	7	0	0.03698	11	6	3	-0.00366	10	9	7	0.00676
9	4	1	0.03397	10	8	2	-0.00314	14	5	3	-0.00527
8	5	3	0.00024	9	8	5	-0.00560	11	10	3	0.01715
10	0	0	0.02590	12	5	1	0.00794	15	2	1	0.00700

Table. 5.4 スピン相関関数 [1] $0.0 \leq \sqrt{l^2+m^2+n^2} < 15.2$

ℓ	m	n	ξ _{l,m,n}	ℓ	m	n	ξ _{l,m,n}	ℓ	m	n	ξ _{l,m,n}
14	6	0	0.02353	16	5	3	0.00563	15	8	7	-0.00175
12	9	3	0.00270	12	11	5	0.00499	18	4	0	-0.01141
11	8	7	-0.00181	15	8	1	-0.00974	14	12	0	0.00542
15	3	0	-0.01226	17	1	0	-0.00258	11	11	10	0.00008
13	7	4	0.00995	15	7	4	0.00844	18	3	3	0.01401
13	8	1	-0.01648	13	11	0	-0.00737	17	7	2	0.00320
14	6	2	0.01742	12	12	2	-0.01086	13	13	2	0.00240
10	10	6	-0.01021	16	6	0	0.00225	15	9	6	0.00162
11	9	6	-0.00317	13	11	2	-0.00379	14	11	5	-0.00102
15	3	2	-0.00583	13	10	5	0.00346	18	4	2	-0.01146
12	7	7	-0.00692	17	2	1	0.00457	12	10	10	-0.00288
13	8	3	-0.01229	14	7	7	-0.00661	14	12	2	0.00232
15	4	1	0.00995	16	6	2	0.00231	12	11	9	0.00219
11	11	0	-0.02129	14	10	0	0.00904	16	9	3	0.00132
12	10	0	-0.01333	14	8	6	0.00722	15	11	0	0.00068
12	8	6	0.00477	17	3	0	-0.00933	15	11	2	0.00053
14	5	5	-0.00321	15	8	3	-0.00821	13	10	9	0.00076
14	7	1	-0.02311	10	10	10	-0.00618	18	5	1	0.01159
11	10	5	0.00952	14	10	2	0.00314	15	10	5	-0.00015
11	11	2	-0.01969	14	9	5	-0.00447	17	6	5	-0.00185
14	6	4	0.00709	11	10	9	0.00297	12	12	8	-0.00197
12	10	2	-0.01173	17	3	2	-0.00358	17	8	1	-0.00116
15	5	0	-0.00342	12	12	4	-0.00703	13	11	8	-0.00083
15	4	3	-0.00038	16	5	5	0.00322	17	7	4	0.00383
12	9	5	0.00174	11	11	8	-0.00443	16	7	7	-0.00238
13	9	0	0.00325	15	9	0	0.00773	13	13	4	0.00130
13	9	2	0.00559	12	9	9	-0.00041	14	12	4	0.00240
14	7	3	-0.01400	16	7	1	-0.00984	16	10	0	-0.00300
15	5	2	-0.00121	13	11	4	-0.00323	16	8	6	0.00113
13	7	6	0.00100	17	4	1	0.00789	18	4	4	-0.00775
16	0	0	0.01567	16	6	4	-0.00173	18	5	3	0.00779
16	1	1	-0.01272	12	10	8	-0.00072	14	9	9	-0.00427
11	11	4	-0.01007	15	7	6	0.00214	18	6	0	-0.01008
13	8	5	-0.00460	15	9	2	0.00521	14	10	8	0.00213
14	8	0	0.02164	14	10	4	0.00089	16	10	2	-0.00500
16	2	0	0.00354	13	12	1	0.00435	15	11	4	0.00026
12	10	4	-0.00954	17	4	3	0.00191	13	12	7	0.00056
10	9	9	0.00356	13	9	8	-0.00090	19	1	0	0.00251
15	6	1	-0.00422	17	5	0	-0.00749	17	8	3	-0.00290
14	8	2	0.01650	12	11	7	0.00113	16	9	5	0.00119
10	10	8	-0.00600	15	8	5	-0.00595	18	6	2	-0.00504
16	2	2	-0.00673	16	7	3	-0.00147	19	2	1	0.00507
12	11	1	0.01463	13	10	7	0.00266	14	13	1	-0.00902
13	9	4	0.00311	17	5	2	-0.00508	14	11	7	-0.00159
11	9	8	-0.00208	14	11	1	-0.00368	19	3	0	-0.01159
15	5	4	0.00221	16	8	0	0.00852	15	9	8	-0.00010
16	3	1	0.00828	15	9	4	0.00357	15	12	1	-0.00215
14	6	6	0.00864	13	12	3	0.00308	17	9	0	-0.00374
11	10	7	0.00447	18	0	0	-0.00409	16	10	4	-0.00426
14	7	5	-0.00829	16	8	2	0.00496	13	13	6	0.00160
13	10	1	0.00369	14	8	8	0.00527	19	3	2	-0.00642
15	6	3	-0.00776	12	12	6	-0.00131	15	10	7	0.00095
12	8	8	0.00556	18	1	1	0.00584	14	13	3	-0.00677
16	4	0	-0.01094	14	11	3	-0.00101	17	7	6	0.00062
12	9	7	-0.00110	17	6	1	0.00168	18	7	1	0.00480
12	11	3	0.01089	14	9	7	-0.00347	18	5	5	0.00401
16	3	3	0.01500	15	10	1	-0.00135	17	9	2	-0.00013
15	7	0	0.01182	13	11	6	-0.00176	14	12	6	0.00229
14	8	4	0.00983	16	6	6	0.00114	18	6	4	-0.00249
16	4	2	-0.01044	18	2	0	-0.00811	19	4	1	0.01193
11	11	6	-0.00493	16	7	5	0.00019	15	12	3	-0.00186
13	10	3	0.00350	17	5	4	-0.00022	16	11	1	0.00438
14	9	1	-0.01350	18	2	2	-0.01243	17	8	5	-0.00112
15	7	2	0.00856	14	10	6	0.00086	18	7	3	0.00143
12	10	6	-0.00286	18	3	1	0.01136	15	11	6	-0.00060
16	5	1	0.00526	17	6	3	-0.00109	16	8	8	0.00193
13	8	7	-0.00023	15	10	3	-0.00072	19	5	0	-0.01060
14	9	3	-0.00824	16	8	4	-0.00013	19	4	3	-0.00091
13	9	6	-0.00139	13	12	5	0.00122	12	11	11	0.00110
15	6	5	-0.00437	17	7	0	0.00225	16	9	7	-0.00055
16	4	4	-0.00555	13	13	0	-0.00044	16	11	3	0.00667
12	12	0	-0.01094	16	9	1	-0.00293	17	9	4	0.00052

Table. 5.4 スピン相関関数 [2] $15.2 < \sqrt{l^2+m^2+n^2} < 19.7$

l	m	n	ξ_{lmn}	l	m	n	ξ_{lmn}	l	m	n	ξ_{lmn}
18	8	0	-0.00582	16	13	3	-0.00040	19	9	6	0.00071
12	12	10	-0.00330	13	12	11	0.00126	21	6	1	-0.00332
13	11	10	-0.00000	19	8	3	-0.00088	20	8	4	0.00148
19	5	2	-0.00542	20	5	3	-0.00001	19	11	0	-0.00710
14	13	5	-0.00418	17	9	8	-0.00038	21	5	4	0.00081
17	10	1	0.00692	17	12	1	0.00557	17	12	7	0.00185
16	10	6	-0.00186	20	6	0	0.00523	16	15	1	-0.00633
18	8	2	-0.00473	16	12	6	-0.00039	20	9	1	-0.00557
14	14	0	0.01295	13	13	10	0.00059	13	13	12	0.00076
15	13	0	0.00877	17	10	7	0.00273	18	12	4	-0.00396
13	12	9	0.00150	14	11	11	-0.00074	14	12	12	-0.00050
15	12	5	-0.00173	20	6	2	0.00402	22	0	0	0.01562
14	14	2	0.01213	18	10	4	-0.00558	19	10	5	0.00189
18	6	6	0.00056	14	12	10	-0.00009	14	13	11	-0.00147
14	10	10	0.00135	21	1	0	-0.00056	21	6	3	-0.00424
19	6	1	0.00498	19	9	0	-0.00237	17	14	1	-0.00187
15	13	2	0.00586	17	12	3	0.00332	18	9	9	-0.00158
18	7	5	0.00047	15	14	5	-0.00536	15	15	6	0.00270
17	10	3	0.00376	17	11	6	-0.00279	19	11	2	-0.00681
14	11	9	-0.00173	15	11	10	-0.00039	22	1	1	-0.01021
16	12	0	-0.00273	19	7	6	0.00085	16	14	6	0.00286
20	0	0	0.00465	14	13	9	-0.00292	22	2	0	0.00012
16	11	5	0.00312	21	2	1	0.00024	18	10	8	-0.00145
19	5	4	-0.00037	18	11	1	0.00093	15	12	11	0.00076
17	8	7	0.00128	19	9	2	-0.00232	20	9	3	-0.00155
13	13	8	0.00141	20	7	1	-0.00783	21	7	0	0.00233
20	1	1	-0.00080	20	5	5	-0.00092	16	15	3	-0.00465
16	12	2	-0.00384	15	15	0	0.01211	22	2	2	0.00633
20	2	0	0.00240	15	12	9	0.00131	14	14	10	0.00339
18	8	4	-0.00163	21	3	0	0.00177	22	3	1	-0.00529
14	12	8	0.00162	19	8	5	-0.00128	17	13	6	-0.00053
15	10	9	0.00205	16	13	5	-0.00195	21	7	2	0.00515
19	6	3	-0.00216	18	8	8	-0.00059	15	13	10	0.00033
17	9	6	-0.00081	20	6	4	0.00080	18	11	7	0.00245
18	9	1	0.00671	16	14	0	0.00542	18	13	1	0.00473
20	2	2	0.00250	18	9	7	0.00104	17	14	3	-0.00179
14	14	4	0.00782	18	11	3	0.00710	16	11	11	0.00066
19	7	0	0.00052	15	15	2	0.00747	20	7	7	-0.00373
15	13	4	0.00420	21	3	2	0.00110	19	11	4	-0.00443
17	11	0	-0.00715	16	14	2	0.00525	16	12	10	-0.00082
20	3	1	-0.00097	14	14	8	0.00526	20	8	6	0.00257
15	11	8	-0.00218	16	10	10	-0.00263	22	4	0	0.00316
14	13	7	-0.00385	19	9	4	0.00028	20	10	0	0.00037
19	7	2	0.00078	15	13	8	0.00039	22	3	3	-0.00283
17	11	2	-0.00619	17	12	5	0.00126	18	13	3	0.00418
18	9	3	0.00390	17	13	0	-0.00315	15	14	9	-0.00216
17	10	5	0.00226	21	4	1	-0.00152	21	6	5	-0.00161
20	4	0	0.00090	20	7	3	-0.00189	20	10	2	0.00020
16	12	4	-0.00147	16	11	9	0.00127	18	12	6	-0.00364
15	12	7	0.00019	18	10	6	-0.00409	22	4	2	0.00083
20	3	3	0.00132	17	13	2	-0.00399	19	9	8	-0.00025
16	9	9	-0.00093	19	10	1	0.00769	19	12	1	0.00510
20	4	2	0.00173	20	8	0	0.00495	20	9	5	-0.00194
16	10	8	-0.00128	16	12	8	-0.00056	16	15	5	-0.00441
18	7	7	0.00009	15	15	4	0.00675	21	8	1	-0.00107
15	14	1	-0.01044	21	4	3	-0.00110	16	13	9	-0.00063
19	6	5	-0.00158	21	5	0	0.00060	21	7	4	0.00280
18	8	6	-0.00262	16	14	4	0.00552	17	11	10	0.00022
18	10	0	-0.01067	18	12	0	-0.00711	17	14	5	-0.00191
17	11	4	-0.00421	20	8	2	0.00427	19	10	7	0.00245
16	13	1	-0.00127	19	10	3	0.00386	22	5	1	-0.00061
19	7	4	0.00234	17	10	9	0.00148	16	16	0	0.00163
16	11	7	0.00209	15	14	7	-0.00253	21	8	3	-0.00285
19	8	1	0.00214	18	11	5	0.00582	17	12	9	0.00095
20	5	1	-0.00322	21	5	2	0.00140	17	15	0	0.00419
14	14	6	0.00541	18	12	2	-0.00478	19	12	3	0.00326
18	10	2	-0.00877	20	6	6	0.00201	15	15	8	0.00113
18	9	5	0.00274	20	7	5	-0.00042	16	14	8	0.00139
15	14	3	-0.00768	17	11	8	-0.00196	16	16	2	0.00136
15	13	6	0.00197	16	13	7	-0.00007	20	10	4	-0.00163
12	12	12	-0.00253	19	8	7	0.00012	22	4	4	0.00006
20	4	4	0.00473	17	13	4	-0.00156	19	11	6	-0.00309

Table. 5.4 スピン相関関数 [3] $19.7 < \sqrt{l^2+m^2+n^2} < 22.8$

参考文献(第5章)

- 1) L. H. Schwartz and J. B. Cohen: Diffraction from Materials
(2nd ed., Springer-Verlag, 1987)p. 542.
- 2) C. J. Sparks and B. Borie: Local Atomic Arrangements Studies by X-ray
Diffraction, edited by J. B. Cohen and J. H. Hilliard,
(New York; Gordon and Breach, 1966)p. 24.
- 3) H. Suzuki:名古屋大学工学研究科 博士論文(1983).
- 4) S. Hoshino: 中性子回折(共立実験物理学講座22)p. 133.
- 5) International Tables for X-ray Crystallography, II, 295.
- 6) International Tables for X-ray Crystallography, III, 234.
- 7) I. A. Blech and B. L. Averbach: Phys. Rev. **137**(1965)1113.
- 8) International Tables for X-ray Crystallography, IV, 114.
- 9) S. Hoshino: 中性子回折(共立実験物理学講座22)p. 137.

第 6 章 計算機シミュレーション

6 - 1 原 理

6 - 2 構造モデル

第 6 章 計算機シミュレーション

6-1 原理^{1), 2)}

X線散漫散乱の実験から得られた原子短範囲規則度は統計平均量であるから、これからMn原子の局所的な構造をおおよそ想像することは出来るが、具体的な描像を思い描くのは難しい。そこで、モンテカルロ法によって実験値の $\alpha_{i,mn}$ をできるだけ再現するような、 $10 \times 10 \times 10$ 個のfcc単位胞からなるMn原子の構造モデルを作成した。作成したモデルの表面には周期的境界条件を課してある。このモンテカルロ・シミュレーションはR.O.Williams(1976)²⁾によって開発されたものであり、そのアルゴリズムは以下の通りである。

- ① 試料の組成に一致させて、fcc格子点上に希薄原子(Mn)をランダムに配置させ、この分布を初期値とする。
- ② 実験値の α_i のうち最高で何番目までを一致させるかを決め、これをnとする。
- ③ 任意の異種原子対を選び、これらを位置交換したときの確率 P_{ij}^{AB} を計算する。次の定義式からモデルの原子短範囲規則度を求める。

$$\alpha_{\text{model}}(i) = 1 - P_{ij}^{AB}/C_B \quad \text{-----(6-1)}$$

次式で定義した実験値 $\alpha_{\text{obs}}(i)$ との変位量Vを計算する。

$$V = 1/2 \sum_{i=1}^n M(i) [\alpha_{\text{obs}}(i) - \alpha_{\text{model}}(i)]^2 \quad \text{-----(6-2)}$$

ここで、M(i)はi番目の殻のサイト数である。

- ④ Vが交換前と比べ小さくなるならこの交換を行う。予め設定しておいた V_{min} に対して $V \leq V_{\text{min}}$ を満足したなら計算を終了し、満足しない場合は③へ戻る。もし、Vが大きくなればこの交換をやめて別の任意原子対を選び直し③へ戻る。

実際の計算では、初めに V_{min} として大きい値を設定して収束させ、次第に小さくしていく。ある V_{min} の値で収束しなくなるので、その直前の結果を最適モデルとして採用した。

6-2 構造モデル

実験値を十分反映するような構造モデルを作成するには、相関距離程度の原子短範囲規則度の値までを収束条件に入れるべきである。3つの試料の中で一番長い相関距離はAg-20.8at.%Mnであり約 $6a_0$ であるが、 $6a_0$ までの値を実験値へ十分満足に収

束させることは困難であった。そこで、この試料については $4a_0$ までの値で打ち切った。一方、他は2つの試料の相関距離は $5a_0$ であるが、やはり $4a_0$ まで収束させた。

以下では、ランダムに原子を配置させた初期値の分布を「RANDOM分布」、最終的に収束させて得た構造モデルの分布を「SRO分布」と呼ぶ。Ag-13.3at.%Mnに対する原子短範囲規則度の実験値： α (Exp.)、RANDOM分布での値： α (RANDOM)、SRO分布での値： α (MODEL)をTable. 6. 1に示した。同様にAg-20.8at.%Mnに対してはTable. 6. 2に示し、Ag-28.1at.%Mnに対してはTable. 6. 3に示した。計算値が実験値にどの程度近いかを調べるために、次式で示したR因子を $i=78$ ($5a_0$ 程度)までで計算し、その結果をTable. 6. 4に示した。

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{72} [\alpha_{\text{obs}}(i) - \alpha_{\text{model}}(i)]^2}{\sum_{i=1}^{72} [\alpha_{\text{obs}}(i)]^2} \quad \text{-----(6-3)}$$

at.%Mn	13.3	20.2	28.1
R(%)	7.8	2.2	2.4

Table. 6. 4 構造モデルのR因子.

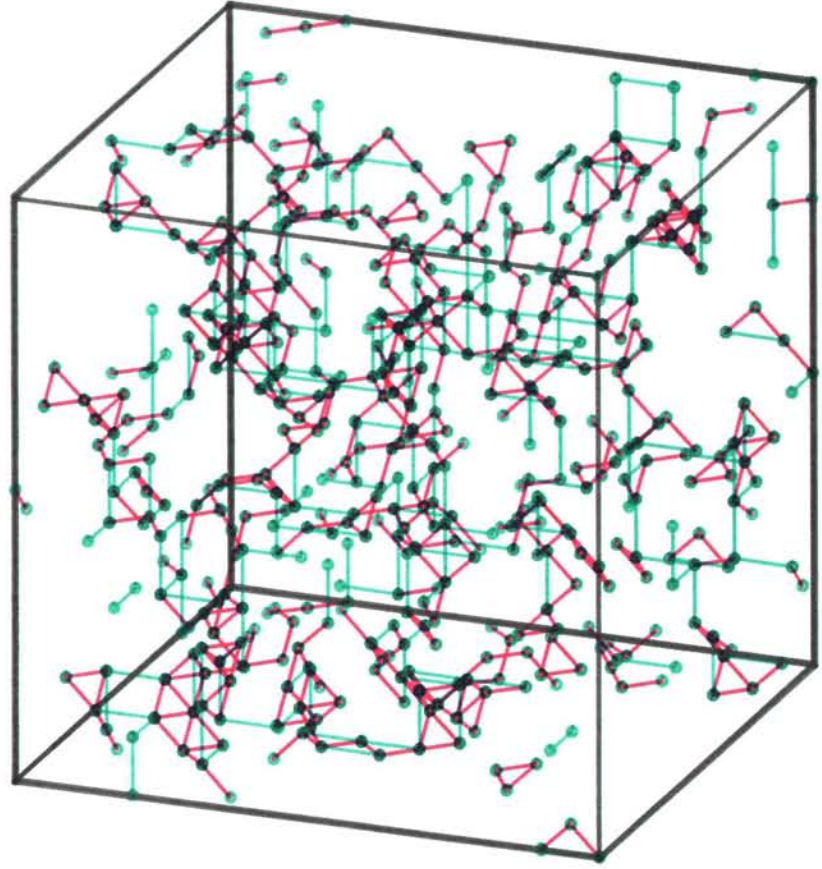
Fig. 6. 1(a)と(b)にそれぞれAg-13.3at.%Mnに対するRANDOM分布とSRO分布を表示し、Fig. 6. 2(a)と(b)にそれぞれAg-20.8at.%Mnに対するRANDOM分布とSRO分布を表示し、Fig. 6. 3(a)と(b)にそれぞれAg-28.1at.%Mnに対するRANDOM分布とSRO分布を表示した。ここでは、Mn原子のみを緑丸で表示し、2つのMn原子同志が最近接間距離に配置した場合を赤線のボンドで結び、第2近接に配置した場合を緑線のボンドで結んだ。構造モデルの表示は見やすさのために、 $10 \times 10 \times 10$ の単位胞から成る立方体の左上に視点を置いた。作成した構造モデル中の最近接ボンドと第2近接ボンドの数、それらのボンド数比をTable. 6. 5に示した。

at.%Mn	最近接ボンド数		第2近接ボンド数		ボンド数比(第2/第1)	
	RANDOM	SRO	RANDOM	SRO	RANDOM	SRO
13.3	465	161	210	410	0.45	2.55
20.8	1091	436	528	972	0.48	2.23
28.1	1953	1350	985	1350	0.50	1.00

Table. 6. 5 構造モデルから数えた第1,第2近接ボンド数とボンド数比.

$$\text{ボンド数比} = (\text{第2近接ボンド数}) / (\text{最近接ボンド数})$$

(a) R A N D O M 分布



(b) S R O 分布

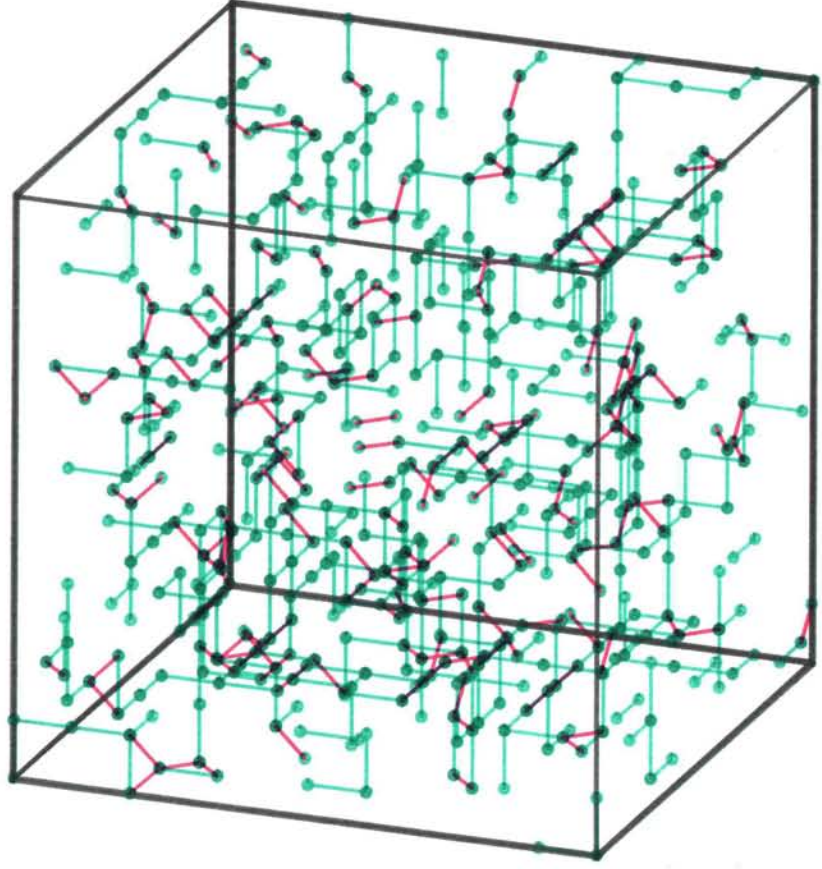
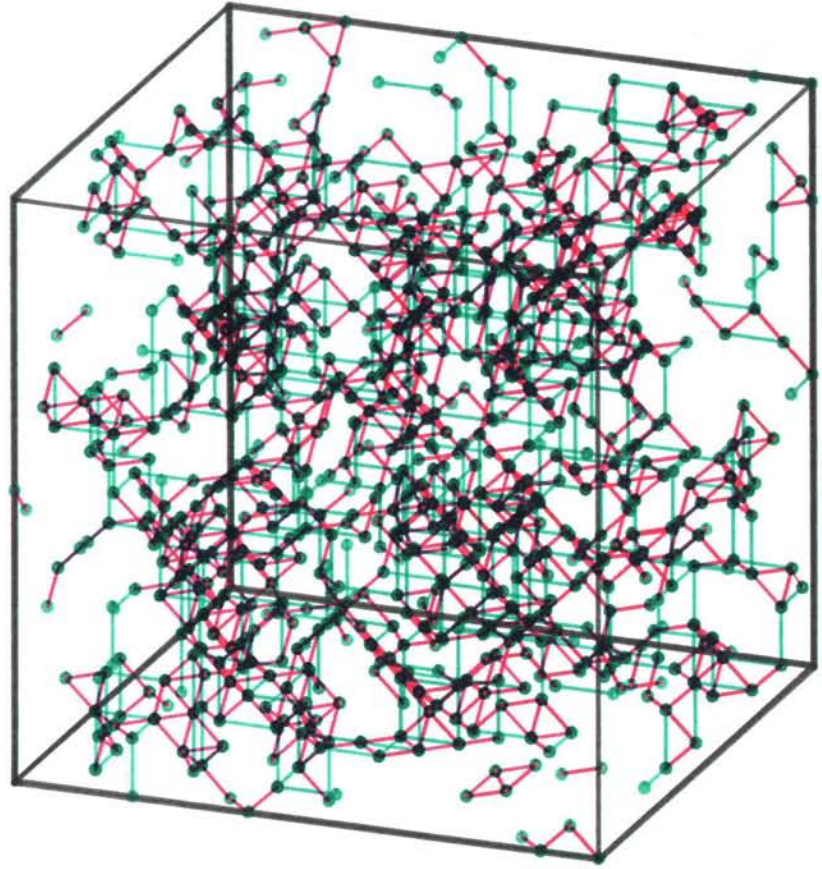


Fig.6.1 A g -13.3at.%M n の 構 造 モ デ ル .

(a) R A N D O M 分布, (b) S R O 分布.

赤線 : 最近接間ボンド、緑線 : 第2近接間ボンド.

(a) R A N D O M 分布



(b) S R O 分布

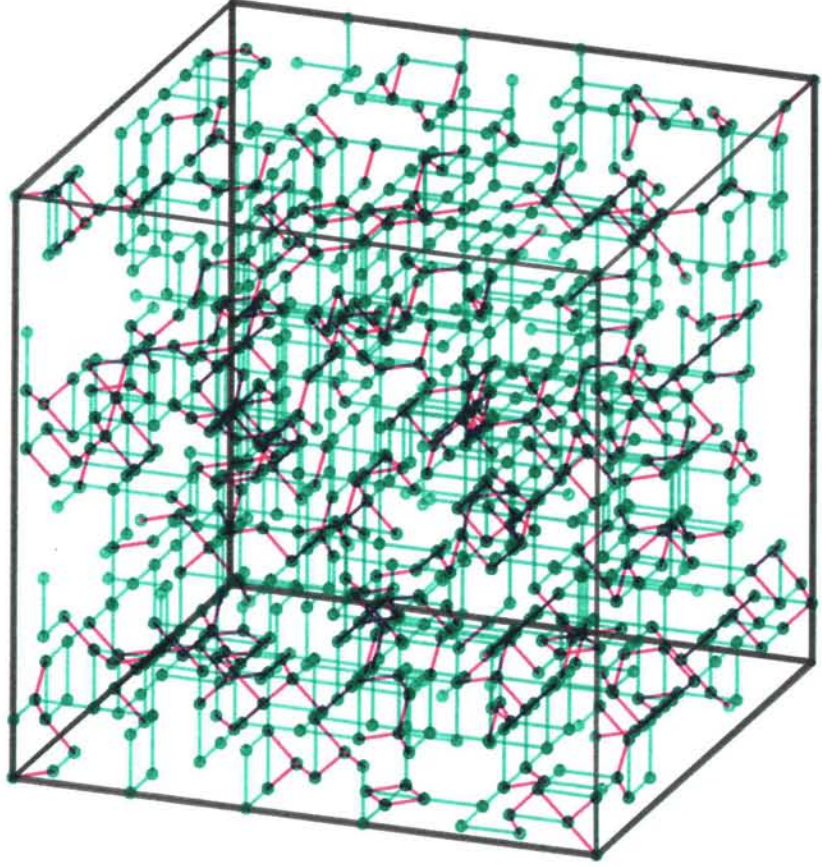
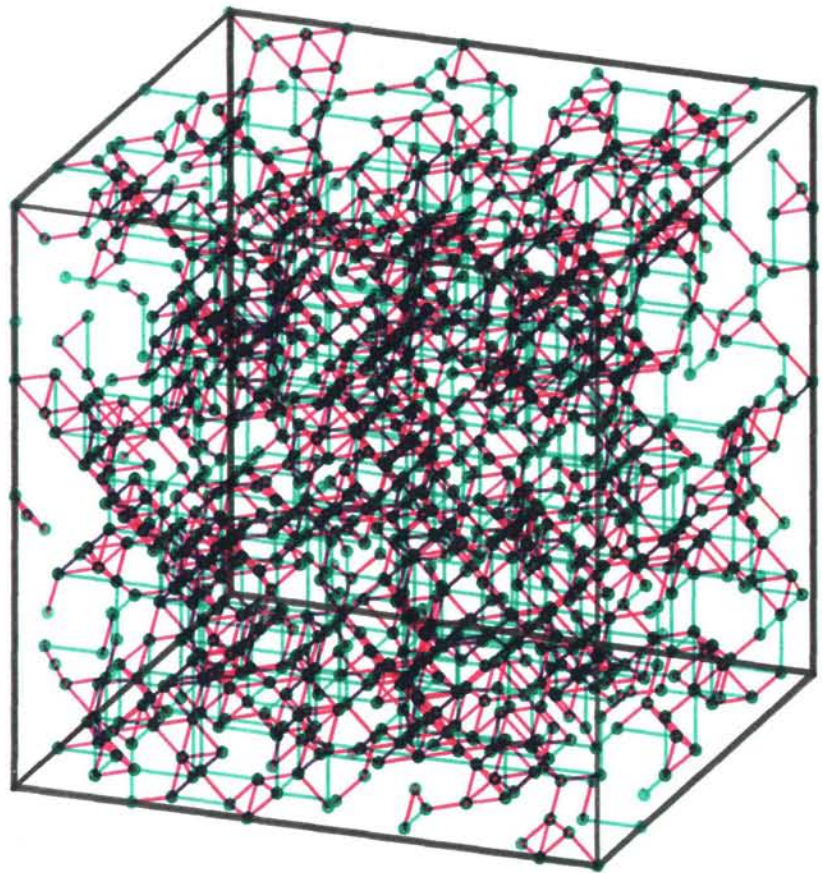


Fig. 6.2 A g - 20. 8at. % M n の構造モデル.

(a) R A N D O M 分布, (b) S R O 分布.

赤線: 最近接間ボンド、緑線: 第2近接間ボンド.

(a) R A N D O M 分布



(b) S R O 分布

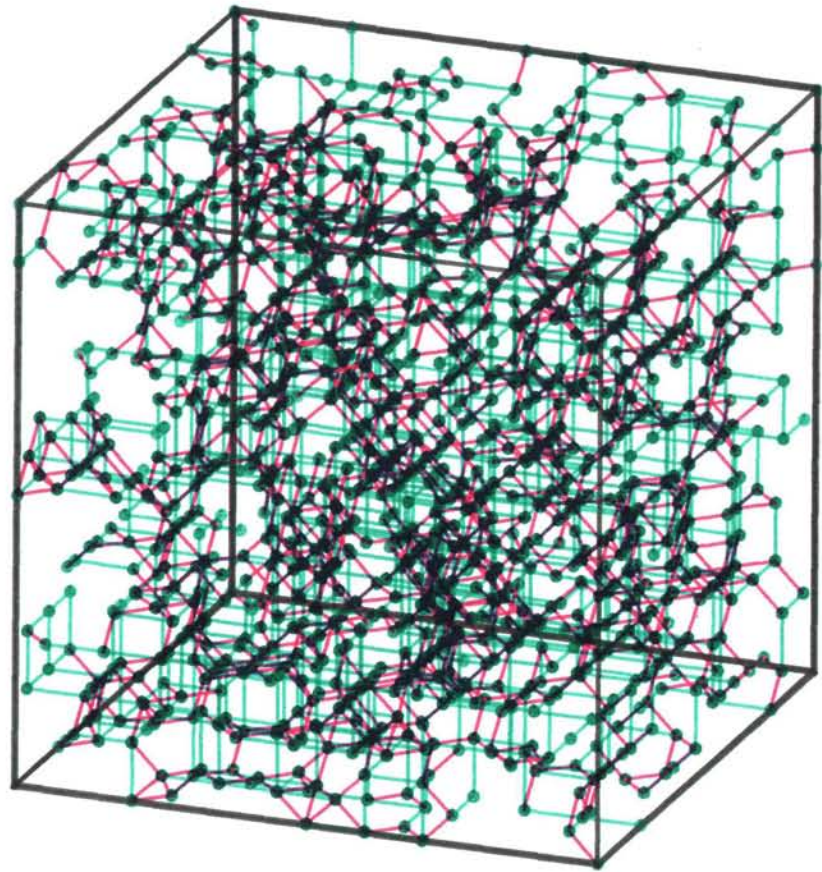


Fig. 6.3 Ag-28.1at.%Mnの構造モデル.

(a) R A N D O M 分布, (b) S R O 分布.

赤線: 最近接間ボンド、緑線: 第2近接間ボンド.

i	h	k	l	α (Exp.)	α (RANDOM)	α (MODEL)
0	0	0	0	0.9758	1.0000	1.0000
1	1	1	0	-0.1000	0.0096	-0.0988
2	2	0	0	0.1264	-0.0018	0.1256
3	2	1	1	0.0265	-0.0054	0.0267
4	2	2	0	-0.0198	0.0052	-0.0190
5	3	1	0	-0.0554	-0.0063	-0.0555
6	2	2	2	-0.0863	0.0190	-0.0867
7	3	2	1	0.0367	0.0005	0.0363
8	4	0	0	0.0619	-0.0060	0.0627
9	3	3	0	-0.0504	-0.0081	-0.0497
10	4	1	1	0.0079	-0.0013	0.0074
11	4	2	0	0.0222	0.0025	0.0219
12	3	3	2	0.0090	0.0013	0.0092
13	4	2	2	-0.0310	-0.0081	-0.0302
14	4	3	1	0.0084	0.0009	0.0084
15	5	1	0	-0.0158	0.0020	-0.0161
16	5	2	1	-0.0006	-0.0090	-0.0000
17	4	4	0	-0.0169	-0.0042	-0.0165
18	4	3	3	0.0051	0.0014	0.0051
19	5	3	0	-0.0139	-0.0000	-0.0136
20	4	4	2	-0.0153	0.0069	-0.0156
21	6	0	0	0.0130	-0.0132	0.0135
22	5	3	2	0.0014	-0.0014	0.0010
23	6	1	1	-0.0099	-0.0047	-0.0098
24	6	2	0	0.0007	-0.0022	0.0007
25	5	4	1	0.0095	0.0001	0.0097
26	6	2	2	0.0070	-0.0013	0.0070
27	6	3	1	0.0056	-0.0020	0.0053
28	4	4	4	-0.0055	-0.0071	-0.0065
29	5	4	3	-0.0030	-0.0005	-0.0030
30	5	5	0	0.0048	0.0081	0.0049
31	7	1	0	-0.0065	-0.0011	-0.0062
32	6	4	0	-0.0023	-0.0035	-0.0022
33	5	5	2	-0.0053	0.0004	-0.0047
34	6	3	3	-0.0041	0.0067	-0.0040
35	7	2	1	0.0086	0.0001	0.0085
36	6	4	2	-0.0021	0.0033	-0.0017
37	7	3	0	-0.0010	0.0043	-0.0018
38	6	5	1	-0.0009	0.0070	-0.0011
39	7	3	2	-0.0059	-0.0030	-0.0057
40	8	0	0	-0.0090	0.0027	-0.0081
41	5	5	4	-0.0021	-0.0020	-0.0025
42	7	4	1	0.0055	-0.0001	0.0051
43	8	1	1	0.0010	0.0011	0.0013
44	6	4	4	-0.0051	0.0020	0.0009
45	8	2	0	0.0059	-0.0044	-0.0071
46	6	5	3	0.0060	0.0004	-0.0043
47	6	6	0	0.0021	0.0005	0.0074
48	8	2	2	0.0010	0.0031	0.0060
49	7	4	3	0.0020	-0.0036	0.0016
50	7	5	0	0.0088	-0.0020	-0.0031
51	8	3	1	-0.0127	0.0049	0.0037
52	6	6	2	-0.0032	-0.0078	0.0029
53	7	5	2	0.0003	0.0023	-0.0054
54	8	4	0	-0.0038	-0.0078	-0.0118
55	8	3	3	0.0024	-0.0000	0.0036
56	9	1	0	-0.0098	-0.0056	0.0092
57	8	4	2	0.0061	0.0033	-0.0030
58	6	5	5	0.0046	0.0036	0.0041
59	7	6	1	0.0005	-0.0079	-0.0053
60	9	2	1	0.0069	0.0053	0.0033
61	6	6	4	-0.0041	0.0022	0.0052
62	7	5	4	0.0026	-0.0046	-0.0032
63	9	3	0	-0.0014	0.0054	-0.0027
64	8	5	1	-0.0063	0.0043	0.0046
65	7	6	3	-0.0074	-0.0007	-0.0028
66	9	3	2	0.0002	0.0036	-0.0081
67	8	4	4	-0.0039	0.0002	0.0018
68	7	7	0	-0.0045	0.0038	-0.0081
69	8	5	3	0.0012	-0.0011	0.0029
70	9	4	1	-0.0036	0.0039	0.0074
71	8	6	0	-0.0060	-0.0029	0.0088
72	10	0	0	0.0032	-0.0074	0.0070
73	7	7	2	-0.0092	-0.0000	-0.0078
74	10	1	1	0.0092	0.0023	-0.0266
75	8	6	2	-0.0028	-0.0007	0.0068
76	10	2	0	0.0038	-0.0110	0.0125
77	9	4	3	-0.0001	-0.0065	0.0032
78	9	5	0	0.0000	0.0002	-0.0000

Table. 6.1 Ag-13.3at.%Mnの原子短範囲規則度の実験値
および構造モデル(RANDOM, SRO)の原子短範囲規則度.

i	h	k	l	α (Exp.)	α (RANDOM)	α (MODEL)
0	0	0	0	0.9470	1.0000	1.0000
1	1	1	0	-0.1617	0.0045	-0.1592
2	2	0	0	0.2183	-0.0026	0.2028
3	2	1	1	0.0676	-0.0030	0.0693
4	2	2	0	-0.0715	-0.0016	-0.0590
5	3	1	0	-0.0979	-0.0046	-0.0957
6	2	2	2	-0.1406	0.0037	-0.1465
7	3	2	1	0.0692	0.0032	0.0653
8	4	0	0	0.1391	-0.0112	0.1426
9	3	3	0	-0.0667	-0.0049	-0.0694
10	4	1	1	-0.0064	-0.0087	-0.0081
11	4	2	0	0.0162	0.0090	0.0140
12	3	3	2	0.0170	0.0050	0.0208
13	4	2	2	-0.0528	-0.0038	-0.0509
14	4	3	1	-0.0007	0.0015	-0.0016
15	5	1	0	-0.0317	0.0026	-0.0332
16	5	2	1	0.0131	-0.0045	0.0145
17	4	4	0	0.0097	-0.0107	0.0108
18	4	3	3	0.0140	-0.0079	0.0107
19	5	3	0	-0.0260	0.0009	-0.0248
20	4	4	2	-0.0224	0.0012	-0.0221
21	6	0	0	0.0568	-0.0122	0.0561
22	5	3	2	0.0070	-0.0033	0.0052
23	6	1	1	-0.0097	-0.0033	-0.0091
24	6	2	0	0.0137	-0.0024	0.0131
25	5	4	1	0.0139	0.0005	0.0124
26	6	2	2	-0.0113	-0.0029	-0.0126
27	6	3	1	-0.0017	-0.0036	-0.0034
28	4	4	4	-0.0204	-0.0016	-0.0187
29	5	4	3	-0.0181	0.0000	-0.0144
30	5	5	0	-0.0020	0.0035	-0.0026
31	7	1	0	-0.0277	-0.0015	-0.0264
32	6	4	0	0.0134	-0.0030	0.0141
33	5	5	2	0.0008	-0.0003	0.0012
34	6	3	3	0.0038	0.0038	0.0057
35	7	2	1	0.0154	-0.0007	0.0146
36	6	4	2	-0.0007	0.0022	-0.0008
37	7	3	0	-0.0175	0.0009	-0.0191
38	6	5	1	-0.0045	0.0066	-0.0041
39	7	3	2	0.0043	0.0033	0.0043
40	8	0	0	0.0093	0.0100	0.0095
41	5	5	4	0.0037	-0.0097	0.0019
42	7	4	1	-0.0012	-0.0024	0.0071
43	8	1	1	0.0024	-0.0022	0.0093
44	6	4	4	0.0047	0.0056	-0.0051
45	8	2	0	0.0095	-0.0019	0.0094
46	6	5	3	-0.0040	0.0033	-0.0127
47	6	6	0	0.0125	0.0062	0.0146
48	8	2	2	-0.0122	-0.0030	-0.0121
49	7	4	3	0.0037	0.0002	-0.0056
50	7	5	0	0.0009	-0.0016	-0.0121
51	8	3	1	-0.0030	0.0063	0.0023
52	6	6	2	0.0042	-0.0011	0.0131
53	7	5	2	0.0101	0.0017	-0.0022
54	8	4	0	-0.0022	-0.0034	-0.0005
55	8	3	3	-0.0061	0.0017	0.0107
56	9	1	0	-0.0068	-0.0068	0.0021
57	8	4	2	-0.0061	0.0034	-0.0065
58	6	5	5	-0.0044	0.0038	0.0038
59	7	6	1	-0.0117	-0.0024	-0.0080
60	9	2	1	0.0056	-0.0043	0.0104
61	6	6	4	0.0009	0.0019	-0.0011
62	7	5	4	0.0050	-0.0023	0.0037
63	9	3	0	0.0009	0.0040	-0.0054
64	8	5	1	-0.0129	0.0068	0.0009
65	7	6	3	-0.0018	-0.0040	-0.0061
66	9	3	2	-0.0048	-0.0008	-0.0002
67	8	4	4	-0.0020	-0.0019	-0.0038
68	7	7	0	-0.0007	0.0037	0.0237
69	8	5	3	-0.0020	-0.0022	0.0063
70	9	4	1	-0.0041	0.0020	0.0070
71	8	6	0	0.0058	-0.0019	-0.0007
72	10	0	0	0.0086	-0.0087	0.0237
73	7	7	2	-0.0003	-0.0062	-0.0014
74	10	1	1	0.0006	-0.0036	-0.0014
75	8	6	2	0.0052	0.0014	0.0043
76	10	2	0	0.0063	-0.0029	-0.0006
77	9	4	3	-0.0018	0.0016	-0.0072
78	9	5	0	0.0000	0.0027	0.0028

Table. 6.2 Ag-20.8at.%Mnの原子短範囲規則度の実験値
および構造モデル(RANDOM, SRO)の原子短範囲規則度。

i	h	k	l	α (Exp.)	α (RANDOM)	α (MODEL)
0	0	0	0	0.9021	1.0000	1.0000
1	1	1	0	-0.1268	-0.0046	-0.1260
2	2	0	0	0.1325	0.0010	0.1318
3	2	1	1	0.0511	-0.0016	0.0513
4	2	2	0	-0.0280	-0.0002	-0.0277
5	3	1	0	-0.0498	0.0029	-0.0496
6	2	2	2	-0.0901	0.0005	-0.0895
7	3	2	1	0.0326	0.0004	0.0325
8	4	0	0	0.0372	0.0018	0.0381
9	3	3	0	-0.0295	0.0045	-0.0295
10	4	1	1	-0.0020	-0.0025	-0.0018
11	4	2	0	-0.0016	0.0028	-0.0014
12	3	3	2	0.0031	-0.0001	0.0035
13	4	2	2	-0.0072	-0.0001	-0.0075
14	4	3	1	-0.0052	-0.0008	-0.0054
15	5	1	0	-0.0021	0.0090	-0.0024
16	5	2	1	0.0078	-0.0050	0.0075
17	4	4	0	0.0110	-0.0134	0.0107
18	4	3	3	0.0023	-0.0084	0.0021
19	5	3	0	-0.0055	0.0005	-0.0052
20	4	4	2	-0.0047	0.0028	-0.0050
21	6	0	0	0.0057	-0.0155	0.0056
22	5	3	2	-0.0014	-0.0050	-0.0016
23	6	1	1	-0.0065	-0.0045	-0.0070
24	6	2	0	-0.0010	-0.0007	-0.0014
25	5	4	1	0.0028	-0.0006	0.0030
26	6	2	2	-0.0051	0.0017	-0.0051
27	6	3	1	0.0051	-0.0022	0.0056
28	4	4	4	-0.0062	-0.0020	-0.0057
29	5	4	3	-0.0028	0.0022	-0.0027
30	5	5	0	0.0027	0.0012	0.0027
31	7	1	0	0.0008	-0.0024	0.0014
32	6	4	0	-0.0013	-0.0009	-0.0013
33	5	5	2	-0.0057	-0.0037	-0.0060
34	6	3	3	0.0032	0.0068	0.0034
35	7	2	1	0.0025	0.0018	0.0024
36	6	4	2	0.0049	0.0001	0.0046
37	7	3	0	-0.0069	0.0003	-0.0061
38	6	5	1	-0.0068	0.0029	-0.0069
39	7	3	2	0.0013	0.0007	0.0019
40	8	0	0	0.0061	0.0101	0.0051
41	5	5	4	0.0007	-0.0068	0.0014
42	7	4	1	0.0070	-0.0005	0.0010
43	8	1	1	-0.0002	0.0018	-0.0067
44	6	4	4	-0.0011	0.0041	-0.0025
45	8	2	0	-0.0020	0.0032	-0.0022
46	6	5	3	-0.0035	-0.0015	-0.0058
47	6	6	0	0.0068	0.0097	0.0212
48	8	2	2	-0.0032	-0.0051	-0.0083
49	7	4	3	0.0000	-0.0011	-0.0033
50	7	5	0	0.0011	0.0003	0.0020
51	8	3	1	-0.0011	0.0049	0.0093
52	6	6	2	0.0031	0.0011	0.0121
53	7	5	2	0.0007	0.0033	0.0055
54	8	4	0	0.0035	0.0023	0.0022
55	8	3	3	-0.0005	-0.0023	0.0021
56	9	1	0	-0.0036	-0.0118	0.0027
57	8	4	2	-0.0018	0.0021	-0.0063
58	6	5	5	0.0044	0.0013	-0.0024
59	7	6	1	-0.0009	-0.0033	-0.0047
60	9	2	1	-0.0016	-0.0017	0.0059
61	6	6	4	-0.0013	-0.0024	0.0074
62	7	5	4	0.0009	0.0009	0.0009
63	9	3	0	-0.0027	0.0018	-0.0152
64	8	5	1	0.0085	0.0075	0.0018
65	7	6	3	0.0006	-0.0046	-0.0030
66	9	3	2	0.0015	0.0021	-0.0005
67	8	4	4	0.0025	0.0024	-0.0009
68	7	7	0	0.0011	-0.0041	0.0054
69	8	5	3	-0.0015	-0.0016	-0.0038
70	9	4	1	0.0011	0.0032	0.0028
71	8	6	0	0.0127	-0.0051	0.0054
72	10	0	0	0.0019	-0.0089	0.0010
73	7	7	2	0.0003	-0.0039	0.0010
74	10	1	1	-0.0011	-0.0025	-0.0054
75	8	6	2	0.0021	0.0011	0.0016
76	10	2	0	-0.0060	-0.0025	0.0016
77	9	4	3	-0.0087	-0.0019	-0.0006
78	9	5	0	0.0000	0.0030	0.0015

Table. 6.3 Ag-28.1at.%Mnの原子短範囲規則度の実験値
および構造モデル(RANDOM, SRO)の原子短範囲規則度.

参考文献(第6章)

- 1) H. Suzuki:名古屋大学工学研究科 博士論文(1983).
- 2) R. O. Williams:Report ORNL 5140, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA
(1976).

第 7 章 考 察

- 7 - 1 M n 原子の局所構造について
- 7 - 2 M n スピンの局所構造について
- 7 - 3 帯磁率と M n 原子局所構造の関係について
- 7 - 4 スピングラス転移について
- 7 - 5 温度変化の実験について
- 7 - 6 今後の研究課題

第 7 章 考 察

7 - 1 Mn 原子の局所構造について

7 - 1 - 1 X線散漫散乱の強度分布について

Fig. 5.3(a)~(c)から、原子配列乱れに起因する散漫散乱の強度分布は組成に対して著しく変化することがわかった。しかし、3つの試料に対する共通点は、1, 0, 5, 0付近の散漫散乱の強度分布が[010]方向に伸びていることである。1, k, 0 ($0 \leq k \leq 1$)での形はどれも台形状であり、台形の上辺の長さは組成を増すと短くなっていった。また、13.3at.%Mnと20.8at.%Mnには台形上辺の両端部に小さいながらピークが存在した。一方、28.1at.%Mnにはそのようなピークは認められなかった。

X線散漫散乱は原子対相関に起因して観測され、相関距離が長いほど散漫散乱の幅は鋭くなり、相関が短距離であるほどブロードな強度分布となる。13.3at.%Mnと20.8at.%Mnにはブロードな部分と鋭いピーク成分とが共存している。前者は短距離相関から来るもので、後者はより長距離的な相関に起因している。合金中で存在する長距離相互作用は、伝導電子の媒介による間接相互作用が重要となる場合がある。近年、幾つかの貴金属を母体とする不規則2元合金からの散漫散乱に、特異な形状をもつ鋭いピーク成分が観測されており、その起源はフェルミ面の形状に密接に関係していることが知られている。以下では、今回観測した組成変化するピーク成分とフェルミ面反映効果との関係を議論する。

7 - 1 - 2 フェルミ面反映効果^{1), 2)}

Ag-Mn合金中のAgのイオン価数は1価であると考えられる。一方、Mnには不完全な3d殻が存在するので単純には原子価を決定できないが、いま簡単に4s²の2つのs電子のみが伝導電子となると考えると、2価と仮定できる。そこで、Ag-Mn合金はAg⁺イオンの中にMn²⁺イオンを不純物として入れたものと仮定できる。さて、Ziman(1963)¹⁾によれば、この不純物原子は中性の背景の中に+|e|の正味の電荷が存在するかのように見ることができる。この点電荷の作るポテンシャルは裸のクーロン・ポテンシャル $\delta U(\mathbf{r}) = e^2/r$ であり、このフーリエ変換は $U(\mathbf{Q}) =$

$4\pi e^2/Q^2$ である。自由電子は不純物電荷の影響でその近傍に少しだけ停滞する傾向をもち、裸のクーロン・ポテンシャルを遮蔽(screening)する効果を生む。この効果によって、電子に作用する不純物電荷の作る有効ポテンシャル $U_{eff}(Q)$ は、電子系の誘電率 $\epsilon(Q)$ で割った量となる。

$$U_{eff}(Q) = U(Q)/\epsilon(Q) \quad \text{-----}(7-1)$$

さて、誘電率はフェルミ面の詳しい構造によっているが、絶対零度の自由電子近似では以下のように計算される。

$$\epsilon(Q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{Q^2} \cdot \frac{n}{(2/3) \cdot E_F} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - Q^2}{8k_F Q} \cdot \ln \left| \frac{2k_F + Q}{2k_F - Q} \right| \right) \quad (7-2)$$

E_F : フェルミ・エネルギー、 $n = (8\pi/3)k_F^3$: 電子の密度

フリーデルの和法則から、不純物電荷の周りの電荷密度の平均密度からのずれは

$$\delta\rho \sim e/2\pi^2 \sum_l (2l+1) (-1)^l \sin \eta_l \frac{\cos(2k_F r + \eta_l)}{r^3}, \quad \eta_l: \text{位相項} \quad \text{-----}(7-3)$$

となり、不純物から離れるにつれて電子が密な所と排除されている所を $r = 1/2k_F$ で繰り返しながら、 $1/r^3$ で平均電子密度へ近づいてゆくような電荷密度のハローができる。有効ポテンシャルの実空間での距離依存性もまた次式のようなフリーデル振動の形となる。

$$U_{eff}(r) = A \cos(2k_F r + \phi)/r^3, \quad A: \text{定数}, \phi: \text{位相項} \quad \text{----}(7-4)$$

さて、現実のフェルミ面は球からずれており $2k_F$ の値は方向により異なってくる。また、球面からの曲率の変化によって、それに垂直な方向では距離依存性が変わってくる。Roth *et al.* (1966)³⁾ によれば、フェルミ面に円筒状の部分があれば円筒軸に垂直な方向は $1/r^2$ で減衰し、平坦な部分があればそれに垂直方向では $1/r$ で減衰するような "slow dumping" が起こる。特にある Q の方向で平坦部がある場合、 $\epsilon(Q)$ の () 内の関数は $|Q| = 2k_F$ で対数発散をすることが知られている。

Clapp and Moss (1966)⁴⁾ によれば、散漫散乱強度 $I_{ASRO}(Q)$ と原子対相互作用エネルギーのフーリエ成分 $V(Q)$ との間には、 V について線形近似の範囲で以下の関係で結ばれる。

$$I_{ASRO}(Q) = \frac{C}{1 + 2C_A C_B \beta V(Q)}, \quad \beta = 1/k_B T, \quad C: \text{規格化因子} \quad \text{-----}(7-5)$$

$$C^{-1} = \int \left(\frac{1}{1 + 2C_A C_B \beta V(Q)} \right) dQ \quad \text{-----}(7-6)$$

原子対相互作用 V には 2 種類の機構が存在し、1 つ目は近接原子核間の引力と斥力

による短距離の直接相互作用 V_{dir} であり、2つ目は伝導電子の媒介による比較的長距離の間接相互作用 V_{ind} である。

$$V = V_{dir} + V_{ind} \quad \text{-----}(7-7)$$

伝導電子の寄与による間接相互作用 V_{ind} は、伝導電子によって遮蔽されたクーロン・ポテンシャル U_{eff} と同一であり、フェルミ面の3次元の形状に強く依存している。ある Q の方向に、フェルミ面に平坦部がある場合は、

$$V_{ind}(|Q| \rightarrow 2k_F) = 0 \quad \text{-----}(7-8)$$

のように $Q = 2k_F$ において対数の逆数で0になるため、 $I_{ASRO}(Q)$ は $|Q| \rightarrow 2k_F$ で鋭いピークを作ることが、Krivoglaz(1969)⁵⁾ と Moss(1969)⁶⁾ によって指摘された。この効果は格子振動におけるKohn効果と本質的に同じであり、フェルミ面反映効果 (Fermi-surface imaging)、Krivoglaz-Moss効果と呼ばれる。近年、幾つかの貴金属をベースとしたfcc不規則合金の配置乱れに起因する散漫散乱に、特異な形状をもった鋭いピーク成分を含む強度分布が観測されており、フェルミ面反映効果の存在が支持されている。たとえば、Cu-M, (M=Al⁷⁾・⁸⁾, Zn⁹⁾, Pd¹⁰⁾・¹¹⁾, Pt¹⁰⁾, Au¹²⁾・¹³⁾、Ag-Mg¹⁴⁾・¹⁵⁾、Au-M, (M=Zn¹⁴⁾, Pd¹⁴⁾・¹⁶⁾) などである。このことは、高温の不規則状態でさえ伝導電子を媒介とした間接相互作用が有効に働いており、比較的長距離の相関距離をもつ短範囲規則構造が作られる原因となっている。フェルミ面反映効果を示す合金は貴金属を溶媒としたものが多いが、この理由はCu, Ag, Auのフェルミ面の[1, 1, 0]方向にほとんど平坦な場所が存在するためである。Fig. 7.2の(1)に、Agのフェルミ面¹⁷⁾を基に原点から $2k_F$ の軌跡を描いた。[110]方向およびこれに近い方向でフェルミ面は理想的な球面と比べてつぶれており、平坦に近づいている。

K. Ohshima and J. Harada(1986)¹⁵⁾ は Ag-15at.%Mg からのX線散漫散乱を測定した。得られた樽状のパターンは、他にも幾つかの系で共通に観測されているフェルミ面反映効果の典型例である。Agの[110]方向にはフェルミ面の平坦に近い部分が存在するので、これを通じて[110]方向で丁度 $2k_F$ の距離の位置にストリークが出来る。2本のストリークが交差することによって、 $1, 0.5 \pm \delta, 0$ にピークが出現する。AgとMgの原子価を考えると Ag^+ と Mg^{2+} であり、 Mg^{2+} の組成を増加させることによってフェルミ面が膨み $2k_F$ が長くなるので、 δ の値が小さくなってゆく。

一方、Ag-13.3at.%Mn と Ag-20.8at.%Mn で見られたパターンは Ag-Mg とはストリークの引き方が異なっているが、 $1, 0.5 \pm \delta, 0$ にピークが存在することは共通である。そして、ピークの位置もまたMnの組成を増加させると移動し、 δ は減少することは共通である。Ag-28.1at.%Mn ではピークは観測されなかったが、台形の

上辺の長さ(～2δと考えられる)は組成の増加とともに減少している。これらの事実は、フェルミ面反映効果の可能性を十分含んでいるが、遷移金属を含まない合金系とは異なった機構によって出現していると考えられる。以前から遷移金属を含まない合金についてのみフェルミ面反映効果が調べられ、フェルミ面の形状との対応が非常に良く説明できた。しかし、貴金属に遷移金属が溶けこんでいる場合には不完全なd殻が存在しているので、合金の電子構造は複雑化する。

さて、今回測定した磁気散漫散乱の強度分布にも、X線散漫散乱の場合に近い位置で非常に鋭いピーク成分が存在した。Ishibashi *et al.* (1985)¹⁸⁾によれば、このピーク位置は組成変化を示す。また、Werner and Cable(1981)¹⁹⁾, Cable *et al.* (1982)²⁰⁾, (1984)²¹⁾によれば、Cu-Mn合金でも全く同じ形のピークが観測されており、この場合もAg-Mnと全く同じ組成変化を示す。ピーク位置は母体金属にはほとんど依存せず、Mn原子の組成のみに依存していることがわかっている。Harders and Wells(1983)²²⁾, Ishibashi *et al.* (1985)¹⁸⁾はX線散漫散乱や磁気散漫散乱に観測されるこれらのピーク成分は、どちらもフェルミ面反映効果に起因していると主張している。Fig. 7.1に、 $1.0.5 \pm 0.0$ ピーク位置の組成変化を過去のデータと併せてまとめた。これからX線散漫散乱および磁気散漫散乱の両方とも、そのピーク位置の組成変化には非常に似た傾向が存在することがわかる。すなわち、磁気散漫散乱のピークもまたフェルミ面反映効果によって出現している可能性が高い。

AgとMnの価数をそれぞれ1と2.23と仮定して、自由電子近似でフェルミ波数を計算し、さらにAgのフェルミ面のtruncation factorを使用して近似的にAg-20.8at.%Mnのフェルミ面の $2k_F$ を計算した。この $2k_F$ の軌跡をFig. 7.2の(2)に示す。Mnの価数を2.23とすれば、1.3, 1.0と1.1.3, 0逆格子点までの距離がこの $2k_F$ と一致する。これらの点はX線散漫散乱および磁気散漫散乱のピーク位置にほぼ近い。

7-1-3 Ag-20.8at.%MnのMn原子局所構造

Fig. 5.4(b)のAg-20.8at.%Mnの原子短範囲規則度の結果から、Mn原子が原点にあるとき、最近接位置にMn原子が来る確率は平均組成の半分以下の約8%だけである。一方、第2近接位置に来る確率は平均組成の倍近い約38%にもなる。また、400, 600の位置で同種原子の来る確率が平均組成より高い。すなわち、Mn原子はクラスター形成を避け、 $\langle 100 \rangle$ 方向に配列する傾向が非常に強いことがわかった。

次に、Fig. 6.2(a), (b)の構造モデルを以下で分析する。RANDOM分布では最近接間ボンド(赤線)が多く、それらは互いに結び合っているが、SR0分布では非常に少ないために1本1本が点在していることがわかる。また、SR0分布では第2近接間ボンド(緑線)が非常に多く、 $\langle 100 \rangle$ 方向で互いに結び合いながら3次元的なネットワークを組んでいることがわかる。局所的に見れば、Mn原子が $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向にそれぞれに3~5個程度($2 \sim 4 a_0$)に連なった鎖(chain)や、互いに平行な鎖同志が2次元的に結合して一方向に「はしご」(ladder)のような構造を作り、それらは最近接ボンドによってつながられている。一方、RANDOM分布の場合はこのようなchainやladderはほとんど存在していない。結晶モデル中に1次元のchainや2次元のnetが安定に存在するのは、原子短範囲規則度の222の値が負で大きな値をもつことが重要な原因となっている。222はfcc単位胞の対角位置であるが、もしここにMn原子同志が存在しやすいならば、第2近接(緑)のボンド同志で局所的な3次元構造を作りやすくなる。しかし、対角位置にはMn原子同志は存在しにくく、局所的にchainが存在しやすい。また、220はfcc単位胞の1つの面内での対角位置で、これも負になっているが、もし正なら一方向に長いladderはどの方向にも等方的に広い「網」(net)となり、局所的な2次元構造を作っていたはずである。すなわち、ladderは1次元のchainに2次元の幅を備え付けただけであり、本質的にはMn原子は局所的に相関範囲の広い2次元や3次元の構造を作りにくいと考えられる。

さて、このような $\langle 100 \rangle$ 方向のchainが局所的に存在する合金は他にも存在している。Suzuki and Harada(1982)²³⁾のAu-20.3at.%MnのMn原子局所構造の結果を見ると、Ag-20.8at.%Mnと非常に酷似していることがわかった。散漫散乱の形状や絶対強度もかなり近似していたが、Au-Mnには1,0.5,0にも小ピークが認められている。 $\langle 100 \rangle$ 方向の相関距離は5~6 a_0 程度もあり、3次元的なネットワークはAg-Mnより発達している。Au-Mn系は不規則状態のとき、Mnの組成が約9at.%以下でSG、以上でRS G (Re-entrant SG)を示すことが知られている²⁴⁾。RS Gは常磁性からキュリー温度 T_c で強磁性へ相転移後、20~30K程度の低温で突如として強磁性からSG状態へ転移するものである。途中で強磁性相が現れるか否かは、 $\langle 100 \rangle$ 方向のネットワークの発達と関係している可能性が高い。現在までに、Au-15at.%Mn^{25), 26)}、Au-7.9at.%Mn²⁷⁾からのX線散漫散乱の測定も行われており、Ag-Mnとの組成変化の詳細な比較分析や、磁性と局所構造との関係などを総合的に研究する必要がある。

Koga and Ohshima(1990)²⁸⁾によるAu-20.2at.%CrのCr原子局所構造の結果

もまた、 $\langle 100 \rangle$ 方向のCr原子のchainがよく発達している。しかし、この合金の散漫散乱の形状は1, 0.5, 0を中心とした非常に等方的な強度分布である。

7-1-4 Mn原子局所構造の組成変化について

さて、3つの試料について、組成とMn原子局所構造との関係を以下で分析する。まず原子短範囲規則度を比較すると、3つの試料とも $\alpha_1 < 0$ なので、すべてクラスターの形成を避ける傾向である。また、 $r = 2a_0$ 程度までは α の符号の変化は大小の差はあれ3つに共通した傾向である。絶対値の大きさは20.8at.%Mnが最大で、さらにMnの組成を増した28.1at.%Mnでは逆に小さくなった。相関距離は20.8at.%Mnで最長で、Mnの組成を増したにもかかわらず28.1at.%Mnでは逆に短くなっている。

Fig. 6.1(a), (b)の13.3at.%Mnに対する結晶モデルを分析すると、明らかにSR0分布はRANDOM分布とは異なっていて、第2近接(緑)のボンドが多く最近接(赤)が少ないことは20.8at.%Mnと同様であるが、 $\langle 100 \rangle$ 方向のchainは非常に短くて2~3個程度($1 \sim 2 a_0$)となっており、それらは互いにつながらず結晶中に点在している。また、最近接間の結合も非常に希薄であり同様に点在しているが、20.8at.%Mnの場合のようにchain同志をつなげる役目を果たしていない。以上をまとめると、Mn原子の局所構造は短い $\langle 100 \rangle$ chainが局在しているものである。

Fig. 6.3(a), (b)の28.1at.%Mnに対する結晶モデルを分析すると、SR0分布はRANDOM分布と区別が付きにくい、Table. 6.5から第2近接(緑)のボンドが多く最近接(赤)が少ない傾向は見られる。しかし、Mn組成を増したにもかかわらず原子短範囲規則度の絶対値が下がってしまった効果は大きく、最近接位置でのMn原子を排除しにくくなったために、最近接(赤)ボンド同志が互いに結び合って結晶全体にネットワークを張り巡らしている。また、 $\langle 100 \rangle$ chainは20.8at.%Mnと比べ2~3個程度($1 \sim 2 a_0$)に短くなってしまっている。以上をまとめると、Mn原子の局所構造は最近接および第2近接ボンドが均等に存在し、相関距離の短い3次元的局所構造である。

以上を総合し、Mn原子局所構造の組成変化という観点から以下でながめる。Mn原子が希薄な状態ですでに $\langle 100 \rangle$ chainが存在しており、組成を増していくとchainは長くなってゆき、しだいに1次元性を帯びてくる。20at.%Mn程度になると、chainが2次元の幅をもったladderが出来始め、これらは空間的につながって結晶全

体に3次元的なネットワークを形成する。一方、最近接ボンドは希薄な場合は構造形成の役目を果たしていなかったが、しだいに2本のchain間、chainとladderの間、2つのladderの間に介在する存在となってくる。21at.%を越えて28at.%へ至るまでに、急激な構造的な変化が現れる。いままで1次元局所構造の間に介在し結晶中に点在しているだけの存在だった最近接間ボンドが、その数を増やし始めて互いに結合して結晶全体に広がるネットワークを組むまでに至る。それと同時に $\langle 100 \rangle$ chainの短縮化が起こり、1次元性の局在は消失し、最近接間のネットワークが特徴的な3次元的な局所構造となる。

さて、21at.%程度までの構造的な発展は非常にわかりやすい。 $\langle 100 \rangle$ 方向のボンドで作られる局所1次元構造はしだいに成長してゆき、密度増加によって互いに結び合い3次元的なネットワークが形成される。この構造的な発展は、相関距離の増加からも理解できる。しかし、ここまで発展してきた鎖状構造が28at.%に至る間に崩れてしまうのは驚異的である。この崩壊の原因には、 α_{220} と α_{222} が重要である可能性がある。すなわち、 α_{220} および α_{222} が負であるため、Mn原子間の近接相互作用は第2近接ボンドだけで作られる2次元および3次元構造の形成に非協力的であると考えられる。これから、第2近接ボンドだけで長距離的な3次元構造へは発展し難いことがわかる。Mn原子の密度増加に伴って、 $\langle 100 \rangle$ 方向の鎖は局所的な1次元性を保持したまま、その長さを増してゆくことには限界が起こる。その限界組成が ≥ 21 at.%程度であると考えられる。この限界組成以上の密度増加は、反対に最近接位置へMnを配置させるように働いてしまう。このとき、chainは短縮化するのがむしろ安定となり、局所的な1次元構造から局所3次元構造へ再構成が起こると考えられる。少しの組成変化で局所構造が全く変貌してしまうのは不思議であるが、その原動力にはMn原子の密度が非常に重要に関与していることが予想される。Mn原子同志が接近するにつれ、全く同じ局所構造を保ったまま単純に相関距離を伸ばしてゆくのではなく、近距離の相互作用エネルギーを局所的に最低にする様な配置状態へと変化すると考えられる。

7-2 Mnスピンの局所構造について

7-2-1 中性子磁気散漫散乱の強度分布について

磁気散漫散乱の強度分布はFig. 5.19の通り、ほぼ $1, 0, 3, 0$ と $1, 0, 7, 0$ を中心とした非常に鋭いピーク成分と、 $1, 0, 5, 0$ 付近にある非常に弱い成分とからなっている。 $1, 0, 3, 0$ の鋭いピークは $[1, 0, 0]$ 方向に伸びており、3次元的には「葉巻」のような回転楕円体となっている。 $1, 0, 7, 0$ のピークは、結晶の対称性から $[0, 0, 1]$ 方向に伸びており、「葉巻」が紙面に垂直に突き刺されている格好になっている。

Ishibashi *et al.* (1985)¹⁸⁾はAg-20at.%MnとAg-10at.%Mnからの磁気散漫散乱を $1, k, 0$ ($0 \leq k \leq 1$)上の1次元スキャンで測定している。 $1, 0, 5 \pm \delta, 0$ のピーク位置はMn原子の組成が増加すると、 δ が減少すると報告している。また、Cable *et al.* (1984)²⁰⁾やその他多くの実験が行われているCu-Mnの場合でも全く同じ組成依存性を示している。さらに、ピークの3次元的な形状はCu-Mnでも、今回測定したAg-Mnでもほとんど同一であることが明らかとなった。これは、2種類の合金に共通の磁性が存在していることを暗示させるものである。一方、 $1, 0, 5, 0$ 付近のブロードな強度分布はCu-Mnの場合も観測されているが、Ag-Mnに比較するとかなり強い。

さて、Cu-25at.%Mnの原子短範囲規則度はHirabayashi *et al.* (1978)²⁹⁾やArai *et al.* (1980)³⁰⁾によって求められていて、その絶対値の大きさは非常に小さいことが知られている。Suzuki (1982)³¹⁾は彼らの結果を使って、モンテカルロ・シミュレーションによってMn原子の構造モデルを作成している。その結果を見ると、Mn原子は非常にランダムに近い分布をもつことがわかる。Davis *et al.* (1980)³²⁾は多結晶試料を用いて、Cu-17at.%Mnの α_1 と α_2 の値を求めているが、いずれも非常に小さい値を示しており、Mn原子の短範囲規則構造はランダム分布に近いことがわかる。その一方で、Ag-Mnの場合は非常に大きな値を持ち、 $\langle 100 \rangle$ chainに特徴的な局所構造をもっていて、Cu-Mnとは全く異なることがわかった。

このように、Mn原子の局所構造が全く異なれば、それに関係して近距離のスピン構造は全く違うものになると考えられる。近距離の構造を決めるのは、スピン間に働く直接(近接)相互作用であるが、これはスピン間の距離やMn原子の局所構造で変化するものである。スピン間距離は結晶の格子定数に比例して決まり、Cu-Mnの格子定数はAg-Mnに比べ10%程度小さい。したがって、両合金の近距離の相

関は異なる状態である可能性が高い。

一方、伝導電子の媒介によって間接的に働く R K K Y 相互作用は、 $r = 1/2k_F$ で周期的に振動するが、自由電子近似のフェルミ波数は

$$k_F = (12\pi^2 ea)^{1/3} / a_0 \quad (\text{ただし、} ea \text{ は 1 原子当りの伝導電子数}) \quad \text{----- (7-9)}$$

であるので、 $a_0/2$ で規格化した距離での R K K Y 相互作用の周期は、

$$r / (a_0/2) = r_{lmn} = (12\pi^2 ea)^{-1/3} \quad \text{---- (7-10)}$$

となって、1 原子当りの自由電子数にのみ関係する。Cu や Ag はともに 1 価と仮定できるので、Mn の原子価が両合金中で同じであれば R K K Y 振動は全く同じ振舞いを示すことになる。また、実際の R K K Y 相互作用はフェルミ面の形状に密接に関係しているが、Cu と Ag は非常に近似した形状をもっているため、Mn との合金でも近似した形状となる可能性が高いと考えられる。

以上のような考察から、磁気散漫散乱に現れる鋭いピーク成分の起源は、R K K Y 相互作用によって制御された比較的長距離な相関である可能性が高い。一方、1, 0.5, 0 付近のブロードな強度分布は、近接相互作用による短距離な相関によるものであるがゆえに、Mn 原子の局所構造の違いによって互いに異なった強度となっていると考えられる。

Ishibashi *et al.* (1985)¹⁸⁾ による Ag-20at.%Mn の結果は、直接に我々の結果と比較することができる。しかし、強度分布の詳細を調べるとピークの値は彼らの結果の方が強く、1, 0.5, 0 付近の強度も強かったことがわかった。これは試料の熱処理の違いが主な原因であると考えられる。しかし、Fig. 4.9 のように帯磁率には鋭い S G 転移が観測されているので、本質的な議論には全く問題ない。

さて、磁気散漫散乱にこのような鋭いピーク成分がなぜ存在し、組成依存性を示すのはどのような機構によるのかを以下で考察する。

7-2-2 R K K Y 相互作用^{1), 2), 33), 34), 35)}

伝導電子はスピン s ($|s| = 1/2$) をもっていて、ある Mn スピン S_1 の近傍に来たときに相互作用を受ける。これは、 s - d 相互作用 J_{sd} であり、

$$J_{sd} = -2j \delta(\mathbf{r}) S_1 \cdot s, \quad j: \text{const.} \quad \text{----- (7-11)}$$

となる。ここで、電子は原点にある Mn 原子上のスピンに来たときに相互作用が働くとする。この相互作用は、Mn スピンの位置に δ 関数的に有効磁場

$$H_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -2j S_1 / (g_s \mu_B) \delta(\mathbf{r}), \quad g_s: \text{伝導電子の} g \text{因子} \quad \text{---- (7-12)}$$

が働いた結果と考えられる。伝導電子系の帯磁率のフーリエ成分を $\chi_o(\mathbf{Q})$ とすれば、伝導電子の磁化は

$$m(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{Q}} \chi(\mathbf{Q}) H_{\text{eff}}(\mathbf{Q}) \cdot \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q} \quad \text{----- (7-13)}$$

である。 $\chi_o(\mathbf{Q})$ は絶対零度の自由電子近似では次式のように与えられる。

$$\chi_o(\mathbf{Q}) = (g_s \mu_B)^2 \cdot \frac{n}{(8/3) \cdot E_F} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - Q^2}{8k_F Q} \cdot \ln \left| \frac{2k_F + Q}{2k_F - Q} \right| \right) \quad \text{--- (7-14)}$$

これは、自由電子系の誘電率の式と全く同様の関数である。これを代入すれば、

$$m(\mathbf{r}) = \frac{3k_F^3}{2\pi} \cdot \frac{ng_s \mu_B j |S_1|}{E_F} \cdot \frac{2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad \text{--- (7-15)}$$

となる。上式は、 $2k_F r \gg 1$ のような遠方では $\cos(2k_F r) / (2k_F r)^3$ の振舞いとなり、フリーデル振動に一致する。これは、たまたま不純物スピンの近傍に来た \uparrow や \downarrow のスピンをもつ電子は偏極を受けることを示している。電荷密度のハローと全く同じように、不純物スピンと平行のスピンが集まる場所と反平行のスピンが集まる場所が振動しながら、 $1/r^3$ で減衰するようなスピン密度のハローが出来る。さて、伝導電子の磁化が距離 R だけ離れた別の不純物スピン S_2 と $s-d$ 相互作用をすれば RKKY 相互作用が成立する。

$$\begin{aligned} J_{\text{RKKY}}(R) &= - \int m(\mathbf{r}) H_{\text{eff}}(\mathbf{r}-R) d\mathbf{r} \\ &= - \frac{3nk_F^3}{\pi} \cdot \frac{j^2}{E_F} \cdot (S_1 \cdot S_2) \cdot \frac{2k_F R \cos(2k_F R) - \sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4} \end{aligned} \quad \text{----- (7-16)}$$

この相互作用のフーリエ変換 $J_{\text{RKKY}}(\mathbf{Q})$ の Q 依存性は $\chi_o(\mathbf{Q})$ と全く同じであり、式 (7-2) の $\varepsilon(\mathbf{Q})$ の () 内の関数と全く一致する。すなわち、Roth *et al.* (1966)³⁾ によれば、現実のフェルミ面は球からはずれており、ある Q の方向で平坦部がある場合 $\chi_o(\mathbf{Q})$ は $Q = 2k_F$ で対数発散を起こし、その方向では $J_{\text{RKKY}}(R)$ は $1/r$ で減衰するような "slow dumping" が起こる。

さて、以上に示した RKKY 相互作用は磁気不純物が放出する伝導電子数が、非磁性の溶媒金属の原子価数と同じであるときのものである。しかし、先に議論したように、Mn が 1 価より大きい原子価を持っているならば、Mn の周囲で伝導電子による遮蔽効果が起こる。すなわち、Mn スピンの周囲に起こるスピン密度変調は電子密度自体の変調を考慮して扱わなければならない。しかし、これに関して厳密

な理論を考えるなら、系のハミルトニアンに原子間ポテンシャルを加えた形から計算し直さなくてはならない。しかし、今回は RKKY 相互作用を考える際、原子間相互作用とは全く分離して議論をした。

7-2-3 常磁性状態の不安定性について^{1), 34), 36)}

系が常磁性状態のときに外部磁場 H が働くと、位置 r にある Mn スピンの磁化 M は、外部磁場によって誘起された分子場 $H_m(r)$ による寄与を含めて次式のように表される。

$$M(r) = \chi_0 [H(r) + H_m(r)] \quad \text{----- (7-17)}$$

$$H_m(r) = \frac{2}{(g\mu_B)^2} \cdot \sum' J(r-r') M(r') \quad \text{----- (7-18)}$$

χ_0 はスピン間相互作用がないときのスピン系の帯磁率
 \sum' は $r' \neq r$ に対して行う

両辺フーリエ変換して、系の常磁性状態での一般化帯磁率を求めると

$$M(Q) = \chi_0 H(Q) + \chi_0 \cdot \frac{2}{(g\mu_B)^2} \cdot J(Q) \cdot M(Q) \quad \text{----- (7-19)}$$

$$\chi_p(Q) = \frac{|M(Q)|}{|H(Q)|} = \frac{\chi_0}{1 - 2/(g\mu_B)^2 J(Q) \cdot \chi_0} \quad \text{----- (7-20)}$$

となる。

さて、系の常磁性状態が不安定となる条件は、 $\chi_p(Q)$ の分母が 0 のときである。

$$1 - 2/(g\mu_B)^2 J(Q) \cdot \chi_0(T_0) = 0 \quad \text{----- (7-21)}$$

これが実現するために最も可能性があるのは、ある方向 Q にフェルミ面の平坦に近い部分が存在するときの RKKY 相互作用である。 $|Q| = 2k_F$ での $J_{RKKY}(2k_F)$ は、完全に平坦部があるときは対数発散するが、平坦性が不完全でも鋭い極大値をもつ。また、一般化帯磁率はスピン相関スペクトル $\Xi(Q)$ と直接結び付いている。

$$\Xi(Q) = \frac{3k_B T}{(g\mu_B)^2} \cdot \frac{1}{S(S+1)} \cdot \chi(Q) \quad \text{----- (7-22)}$$

すなわち、 $\Xi(|Q| \rightarrow 2k_F)$ は理想的には発散するが、一般には鋭い極大値を取り、同時に磁気散漫散乱にも鋭い極大値が観測されると考えられる。

Mn 原子が 1 個より多くの価電子を注入していると仮定すれば、組成とともにフェ

ルミ面が膨張してゆく。7-1-2の最後でも示したが、Mnの原子価を組成に依存せずに2.23であると仮定すると、Fig.7.1の磁気散漫散乱ピーク位置の組成変化をほぼ再現することができる。これは、Fig.7.1の実験値のピーク位置から最小自乗法でMnの原子価を逆に求めたもので、その決定法を7-2-4で説明する。Fig.7.2の(2)には、自由電子近似およびAgのtruncation factorを使って近似的に作ったAg-20.8at.%Mnの $2k_F$ を描いた。この軌跡と $h, 1, 0$ および $1, k, 0$ の線が交わった2点に磁気散漫散乱ピークが存在する。すなわち、 $Q=(1.3, 1, 0)$ および $Q=(1, 1.3, 0)$ の方向でフェルミ面の平坦な部分が存在すると考えられる。また、磁気散漫散乱ピークはこれらの点では $[001]$ 方向(紙面に垂直方向)に伸びているので、平坦性は1点だけでなく $[001]$ 方向に短く伸びた線状であると考えられる。磁気散漫散乱ピーク位置の変化機構は、以上で議論したフェルミ面反映効果による可能性があると考えられるが、常に $h, 1, 0$ および $1, k, 0$ 上にピークが存在する理由は説明できない。

$\chi_P(Q)$ の正確な式を補足として以下に記す。交換相互作用Jには近接スピン間の直接相互作用と伝導電子媒介の間接相互作用であるRKKY相互作用の2つがある。またこれらは、磁性原子サイト間にのみ働くから、Ahmed and Hicks(1974)³⁷⁾, (1975)³⁸⁾での計算と同様に原子間相関関数を含めて、系の一般化帯磁率の正確な式は、

$$\chi_P(Q) = \frac{\chi_0}{1 - 2/(g\mu_B)^2 [C_{Mn} J_{TOT}(Q) + (1-C_{Mn}) J_{TOT}(Q) * I_{ASRO}(Q)]} \cdot \chi_0 \quad \text{----- (7-23)}$$

$$J_{TOT}(Q) = J_{dir}(Q) + J_{RKKY}(Q) \quad \text{----- (7-24)}$$

となる。

7-2-4 電子構造との関係^{1), 34), 39), 40)}

この節では、最近の電子構造の研究結果と磁気散漫散乱ピーク位置の組成変化との関係を議論する。

van der Marel *et al.* (1984)⁴¹⁾, (1985)⁴²⁾は紫外光電子分光(UPS)と制動輻射等色分光(BIS)を使ってCu-MnとAg-Mnの電子構造を調べた。彼らの多結晶を使って得た実験結果を以下に記す。Mnの上向きスピン状態(majority-spin states)はほとんど完全に詰まっており、CuやAgのs, dバンドと強く混合している(s-d, d-d hybridization)。一方、下向きスピン状態(minority-spin states)は非常に広がっ

ており、上向きバンドとはほぼ完全に分離 (splitting) している。フェルミ準位は、下向きスピン状態の一番低いエネルギー・レベルより僅かに上に位置している。d-d 混合によって Mn の d 電子は非局在しているが、下向きスピン状態が満たされていないために Mn 原子の磁気モーメントはよく局在している。

この状態での d バンドは、Friedel (1954)⁴³⁾ によって導入された仮想的束縛状態 (virtual bound state) であると考えられる。すなわち、Mn の d 準位は Ag の伝導電子バンドに入っているので、d 電子は伝導電子バンドへある時間後には出ていく、あるいはまた伝導電子が d 準位へ入って来る。この遷移時間を τ とすると、摂動論から

$$\hbar/\tau = \pi \rho | \langle s | \mathcal{H}_{sd} | d \rangle |^2 \equiv \Delta \quad \text{----- (7-25)}$$

だけのエネルギー幅をもつ束縛状態が作られることが知られている。ここで \mathcal{H}_{sd} は d 準位と伝導電子の相関を表すハミルトニアン、 ρ は伝導電子の状態密度である。

さて、Cu-Mn と Ag-Mn のスピン角運動量 S の値を過去のデータとともに Table. 7.1 に示した。

C u - M n		A g - M n	
at. %Mn	S	at. %Mn	S
2	1.99 ³⁷⁾	13.3	2.25
5	1.98 ³⁷⁾	20.8	2.07
10	1.83 ³⁷⁾	28.1	1.99
10~40	2.0 ⁴⁴⁾		

Table. 7.1 スピン角運動量

スピン角運動量は Cu-Mn でも Ag-Mn でも組成に対して敏感でなく、広い組成領域で $S \cong 2$ であることがわかる。Fig. 7.3 には、 E_F を挟んで 2 つの仮想的束縛準位が存在している模式図を示した。Meyers *et al.* (1968)⁴⁵⁾ や van der Marel *et al.* (1985)⁴²⁾ の実験によれば、 E_F に対する 2 つの仮想的束縛準位の位置はほとんど組成や母体金属にも依存しないことがわかった。この事実は、スピン角運動量の値が組成や母体金属に関してあまり変化しないことを裏付けている。Fig. 7.3 は彼らの結果を参考にして描いている。

上向きスピン状態に $\langle n_+ \rangle$ 個、下向きスピン状態に $\langle n_- \rangle$ 個の3d電子が存在しているとすれば、広い組成領域で $S \cong 2$ であることから、

$$\langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle \cong 4 \quad \text{----- (7-26)}$$

となる。いま、 $M_{1-c}M_n c$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$)の伝導電子数を $\langle n_f \rangle$ とすると

$$\langle n_f \rangle = 1 \times (1 - C_{Mn}) + (7 - \langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle) \times C_{Mn} \quad \text{----- (7-27)}$$

であり、 $(7 - \langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle) > 1$ であれば、Mnの組成とともにフェルミ面は膨張することになる。次に、Cu-Mnについて、Fig. 7.1に示した磁気散漫散乱ピーク位置に対応する $2k_F$ の値を全てについて満足させるような $(7 - \langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle)$ の値を調べた。

いま、合金のフェルミ面がCuのフェルミ面の形状をほとんど保ちながら変化してゆくと仮定する。Cuのフェルミ面の(hk0)面の形状を参考にして、最小自乗法による計算を行った結果、R因子0.07%で

$$(7 - \langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle) = 2.52 \quad \text{----- (7-28)}$$

と決定された。したがって、(7-26)と連立させれることによって、

$$\langle n_+ \rangle \cong 4.24 \quad \text{----- (7-29)}$$

$$\langle n_- \rangle \cong 0.24 \quad \text{----- (7-30)}$$

を得る。また、Ishibashi *et al.* (1985)¹⁸⁾によって、Ag-Mnの10at.%Mnと20at.%Mnの磁気散漫散乱ピークの位置はCu-Mnの場合とほとんど一致しているので、Agのフェルミ面の(hk0)面の形状を参考にして、最小自乗法による計算からR因子0.03%で

$$(7 - \langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle) = 2.23 \quad \text{----- (7-31)}$$

と決定された。このときの関数曲線をFig. 7.1に描き加えた。同様に、(7-26)と連立させれることによって、

$$\langle n_+ \rangle \cong 4.39 \quad \text{----- (7-32)}$$

$$\langle n_- \rangle \cong 0.39 \quad \text{----- (7-33)}$$

を得る。これらの結果から、Cu-MnやAg-Mnの下向きスピン状態には

$$\langle n_- \rangle = 0.2 \sim 0.4 \quad \text{----- (7-34)}$$

程度の3d電子が存在すると見積ることができる。van der Marel *et al.* (1985)⁴²⁾によれば、Cu-Mnについては $\langle n_+ \rangle = 5$, $\langle n_- \rangle = 1.09$ 、Ag-Mnについては $\langle n_+ \rangle = 4.44$, $\langle n_- \rangle = 0.77$ と報告している。一方、Jordan *et al.* (1986)⁴⁶⁾によれば、Ag-Mnに対する $\langle n_- \rangle$ の値は0.77よりもずっと小さいと指摘している。磁気散漫散乱ピーク位置から得た(7-34)の $\langle n_- \rangle$ の値と電子構造の研究結果を比較すると、定性的には矛盾していないことがわかるとともに、磁気散漫散乱がフェルミ面反映効果であるこ

とを支持している。

Jordan and Sohal(1983)⁴⁷⁾, Jordan *et al.*(1986)⁴⁶⁾の単結晶を使った光電子分光(PES)や逆光電子分光(IPES)の実験結果によると、L点のフェルミ面のネックの半径が組成とともに広がり、フェルミ面が膨張していると報告している。また、Muñoz *et al.*(1983)⁴⁸⁾のKKR CPAによるフェルミ面の理論計算では、[110]方向の k_F の値がMn原子の組成とともに増大しており、全体的に僅かな膨張を示している。これらは、散漫散乱のフェルミ面反映効果の可能性を支持するものである。しかし、典型的なフェルミ面反映効果の場合とは異なった強度分布となっている理由は次のように考えられる。非磁性原子MgをAgに入れたときにAgのフェルミ面の形状はほとんど保たれるのとは違って、AgにMnを入れた場合にはMnの3dバンドによって局部的に形状が歪められ、X線散漫散乱や磁気散漫散乱へのフェルミ面反映効果は独特なものになっている可能性がある。

7-2-5 SDWの可能性^{1), 34), 40)}

Werner *et al.*(1985)⁴⁹⁾やGotaas *et al.*(1985)⁵⁰⁾はCu-Mnについて磁気散漫散乱に現れる鋭いピークは、格子の周期と一致しない非整合性のスピン密度波(SDW)に起因するものであると主張している。しかし、ここで言うSDWはCrで見られる完全に長距離的なものではなく、Mn原子位置の配置乱れによって短距離的になってしまったものであると彼らは考察している。

電子構造の研究結果をみれば、d-d相互作用によってスピンupバンドとdownバンドはほとんど完全に分極されていて、各スピンのバンド幅はs-d混合による共鳴で広げられている。この状態はAndersonモデルを完全に満たしたものであり、その理論によれば、両バンド間の分裂エネルギー幅をUとすれば、磁気モーメントが発生するための条件は次式で与えられる。

$$U \cdot \rho_d(E_F) > 1 \quad \text{----- (7-35)}$$

ここで、 $\rho_d(E_F)$ はフェルミ単位でのd電子の密度である。

さて、7-2-3での議論と全く同様に非磁性状態(常磁性状態に相当する)での帯磁率を考えると

$$\chi_P(Q) = \frac{\chi_0(Q)}{1 - 2/(g\mu_B)^2 U \cdot \chi_0(Q)} \quad \text{----- (7-36)}$$

となる。非磁性状態が不安定となるのは上式の分母が0となるときであり、

$$U \cdot 2 / (g\mu_B)^2 \cdot \chi_0(Q) > 1 \quad \text{----- (7-37)}$$

がSDW発生のための条件となる。これを満足させるために、 $\chi_0(Q)$ を最大にするような Q が低温でのSDW状態となる。ここで、 $\chi_0(Q)$ を計算するにはdバンドを含めた詳細なバンド構造を知らなければならない。もしも、フェルミ面の平坦に近い部分がある Q の方向にあるとすると、 $\chi_0(|Q|=2k_F)$ が大きな値を示して上式の条件は満足される。同時にスピン間相関関数 $\Xi(|Q|=2k_F)$ に鋭いSDWのピークが出現する。Werner *et al.*⁴⁹⁾はSDWによるピークが短距離相関の磁気散漫散乱で終わってしまっている理由を、Mn原子配置の欠陥によってSDWの周期が乱されている結果であると考えている。SDWの可能性は完全には否定できないが、Crのような遍歴磁性電子が主役となってSDWが出現している状況とは異なっていると考えられる。

7-2-6 Ag-20.8at.%Mnのスピンの局所構造

7-1-3でAg-20.8at.%MnのMn原子の局所構造について、原子短範囲規則度および構造モデルをもとに詳しく分析した。Mn原子は $\langle 100 \rangle$ 方向に第2近接間ボンドでつながり、鎖状の局所1次元構造を作り、これが結び合って結晶全体に広がるネットワークを構成していた。また、少数の最近接間ボンドは互いに結び合わず、2本の鎖の間に介在していた。

Fig. 5.21のスピンの相関関数(磁気短範囲規則度)を見ると、最近接間は非常に強く反強磁性的であり、222の位置もかなり強い反強磁性的な相関がある。一方、200, 400, 600, 800の $\langle 100 \rangle$ 方向は弱いながら強磁性的である。これは、Mn原子の局所構造の上で考えると、Mn原子が $\langle 100 \rangle$ 方向に連なった鎖上で弱く強磁的に結合したスピン鎖が出来ていると考えられる。そして、強磁性的なスピン鎖間を結びつけている最近接間ボンドは、非常に強く反強磁性的である。222の位置はfcc単位胞の対角位置であり、ここにはMn原子は同時には存在しにくく、局所3次元構造を作ることに非協力的であった。スピン間相関もまた強磁性的結合を強く排除する傾向をもっており、3次元的な強磁性構造は存在しにくいことがわかる。以上をまとめると、スピンの局所構造は1次元的な弱い強磁性的な鎖が局在しており、これらが最近接間ボンドによって強く反強磁性的に結合されているような状態である。これは、全体の磁気モーメントが弱い線状の強磁性的なクラスターが、お互いに強く

反強磁性的に結合しながら絡み合っている状態とも考えることができる。さて、 $\langle 100 \rangle$ 方向の強磁性的な相関は、スピン局所構造がMn原子の局所構造に強く支配されていることを示しているものである。第2近接間のスピン間相互作用が強磁性的であるために、 $\langle 100 \rangle$ 方向に連なっているMn原子上のスピンが互いに強磁性的に相関し合っ、 $\langle 100 \rangle$ 方向に強磁性的なスピン鎖構造が出現すると考えられる。これは第2近接スピン間の直接相互作用とRKKY相互作用の和が強磁性的であることに起因すると考えられる。一方、最近接スピン間の直接相互作用とRKKY相互作用の和は反強磁性的であると考えられる。

スピン間相関距離は約45 Å程度であり、原子間相関距離の約25 Åの倍程度にもなっている。それは、磁気散漫散乱が原子散漫散乱に比べて鋭かったことに関係している。スピン間相互作用には、近接しているスピン間に直接働く直接(近接)相互作用と、比較的離れたスピン間にも働く伝導電子媒介のRKKY相互作用(間接相互作用)の2種類が存在する。スピン間相関の長距離的な部分は、ほとんど $1.0.5 \pm 0.0$ の磁気散漫散乱ピークに起因しているものであり、これはRKKY相互作用を通じたフェルミ面反映効果から出現している可能性が高いことを7-2-3で指摘した。したがって、原子間相関距離より遠方に働いているスピン間相関は、RKKY相互作用によって制御されていると考えられる。

7-3 帯磁率とMn原子局所構造の関係について

7-1-4でMn原子の局所構造の組成変化について分析した。Mn原子の組成を21at.%程度まで増していくと、第2近接間で<100>方向につながって出来た1次元鎖は、はじめは孤立しているが、やがて互いにつながり始め結晶全体にネットワークを組む。最近接間のボンドは鎖同志をつなげる役目をもっているが、最近接ボンド同志はつながらない。しかし、21at.%を越えて28at.%へ至るまでに急激な変化が起きる。1次元の鎖構造の存在はむしろ不安定となりその短縮化が起こると同時に、いままで互いに結合していなかった最近接間ボンド同志がつながり始め、やがて結晶全体へ渡るまでになる。

一方、7-2-5では20.8at.%のスピンの局所構造や相互作用について分析した。最近接間のスピン相関は非常に強く反強磁性的で、<100>方向のスピン相関は弱く強磁性的であった。これから、最近接間の相互作用は反強磁性的であり、第2近接間では強磁性的であることが明らかとなった。さて、AgとAg-28.1at.%Mnとでは約0.1%しか格子定数が変化しない。したがって、Mnスピン間の近距離の相互作用は3つの合金ともほぼ共通に考えて良いと判断できる。

Fig. 4.8には帯磁率の組成変化を示した。これを見ると、13.3at.%と20.8at.%は非常に似た形をしている一方、28.1at.%は絶対値が1/10程度となり形も異なった。Table. 4.2には帯磁率から求めたキュリー温度 Θ の組成変化を示している。 Θ は分子場近似から相互作用Jを使って次式のように求められる^{1), 34)}。

$$\Theta = 2S(S+1)/(3k_B) \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \quad \text{----- (7-38)}$$

$\langle ij \rangle$ はMn原子上のすべてのスピン対について取らなければならないが、ここでは最近接間と第2近接間のみを考えることにする。Table. 5.4には構造モデルから数えた最近接間と第2近接間のボンド数およびボンド数比を示している。さて、20.8at.%のSG状態におけるスピン相関を見ると、第2近接間の相互作用の大きさは最近接間と比べてずっと小さいと見積れる。しかし、常磁性状態ではこれほど小さくなく、最近接間の半分程度の値をもっていると考えられる。そうならば、第2近接ボンド数が2倍以上も多い13.3at.%や20.8at.%は強磁性的相互作用が支配的なので $\Theta > 0$ となり、両ボンド数が同程度である28.1at.%では反強磁性的相互作用が支配的なので $\Theta < 0$ となる。28.1at.%で帯磁率の絶対値が1/10にも落ちてしまうのは、結晶中に支配的な反強磁性的相互作用が原因であると考えられる。その微視的な機構

は次のようなものである。20.8at.%のように最近接ボンドが互いにつながらない状態では、反強磁性的に結合するスピン対が空間的に孤立している。しかし、第2近接間同志はしっかりと結合しているので、外場に対して協力的に働き、強磁性的なフレーム・ネットワークが安定となる。一方、28.1at.%では、最近接間同志が互いにつながって結晶全体に広がっているから、外場に対して非常に乱れている反強磁性的な状態が支配的となり、帯磁率は非常に小さい反応しか示さない。このとき、第2近接間のネットワークも全体に広がってはいるが、反強磁性的相互作用の方が強力なために強磁性的なつながりがひどく乱されてしまう。

以上のように、帯磁率とMn原子の局所構造は非常に密接に関係していると考えられる。21at.%から28at.%への磁性の変化は、原子短範囲規則度の低下に伴って強力になった反強磁性的ネットワークによる強磁性的ネットワークの崩壊であると考えられる。

7-4 スピングラス転移について

20.8at.%Mnはキュリー温度が正なので、常磁性状態では強磁性的相互作用が支配的であった。Mn原子の局所構造を考慮すれば、 $\langle 100 \rangle$ 方向に強磁性的なスピン鎖が伝播することによってできる強磁性的ネットワークが低温で安定となって、系が強磁性に転移する可能性が上げられる。しかし、実際には強磁性が出現しない理由は、 $\langle 100 \rangle$ 方向のネットワークの中に介在している最近接ボンドの影響であることが重要であると考えられる。すなわち、低温へ向かうにつれて強磁性的相互作用がネットワーク上に結ばれてゆくが、その中に介在している強力な反強磁性的相互作用によって、強磁性的な協力現象が乱されてしまうと考えられる。これが、SG転移を引き起こしているのかもしれない。また、これはSG状態で第2近接間の相関が小さい原因になっているとも考えられる。最近接間の反強磁性ボンドによって、第2近接間ボンドでの安定な強磁性的な結合が低温では乱される傾向にあると考えられる。このように、SG凍結は最近接間の反強磁性ボンドと第2近接の強磁性ボンドとの競合によって、引き起こされている可能性が存在する。

13.3at.%以下のように希薄な場合は、第2近接間で結晶全体にネットワークを組むことはないので、RKKY相互作用が支配的となる。RKKY相互作用はMn原子の配置乱れのために、やはり協力的な磁気相転移を引き起こすことはできず、RKKY振動の中の強磁性および反強磁性相互作用の競合によってSG凍結は起こると考えられる。一方、28.1at.%では、最近接ボンドが互いに結合して出来た反強磁性的なネットワークが支配的であるが、同時に第2近接間で互いに結合した $\langle 100 \rangle$ 方向のネットワークも存在する。しかし、最近接の反強磁性ボンドによって $\langle 100 \rangle$ 方向の強磁性ネットワークが成立することは考えられず、個々の第2近接ボンドでさえも強磁性的な結合が不安定となっていると考えられる。非常にMn原子の密度が高いために、近接スピン間の直接相互作用が支配的であり、20.8at.%に比べてSG凍結はより起こり易いと考えられる。組成が増すにつれてSG転移温度 T_g が直線的に高温へ向かうのは、SG凍結自体はミクロなMn原子局所構造には直接は関係なく、Mn原子密度に関係しているので一種の協力現象とも考えられる。ただし、通常の磁気相転移とは異なり、相互作用が互いに協力せずに全く反対に競合することによって引き起こされる転移現象である可能性が存在する。これは、ランダム系に特有の物理かもしれない。

7-5 温度変化の実験結果について

Fig. 4.6(a)に1, 0.3, 0の磁気散漫散乱ピーク強度の温度変化を示した。およそ、200K付近から強度が上がりはじめ、 $T_g (= 69K)$ では何の変化も示さずに次第に増大していった。Fig. 4.6(b)の半値幅は次第に狭くなってゆくが、やはり $T_g (= 69K)$ では何の変化も示さず、ある一定値に落ち着いていった。

さて、温度変化の実験は、第1章に記したように装置のエネルギー分解能に強く影響されることがWerner *et al.* (1985)⁴⁹⁾, Gotaas *et al.* (1985)⁵⁰⁾によって明かにされている。今回の中性子の実験は白色線を用いたTOF法で行ったが、エネルギー分解能の面では非常に劣ると考えられる。彼らやTsunoda *et al.* (1985)⁵¹⁾の実験によれば、10K程度の低温でない限り、エネルギー分解能のぼけによる非弾性散乱成分の弾性散乱成分への混入は無視できないことがわかる。そのため、TOF法のようなエネルギー分解能が極端に悪い場合の強度は次式のように表せる。

$$I_{MD}(Q) \cong \int_0^{\infty} I_{MD}(Q, E) dE \quad \text{----- (7-39)}$$

Wernerらより以前の実験でのエネルギー分解能は、 $10^3 \sim 10^4 [\mu eV]$ 程度であった。それを彼らは $10^2 [\mu eV]$ 以下まで良くして、Cu-15at.%Mnについて初めてスピン凍結と思われる現象を見ることができた。すなわち、エネルギー積分された $I_{MD}(Q)$ は単調増大するが、 $I_{MD}(Q, E)$ は各々のEで特有な振舞いをしている。彼らは分解能 $61 [\mu eV]$ の装置で、磁気散漫散乱ピークの弾性成分($E=0$)と非弾性成分($E=160 \mu eV$)の温度変化を測定した。弾性散乱の結果は、 T_g よりも25K程度高温から強度が増え始めた。非弾性散乱の結果は、 T_g よりも20K程度高温で帯磁率と同じようなピークを作って再び減り始めた。また、非弾性成分のエネルギーが $E=0$ から外れるほど、すなわち振動数 ω が大きいほど、より高温側でピークを作ることがわかった。

このように、 T_g 付近で起こっている現象はスピンの動的な相関に密接に関係している。SGは常磁性状態の中で起こるスピンの動的構造の異常現象であるかもしれない。しかし、今回の結果のようにその異常がエネルギー積分値には現れないことは非常に興味深い。Fig. 4.7(b)の $1/\chi$ の結果から、帯磁率がほぼ165Kあたりから低温側でキュリー・ワイス則から外れ出すことがわかった。この温度は磁気散漫散乱(エネルギー積分値)が観測され始める温度に近い。わずかに異なる原因は、帯磁率測定での磁場の効果や検出感度の問題である。キュリー・ワイス則から外れ出すのはスピンの熱ゆらぎ運動がRKKY相互作用によって制御され始めたからだと考えられ

る。その運動状態はさまざまな振動数 ω に対してある分布をもっている。Murani(1980)⁵²⁾やMezei(1982)⁵³⁾が小角領域で測定した分布関数の温度変化は T_g で連続的であり、急激な変化は認められなかった。もし、磁気散漫散乱のピークでも同様な分布関数の振舞いをするなら、系の運動状態は高温から低温へゆく間に振動数 ω の高い運動から連続的に順次凍結してゆき、 T_g 付近から完全に静止するスピンの数が増大し始める。この場合のスピン凍結はRKKY相互作用によって制御されている。また、AC帯磁率で観測される鋭いSG凍結は、バイアスとしての外部磁場の振動数に敏感な振動成分の凍結として観測されていると解釈される。この描像が正しいかどうかは、今後の非弾性散乱の実験の蓄積に依存していると思われる。

7-6 今後の研究課題

まず、X線散漫散乱や磁気散漫散乱で観測されたピーク成分の位置や組成変化について、フェルミ面反映効果との関係を考察してきた。この議論の正否を確かめるためにも、実際にAg-Mn系とCu-Mn系のフェルミ面の形状および[110]方向周囲のフェルミ面の組成変化を詳細に調べる必要がある。その手段として最も強力なのは陽電子消滅法である。

温度変化の実験に関しては、弾性散乱成分と非弾性散乱成分とを精密に分離した実験を行わなくてはならない。そのためには、なるべく入射強度の強い原子炉に設置された3軸回折系などで実験を行う必要がある。この実験はWernerらの実験と同様であるが、スピンの動的構造とSG転移との関係を探る最先端の実験である。

今回の中性子実験では、ブラッグ点近傍での測定は精密には出来なかったが、中間温度でこの付近に強磁性的相関に起因する磁気散漫散乱が出現している可能性もある。非偏極線では核ブラッグ反射が出現するので、偏極中性子を使った実験をする必要がある。また、小角磁気散乱の実験も未だ行われていない。中間温度で、強磁性クラスターの成長が起こるかどうかを調べる必要がある。

X線散漫散乱の実験では、1つの試料に対して幾通りかの熱処理条件を変化させて散漫散乱強度の変化を見る必要もある。それに対応して帯磁率の測定を併せて行い、顕著に変化した場合は磁気散漫散乱の測定も行うと磁性と構造との相関がより深く理解できる。特に、21~28at.%の中間組成をもつ試料の構造と磁性は興味深い。熱処理条件でかなり磁性の変化が期待できる。

今回の中性子実験は無磁場中冷却であったが、弱磁場中冷却による磁気散漫散乱の変化を見るのは非常に興味深い。この実験によって、SGに特有な帯磁率のZFCとFCの違いをミクロなスピン構造の違いによって理解することができる。FCでの非弾性散乱実験も重要である。

Ag-Mnとの比較として、Au-MnについてMn原子の局所構造やスピン局所構造を精密に調べることは非常に重要である。Au-Mnはre-entrant SGを示し、中間温度で強磁性相をもつが、この場合の強磁性は完全にスピンがある方向に揃っているとは考え難く、平均方向からの乱れが期待できる。中間温度で出現していると思われる磁気散漫散乱が測定できる可能性がある。また、SG状態へ転移した後の磁気散漫散乱の強度分布には、Cu-MnやAg-Mnで出現しているピーク成分が存在するののかも興味深い。

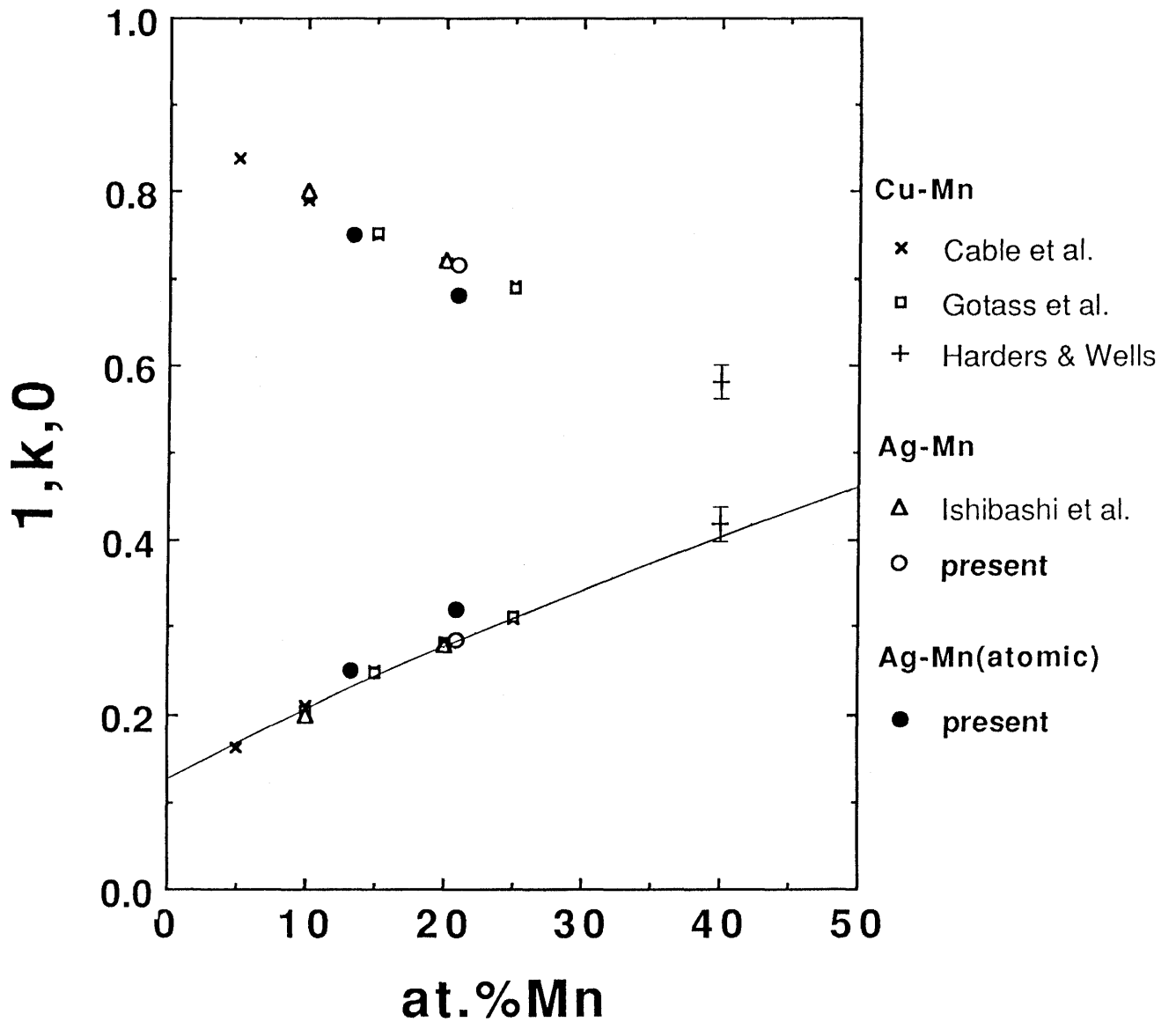


Fig. 7.1. $1, 0.5 \pm 0.0$ 散漫散乱ピークの組成依存性.

実線は磁気散漫散乱ピーク位置を再現させるように描いた軌跡。Mnの原子価は2.23とし、Mn組成の希薄極限はAgの $2k_F$ に一致させた。(7-2-4で最小自乗法により決定した。)

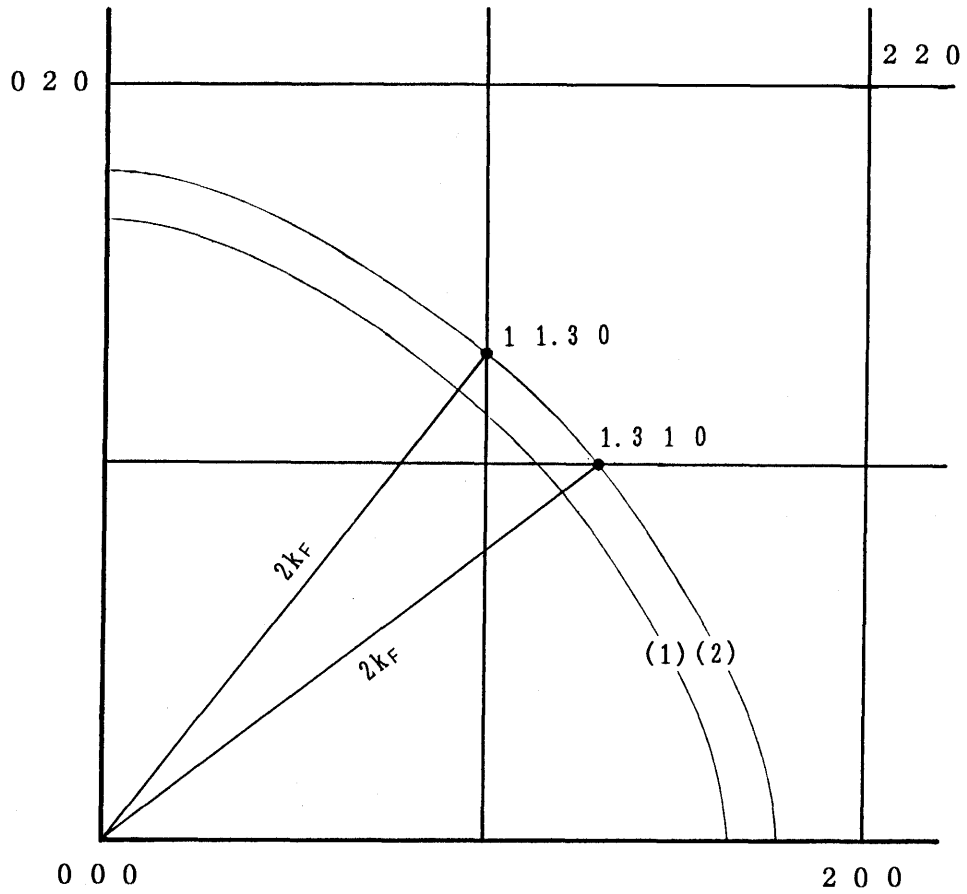


Fig. 7.2. 磁気散漫散乱ピーク位置とフェルミ面との関係.

(1) A g のフェルミ面の $2k_F$.

(2) M n の原子価を 2.23 と仮定し、自由電子近似と A g のフェルミ面の truncation factor を使用して近似的に作った A g -20.8at.%M n の $2k_F$.

●印は A g -20.8at.%M n の磁気散漫散乱ピーク位置.

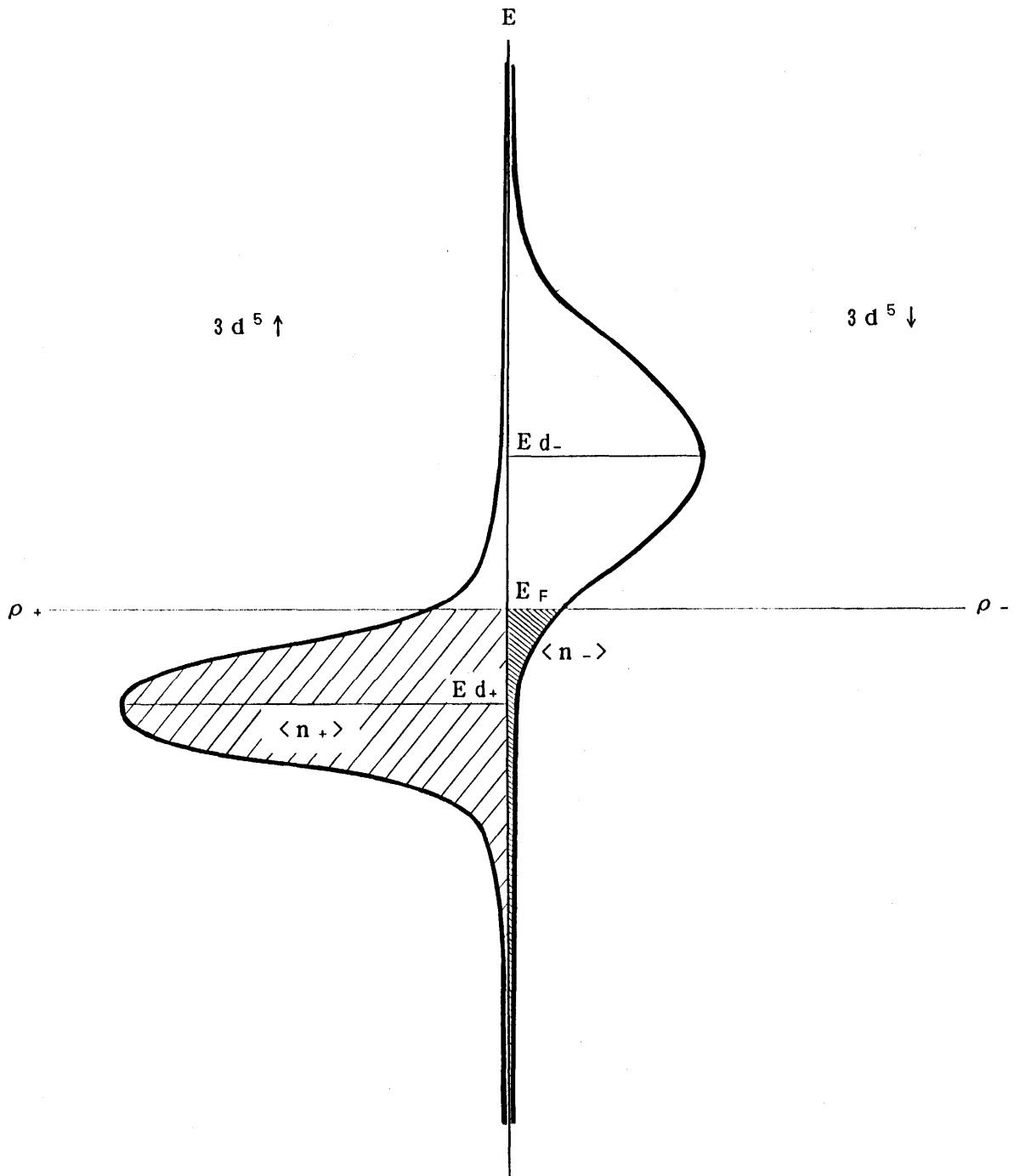


Fig. 7.3. Cu-MnとAg-Mnの3d電子の状態密度分布（模式図）。

参考文献(第7章)

- 1) J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids
(Cambridge Univ. Press, 1963)
- 2) C. Kittel: Quantum Theory of Solids (John Wiley & Sons, Inc., 1963)
- 3) L. M. Roth, H. J. Zeiger and T. A. Kaplan: Phys. Rev. **149**(1966)519.
- 4) P. C. Clapp and S. C. Moss: Phys. Rev. **142**(1966)418.
- 5) M. A. Krivoglaz: Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals (Plenum Press, 1969)
- 6) S. C. Moss: Phys. Rev. Lett. **22**(1969)1108.
- 7) R. O. Scattergood, S. C. Moss and M. B. Bever: Acta. Met. **18**(1970)1087.
- 8) S. C. Moss and R. H. Walker: J. Appl. Cryst. **8**(1975)96.
- 9) L. Reinhard, B. Schönfeld, G. Kostorz and W. Bührer: Phys. Rev. **B41**(1990)1727.
- 10) K. Ohshima and D. Watanabe: Acta Cryst. **A29**(1973)520.
- 11) K. Ohshima, D. Watanabe and J. Harada: Acta Cryst. **A32**(1978)883.
- 12) S. C. Moss: Phys. Rev. Lett. **22**(1969)1108.
- 13) S. Hashimoto and S. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn. **29**(1970)710.
- 14) K. Ohshima and D. Watanabe: Acta Cryst. **A33**(1977)784.
- 15) K. Ohshima and J. Harada: Acta Cryst. **A42**(1986)436.
- 16) W. Lin, J. E. Spruiel and R. O. Williams: J. Appl. Cryst. **3**(1970)297.
- 17) M. R. Halse: Phil. Trans. R. Soc. **A265**(1969)507.
- 18) K. Ishibashi, Y. Tsunoda, N. Kunitomi and J. W. Cable: Solid State Commun. **56**
(1985)585.
- 19) S. A. Werner and J. W. Cable: J. Appl. Phys. **52**(1981)1757.
- 20) J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher and N. Wakabayashi: Phys. Rev. Lett. **49**
(1982)829.
- 21) J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher and N. Wakabayashi: Phys. Rev. **B29**(1984)
1268.
- 22) T. M. Harder and P. Wells: J. Phys. **F13**(1983)1017.
- 23) H. Suzuki and J. Harada: Acta Cryst. **A38**(1982)522.
- 24) M. Matsui, M. Atsumi, T. Uchiyama and K. Adachi
: Proc. Inter. Symp. Phys. Magn. Mat. (1987)326.

- 25) K. Ohshima, J. Harada, M. Matsui and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mat. **54-57**(1986) 157.
- 26) K. Ohshima, N. Iwao and J. Harada: J. Phys. **F17**(1987)1769.
- 27) K. Koga, D. K. Saha and K. Ohshima: (in preparation)
- 28) K. Koga and K. Ohshima: J. Phys. Condensed Matter **2**(1990)5647.
- 29) M. Hirabayashi, M. Koiwa, S. Yamaguchi and K. Kamata: J. Phys. Soc. Japan **45** (1978)1591.
- 30) M. Arai, Y. Ishikawa and N. Niimura: 核理研研究報告 **13**(1980)261.
- 31) H. Suzuki: 名古屋大学工学研究科 博士論文(1983).
- 32) J. R. Davis, S. K. Burke and B. D. Rainford: J. Magn. Magn. Mat. **15-18**(1980)151.
- 33) C. Kittel: Solid State Phys. **22**(1968)1.
- 34) J. Kanamori: 磁性(新物理学シリーズ7, 培風館, 1969)
- 35) K. Yoshida: 磁性(岩波書店, 1991)
- 36) Y. Yamada: 物理学最前線 **6**(共立出版, 1984)
- 37) N. Ahmed and T. J. Hicks: Solid State Commun. **15**(1974)415.
- 38) N. Ahmed and T. J. Hicks: J. Phys. **F5**(1975)2168.
- 39) D. J. Sellmyer: Solid State Phys. **33**(1978)83.
- 40) 日本金属学会編: 磁化機構・磁性化合物・磁性合金(丸善, 1982)
- 41) D. van der Marel, G. A. Sawatzky and F. U. Hillebrecht: Phys. Rev. Lett. **53** (1984)206.
- 42) D. van der Marel, C. Westra and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. **B31**(1985)1936.
- 43) J. Friedel: Advances in Phys. **3**(1954)446.
- 44) P. Wells and J. H. Smith: J. Phys. **F1**(1971)763.
- 45) H. P. Meyers, L. Wallden and A. Karlson: Philos. Mag. **18**(1968)725.
- 46) R. G. Jordan, W. Drube, D. Straub and F. J. Himpsel: Phys. Rev. **B33**(1986)5280.
- 47) R. G. Jordan and G. S. Sohal: J. Phys. **C16**(1983)L529.
- 48) M. C. Muñoz, B. L. Gyorffy and K. Verhuyck: J. Phys. **F13**(1983)1847.
- 49) S. A. Werner, J. J. Rhyne and J. A. Gotaas: Solid State Commun. **56**(1985)457.
- 50) J. A. Gotaas, J. J. Rhyne and S. A. Werner: J. Appl. Phys. **57**(1985)3404.
- 51) Y. Tsunoda, N. Kunitomi and J. W. Cable: J. Appl. Phys. **57**(1985)3753.
- 52) A. P. Murani: Solid State Commun. **33**(1980)433.
- 53) F. Mezei: J. Appl. Phys. **53**(1982)7654.

第 8 章 結 論

第 8 章 結 論

(1) Mn 原子の局所構造

Ag-Mn 合金中の Mn 原子は、クラスター形成を避けて短範囲規則構造を作る。その局所構造は Mn 原子の組成で以下のように変化した。

Ag-13.3at.%Mn では、第 2 近接間ボンドで $\langle 100 \rangle$ 方向に 2~3 個程度の Mn 原子が結び合い、1 次元的な鎖構造が孤立する。原子間相関距離は $5a_0$ 程度であった。

Ag-20.8at.%Mn では、 $\langle 100 \rangle$ 方向に 3~4 個程度の Mn 原子が結び合うようになり、13.3at.% での 1 次元的な鎖構造がより発達した。13.3at.% では孤立していた鎖同志は互いに結合しあうようになり、結晶全体に広がって 3 次元的なネットワークを組んだ。一方、最近接間ボンド同志は結合せず、鎖と鎖の間に介在した。原子間相関距離は $6a_0$ 程度であった。13.3at.% と 20.8at.% では、第 2 近接間ボンドの数が最近接間ボンドの倍以上もあり、短範囲規則の度合いが高かった。

Ag-28.1at.%Mn では、短範囲規則の度合いが急激に減少し、最近接および第 2 近接間ボンドの数が均等に存在した。このため最近接間ボンド同志が互いに結び合っ
て結晶全体に広がるようになった。一方で、 $\langle 100 \rangle$ 方向の鎖は 20.8at.% と比べて短縮化し、Mn 原子の連なりは 2~3 個程度に減少した。Mn 原子の密度が高くなり、もはや局所的な 1 次元構造は存在しない。原子間相関距離は $5a_0$ 程度であった。

(2) Mn スピンの局所構造

Ag-20.8at.%Mn のスピングラス状態での近距離のスピン間相関は、最近接間が非常に強く反強磁性的、 $\langle 100 \rangle$ 方向が弱く強磁性的であった。後者のスピン間相関の存在は、近距離のスピン間相関が Mn 原子の局所構造に強く支配されていることを示していた。一方、原子間相関距離より遠方でのスピン間相関は、RKKY 相互作用のみに支配されていると考えられる。スピン間相関距離は $11a_0$ 程度であり、原子間相関距離の倍近くも長い。

(3) X線散漫散乱および磁気散漫散乱ピークの起源

A g-13.3at.%Mnと20.8at.%MnのX線散漫散乱に現れたピーク成分の起源は、伝導電子媒介の間接相互作用によるフェルミ面反映効果である可能性がある。

磁気散漫散乱に現れた非常に鋭いピークの起源は、RKKY相互作用によるフェルミ面反映効果、またはSDWによるフェルミ面反映効果の可能性はある。X線散漫散乱ピークに近い位置に出現した事実は、両ピークが共通の起源から来るものである可能性を支持している。

(4) Mn原子局所構造と帯磁率との関係

帯磁率とMn原子局所構造の組成変化を比べた結果、キュリー温度および帯磁率の大きさと局所構造とが密接に関係していた。13.3at.%Mnや20.8at.%Mnは第2近接間ボンドが最近接間ボンドの倍以上もあり、強磁性的な相互作用が支配的である。一方、28.1at.%Mnで急激に帯磁率の絶対値が減少した原因は、最近接間ボンド同志が互いにつながって結晶中に広がったために、反強磁性的な相互作用が支配的になったからである。

(5) 実験結果とスピングラスとの関係

スピングラス状態においてスピン間には、Mn原子の局所構造に支配される近距離の相互作用と、それには支配されない遠距離の相互作用の両方が働く結果、非常に複雑なスピン構造を構築している。スピン間相関距離は原子間相関距離の倍近くにもなっており、Mn原子の不規則性の存在が原因となって、スピン系は不規則なまま凍結してしまうと考えられる。

謝 辞

「スピングラス」をテーマとして5年間が経ちました。世界の第一線の物理学者が何十年も取り組んでいるような難問に、大学を出たばかりにも関わらず非常に重要な実験をさせて頂きました。いま振り返って見れば、実にさまざまな方々のサポートなしには、とても不可能であったと痛感しております。

大嶋建一先生には、5年間のすべてに渡って御指導して頂きました。先生には、研究テーマ、装置作成、X線回折実験、学会発表、論文等々、すべての面で親身に御指導していただき、また常に適切な御言葉を賜りました。星埜禎男先生には、3年間に渡って中性子回折の基礎をはじめ、実にさまざまな面で御指導を賜りました。現在千葉大学助手の黒岩芳弘氏は、私が大学院に入学して以来の先輩で、毎日のようにX線に関する技術を伝授して頂きました。今日、X線の実験技術および実験センスが身に付きましたのは、先生方と先輩のおかげです。ここに深く感謝致します。

パルス中性子の実験では、東北大学核理研の新村信雄先生に大変お世話になりました。大嶋先生にKENS-FOXでの実験を勧めていただいて以来、新村先生には中性子散乱の実験技術のすべてを1年半に渡って、早朝から深夜まで現場で伝授して頂きました。さまざまな実験上の議論も電話やFAXで毎週のように御答えしていただきました。FOXの改造は新村先生、無機材研の岡村富士夫氏、KEK工作センター技官の岩井正明氏、大嶋先生の御協力によって行いました。岩井氏にはXYZステージの設計および製作をしていただきました。また、筑波大学物理工学系技官の保谷博氏にも多数の重要な部品を短期間で作成していただきました。この1年半でS/N比の改善、低温4軸回折計の立ち上げ、³Heカウンターの設置などの大事業を無理なく進めることができましたのは、以上の皆様のおかげです。ここに、深く感謝申し上げます。

本実験の一部である帯磁率の測定では、筑波大学物理工学系の田崎研究室の皆様にも多大な御協力を頂きました。田崎明先生、喜多英治先生をはじめ研究室の皆様にも深くお礼申し上げます。また、SQUIDのマシントイムを頂きました植寛素先生にもお礼申し上げます。

試料の組成分析では、筑波大学分析センターの西田憲正氏に大変お世話になりました。毎回のよう丁寧な御指導をいただきまして、有難うございました。

計算機シミュレーションを用いた磁気原子の局所構造の研究は、名古屋大学工学部の原田仁平先生のもとでAu-Mn合金の研究から始まりました。本研究では過去の研究を発展させ、磁気原子上のスピンも考慮したものとなりました。原田先生には、学会等でさまざまな有益なお言葉を頂き、本研究を実行する動機にもなりました。先生に深く感謝申し上げます。

本研究の計算機シミュレーションで使用したソフトウェアは、R.O.Williams氏により開発され、小岩昌宏教授(京大工)によって改良され、中島武洋氏(日本IBM)および鈴木英夫氏(浜松大学)によって発展されたものです。この場をお借りし、以上の皆様に深く感謝致します。

筑波大学物質工学系の藤井研究室と合同で行われたコロキウムでは、藤井保彦先生や浜谷望先生(現お茶の水女子大学)に実験上のアドバイスや、結果に対する多くの貴重な議論をしていただきました。理工学系の喜多英治先生には帯磁率の実験方法および解析に関して御指導をいただきました。ここに深く感謝致します。

中性子の予備実験では、Agの単結晶試料でバックグラウンドを測定する試みも行いました。奈良女子大学の松尾欣枝先生に試料を作成して頂きました。また、Ag合金のエッチングに関して有益なお言葉を頂きました。ここに深く感謝致します。

さて、この5年間に20人近くの後輩に恵まれました。特に丸田亮君は、中性子の予備実験から本番に至るまでに何日も徹夜で協力していただきました。他の皆さんからも多くの有益な助言をいただきました。さまざまな泥沼を抜け出せたのは、多くの方々と研究室の皆さんのおかげです。

本研究に関して、毎回の物理学会や数々の研究会で発表することが出来、多方面にご紹介して頂き、常に啓発される環境を作って頂いたのは大嶋先生の御指導の賜だと、卒業する間際になって痛感している次第です。最後に、コース博士の道を選ばせてもらい、いつもサポートしてくれた両親に深く感謝致します。

平成4年1月31日

古賀 健司

付 録

- 付録-A X線散乱強度に関する統計平均
- 付録-B 中性子散乱強度の基本式変形
- 付録-C ポリスチレンの1分子当りの絶対強度
- 付録-D 解析に使用した諸量
- 付録-E 散漫散乱強度のフーリエ合成

付 録 - A X線散乱強度に関する統計平均

$$I_1 = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \quad \text{----- (A-1)}$$

$$\langle I_1 \rangle = \sum_m \sum_n \langle f_m f_n \rangle \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \quad \text{----- (A-2)}$$

格子点 m に A 原子が存在するとき、同時に格子点 n に B 原子を見いだす確率を P_{mn}^{AB} とする。他に P_{mn}^{AA} 、 P_{mn}^{BB} 、 P_{mn}^{BA} が考えられるが、これらの間には以下の関係がある。

$$P_{mn}^{AB} + P_{mn}^{AA} = 1 \quad \text{----- (A-3)}$$

$$P_{mn}^{BA} + P_{mn}^{BB} = 1 \quad \text{----- (A-4)}$$

$$C_A P_{mn}^{AA} + C_B P_{mn}^{BA} = C_A \quad \text{----- (A-5)}$$

$$C_A P_{mn}^{AB} + C_B P_{mn}^{BB} = C_B \quad \text{----- (A-6)}$$

$$\begin{aligned} \langle f_m f_n \rangle &= C_A f_A \cdot P_{mn}^{AA} f_A + C_A f_A \cdot P_{mn}^{AB} f_B + C_B f_B \cdot P_{mn}^{BA} f_A + C_B f_B \cdot P_{mn}^{BB} f_B \\ &= C_A f_A^2 (1 - P_{mn}^{AB}) + C_A f_A f_B P_{mn}^{AB} + C_B f_A f_B (1 - P_{mn}^{BB}) + C_B f_B^2 P_{mn}^{BB} \\ &= C_A f_A^2 + C_A f_A (f_B - f_A) P_{mn}^{AB} + C_B f_A f_B + C_B f_B (f_B - f_A) (1 - C_A/C_B P_{mn}^{AB}) \\ &= C_A f_A^2 + C_B f_B^2 + [C_A f_A (f_B - f_A) - C_A f_B (f_B - f_A)] P_{mn}^{AB} \\ &= C_A f_A^2 + C_B f_B^2 - C_A P_{mn}^{AB} (f_A - f_B)^2 \quad \text{----- (A-7)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{一方、} \quad & C_A C_B (f_A - f_B)^2 + (C_A f_A + C_B f_B)^2 \\ &= C_A (C_B + C_A) f_A^2 + C_B (C_A + C_B) f_B^2 \\ &= C_A f_A^2 + C_B f_B^2 \quad \text{----- (A-8)} \end{aligned}$$

$$\therefore \langle f_m f_n \rangle = (C_A f_A + C_B f_B)^2 + C_A C_B (1 - P_{mn}^{AB}/C_B) (f_A - f_B)^2 \quad \text{----- (A-9)}$$

$$\begin{aligned} \langle I_1 \rangle &= \sum_m \sum_n (C_A f_A + C_B f_B)^2 \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \\ &\quad + \sum_m \sum_n C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1 - P_{mn}^{AB}/C_B) \exp[i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \\ &= N \sum_i (C_A f_A + C_B f_B)^2 \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \\ &\quad + N \sum_i C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1 - P_{0i}^{AB}/C_B) \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \\ &= N (C_A f_A + C_B f_B)^2 \sum_i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \\ &\quad + N C_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum_i \alpha_i \exp[i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad \text{----- (A-10)} \end{aligned}$$

$$\text{ただし、} \alpha_i = 1 - P_{0i}^{AB}/C_B \quad \text{----- (A-11)}$$

Fig. B.1のような3次元直交座標系X Y ZのZ軸方向に、散乱ベクトル \mathbf{Q} を置く。任意の方向に単位ベクトル \vec{OP} を作り、原点0に存在するスピン S_0 の単位ベクトルとする。 \vec{OP} の方向はZ軸から角度 θ 傾き、XY平面への射影ベクトル \vec{OP} の方向はX軸から角度 ϕ 傾くとする。また、任意の方向に単位ベクトル \vec{OQ} を作り、iサイトに存在するスピン S_i の単位ベクトルとする。 \vec{OQ} の方向は \vec{OP} から角度 β 傾くとする。 \vec{OQ} の延長線上で $\angle PO \overline{PQ} = 90^\circ$ となるようなQ点を取り、 \vec{PO} を放線ベクトルとし点Pを含む平面 Ψ を考える。この平面 Ψ 上で半径 \overline{PQ} の円 Ω を描くと頂点が原点0の円錐ができる。平面 Ψ とZ軸との交点をCとし、点Cと点Pを通る直線を作る。この直線と円 Ω との交点をAとBとし、ベクトル \vec{BA} の単位ベクトルを \vec{x} とする。ここで、 \vec{BA} と \vec{PQ} の成す角を α とする。

以上のような幾何学的設定で $\langle \hat{S}_0 \cdot \hat{Q} \rangle \cdot \langle \hat{S}_i \cdot \hat{Q} \rangle$ と $\langle \hat{S}_0 \cdot \hat{S}_i \rangle$ の比例係数を以下の計算から求めた。

$$\hat{Q} = (0, 0, 1)$$

$$\vec{OQ} = (x, y, z)$$

$$\hat{S}_0 = \vec{OP} = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta) \quad \text{----- (B-1)}$$

$$\hat{S}_i = \vec{OQ} \times \cos \beta = (x \cos \beta, y \cos \beta, z \cos \beta) \quad \text{----- (B-2)}$$

$$\vec{PQ} = \vec{OQ} - \vec{OP} = (x - \cos \phi \sin \theta, y - \sin \phi \sin \theta, z - \cos \theta) \quad \text{----- (B-3)}$$

$$\vec{x} \parallel \vec{BA}, |\vec{x}| = 1, \vec{x} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, -\sin \theta) \quad \text{----- (B-4)}$$

$$\vec{OP} \cdot \vec{OQ} = x \cos \phi \sin \theta + y \sin \phi \sin \theta + z \cos \theta$$

$$|\vec{OP}| \cdot |\vec{OQ}| \cos \beta = 1 \cdot 1 / \cos \beta \cdot \cos \beta = 1$$

$$\therefore x \cos \phi \sin \theta + y \sin \phi \sin \theta + z \cos \theta = 1 \quad \text{----- (B-5)}$$

$$\vec{PQ} \cdot \vec{x} = (x - \cos \phi \sin \theta) \cos \theta \cos \phi + (y - \sin \phi \sin \theta) \cos \theta \sin \phi - (z - \cos \theta) \sin \theta$$

$$|\vec{PQ}| \cdot |\vec{x}| \cos \alpha = \sqrt{(x - \cos \phi \sin \theta)^2 + (y - \sin \phi \sin \theta)^2 + (z - \cos \theta)^2} \cdot \cos \alpha$$

$$\therefore x \cos \theta \cos \phi + y \cos \theta \sin \phi - z \sin \theta$$

$$- \cos^2 \phi \sin \theta \cos \theta - \sin^2 \phi \sin \theta \cos \theta + \sin \theta \cos \theta$$

$$= \sqrt{1 / \cos^2 \beta + 1 - 2(x \cos \phi \sin \theta + y \sin \phi \sin \theta) - 2z \cos \theta} \cdot \cos \alpha$$

$$\begin{aligned} \therefore x \cos \theta \cos \phi + y \cos \theta \sin \phi - z \sin \theta \\ = \sqrt{1/\cos^2 \beta + 1 - 2(x \cos \phi \sin \theta + y \sin \phi \sin \theta) - 2z \cos \theta} \cdot \cos \alpha \quad \text{----- (B-6)} \end{aligned}$$

式(B-5)の(第1項+第2項)を式(B-6)の√中の()の項に代入すると、

$$\begin{aligned} x \cos \theta \cos \phi + y \cos \theta \sin \phi - z \sin \theta \\ = \sqrt{1/\cos^2 \beta + 1 - 2(1 - z \cos \theta) - 2z \cos \theta} \cdot \cos \alpha \\ = \sqrt{1/\cos^2 \beta - 1} \cdot \cos \alpha \\ = 1/\cos \beta (\sqrt{1 - \cos^2 \beta}) \cos \alpha \\ = \tan \beta \cos \alpha \quad \text{----- (B-7)} \end{aligned}$$

(B-5)×cosθ - (B-7)×sinθ を実行すると

$$z \cos^2 \theta + z \sin^2 \theta = \cos \theta - \sin \theta \tan \beta \cos \alpha$$

$$\therefore z = \cos \theta - \sin \theta \tan \beta \cos \alpha \quad \text{----- (B-8)}$$

$$\hat{S}_i(\alpha, \theta, \beta) \cdot \hat{Q} = (\vec{0Q})_z \cos \beta = z \cos \beta = \cos \theta \cos \beta - \sin \theta \sin \beta \cos \alpha$$

上式では式(B-8)を代入した。----- (B-9)

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_i(\alpha, \theta, \beta) \cdot \hat{Q} \rangle_\alpha = \cos \theta \cos \beta - \sin \theta \sin \beta \langle \cos \alpha \rangle_\alpha \\ = \cos \theta \cos \beta \end{aligned}$$

$$\therefore \hat{S}_i(\theta, \beta) \cdot \hat{Q} = \cos \theta \cos \beta \quad \text{----- (B-10)}$$

$$\begin{aligned} \langle (\hat{S}_0(\theta) \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_i(\theta, \beta) \cdot \hat{Q}) \rangle_\theta &= \langle (\cos \theta) \cdot (\cos \theta \cos \beta) \rangle_\theta \\ &= \cos \beta \langle \cos^2 \theta \rangle_\theta \\ &= \cos \beta \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta = \cos \beta (1/3) \end{aligned}$$

$$\therefore (\hat{S}_0 \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_i(\beta) \cdot \hat{Q}) = \frac{1}{3} \cos \beta \quad \text{----- (B-11)}$$

$$\langle (\hat{S}_0 \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_i \cdot \hat{Q}) \rangle = \langle (\hat{S}_0 \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_i(\beta) \cdot \hat{Q}) \rangle_\beta = \frac{1}{3} \langle \cos \beta \rangle_\beta \quad \text{-- (B-12)}$$

一方、次式が成立している。

$$\langle \hat{S}_0 \cdot \hat{S}_i \rangle = \langle \cos \beta \rangle_\beta \quad \text{----- (B-13)}$$

$$\therefore \langle (\hat{S}_0 \cdot \hat{Q}) \cdot (\hat{S}_i \cdot \hat{Q}) \rangle = \frac{1}{3} \langle \hat{S}_0 \cdot \hat{S}_i \rangle \quad \text{----- (B-14)}$$

となる。

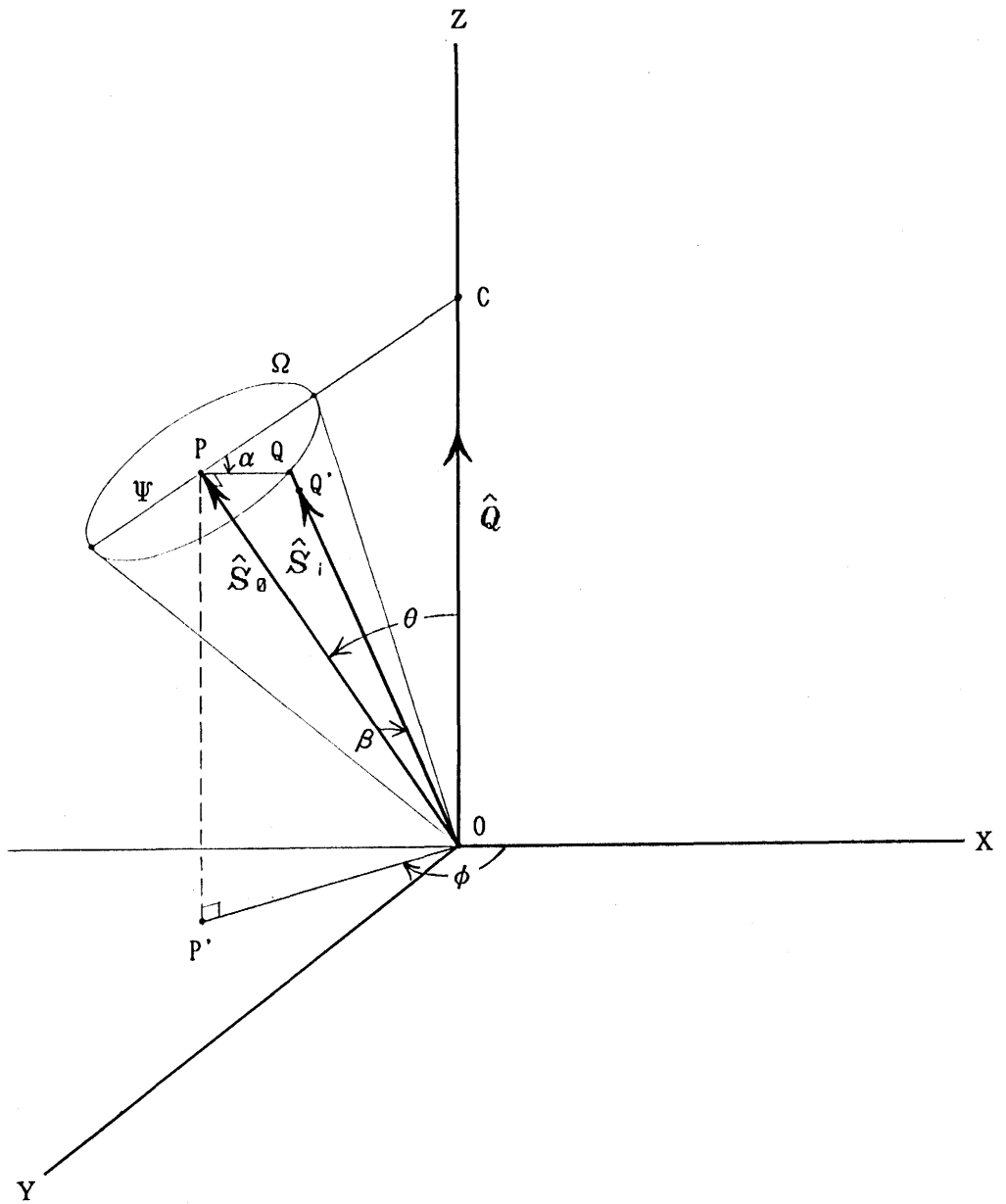


Fig. B.1. 統計平均を計算するための幾何図.

付 録 - C ポリスチレンの1分子当りの絶対強度^{1), 2)}

アモルファス(分子内干渉がなく、理想的にランダムな原子の集まりと考えた場合)の1分子当りの絶対強度は、干渉性散乱および非干渉性散乱の和で表され次式のようになる。

$$\left(\frac{I_{eu}}{M}\right)^{\nabla} = \frac{I_{coh}}{I_e} + \frac{I_{inc}}{I_e} \quad \text{----- (C-1)}$$

ポリスチレン C_8H_8 の場合、右辺の各項は、

$$\frac{I_{coh}}{I_e} = 8(f_C^2 + f_H^2) \quad \text{----- (C-2)}$$

$$\frac{I_{inc}}{I_e} = 8R(Z-F)_C + 8R(Z-F)_H \quad \text{----- (C-3)}$$

$$R = (\nu'/\nu)^3 = \left(1 + \frac{2h\lambda}{mc} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)^{-3} \quad \text{----- (C-4)}$$

ν : 入射 X 線の振動数

ν' : 非干渉性 X 線の振動数

h : プランク定数

となる。ここで、 R は Breit-Dirac recoil factor であり、 Z は原子番号、 F は非干渉性散乱関数。

さて、 $\sin \theta / \lambda = 0.5$ ($CuK\alpha$ 線で $2\theta = 100$ [deg]) の十分高角のときには、ポリスチレンは理想的なランダムな原子の集合体として近似できる。この場合、式(C-1)を計算すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{I_{eu}}{M}\right)^{\nabla} &= 8[f_C^2 + f_H^2 + R(Z-F)_C + R(Z-F)_H] \\ &= 8[(1.685)^2 + (0.071)^2 + 0.9643(6-1.568) + 0.9643(1-0)] \\ &= 64.66 \quad \text{----- (C-5)} \end{aligned}$$

付 録 - D 解析に使用した諸量

		⁴⁷ Ag	²⁵ Mn	⁶ C	¹ H
原子量		107.868	54.938	12.001	1.0080
原子散乱因子 (*)、(3)	a ₁	19.2808	11.2819	1.685(**)	0.071(**)
	b ₁	0.644600	5.34090		
	a ₂	16.6885	7.35730		
	b ₂	7.47260	0.343200		
	a ₃	4.80450	3.01930		
	b ₃	24.6605	17.8674		
	a ₄	1.04630	2.24410		
	b ₄	99.8156	83.7543		
	c	5.17900	1.08960		
異常散乱因子 (***)、(4)	Δf'	-0.060	-0.568	0.017	0.000
	Δf''	4.282	2.808	0.009	0.000
質量吸収係数(***) μ/ρ [cm ² /g] (5)		218	285	4.60	0.435

Table. D. 1 解析に使った諸量(X線).

$$(*) f(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp[-b_i (\sin\theta/\lambda)^2] + c$$

(**) sinθ/λ = 0.5のときの値.

(***) CuKα線(λ = 1.54178[Å])に対する値.

(a) Ag ⁶⁾		(b) Mn ⁷⁾	
sinθ/λ	I _{inc} /R	sinθ/λ	I _{inc} /R
0.000	0.00	0.0	0.00
0.298	14.99	0.1	2.92
0.589	22.84	0.2	5.78
1.178	31.68	0.3	8.44
1.767	36.47	0.4	10.75
		0.5	12.74
		0.6	14.39
		0.7	15.74
		0.9	17.75
		1.1	19.15

Table. D. 2 Compton散乱強度に関する諸量(X線).

$$I_{\text{COMPTON}} = R^{2/3} [C_{Mn} (I_{\text{inc}}/R)_{Mn} + (1 - C_{Mn}) (I_{\text{inc}}/R)_{Ag}]$$

Rは式(C-4)で与えられているBreit-Dirac recoil factor.

	^{47}Ag	^{25}Mn	^{23}V
b (10^{-13}cm)	6.1	-3.70	-0.38
σ_{coh}	4.6	1.6	0.0184
σ_{inc}	1.9	0.6	5.187
$\sigma_{\text{abs}}(1.08\text{\AA})$	36	7.6	2.8
$\sigma_{\text{abs}}(1.8\text{\AA})$	63.6	13.3	5.04

Table. D. 3 解析に使った諸量(中性子)⁸⁾.

σ の単位はbarn($=10^{-24}\text{cm}^2$).

	試料(Ag-Mn)	V
質量(g)	5.099	4.426
円柱直径(mm)	6.7	7.9
円柱長(mm)	15.1	14.8
格子定数(\AA)	4.084	3.039
温度因子B(RT)	0.705	0.78
B(11K)	0.132 ^(*)	0.196 ^(*)

Table. D. 4 解析に使った諸量(中性子).

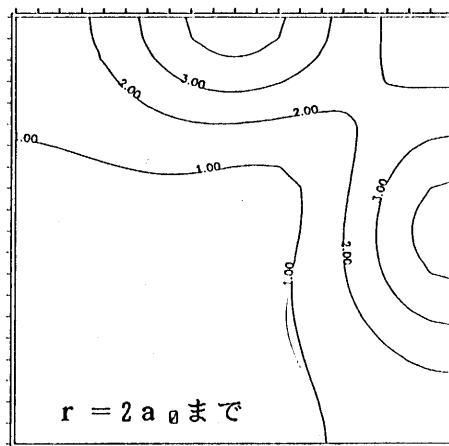
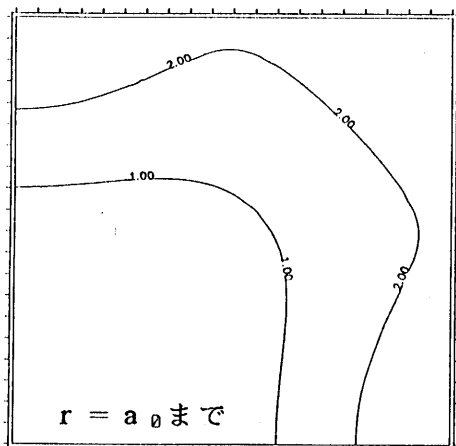
試料の温度因子はAgに対する値⁹⁾を使用.

(*) Ag の20Kでの値.

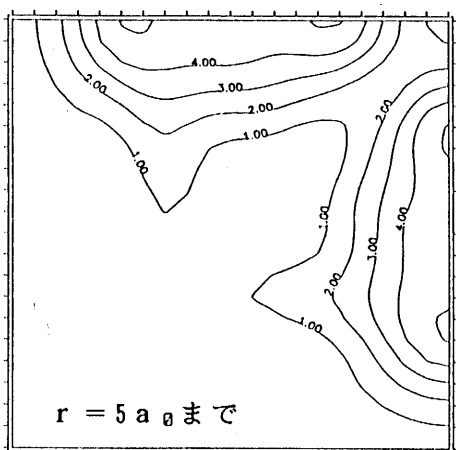
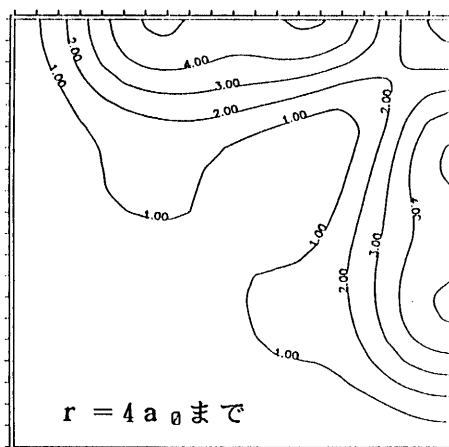
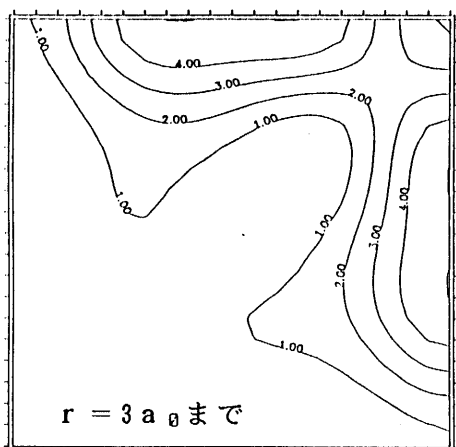
付 録 - E 散漫散乱強度のフーリエ合成

(E-1) Ag-13.3at.%Mnのフーリエ合成 [X線散漫散乱]

010 110



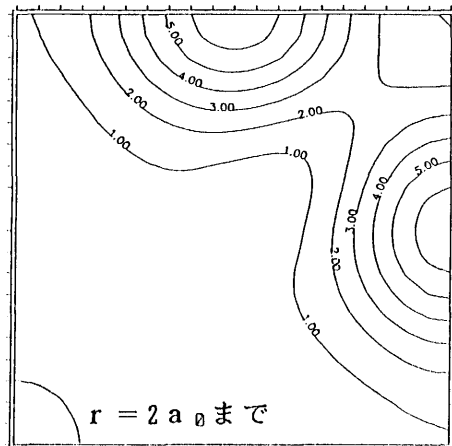
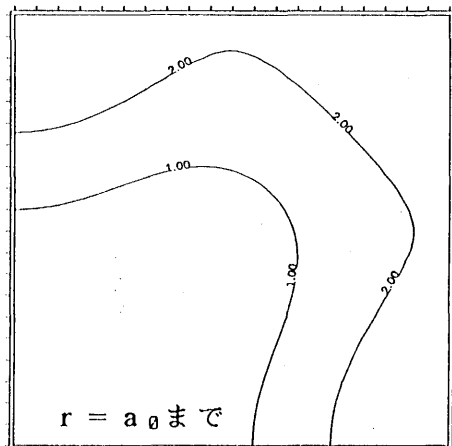
000 100



(E-2) Ag-20.8at.%Mnのフーリエ合成 [X線散漫散乱]

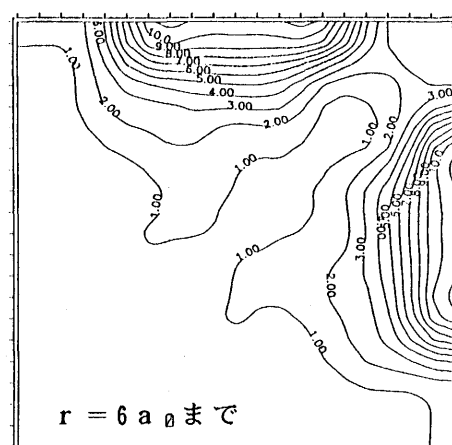
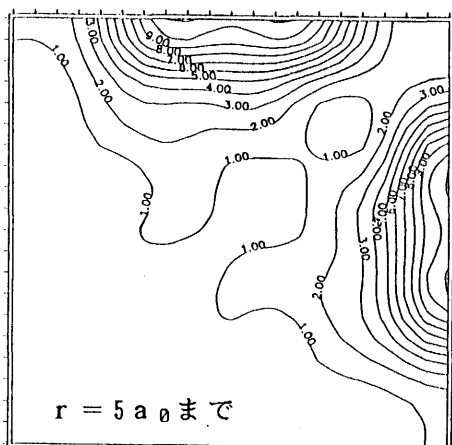
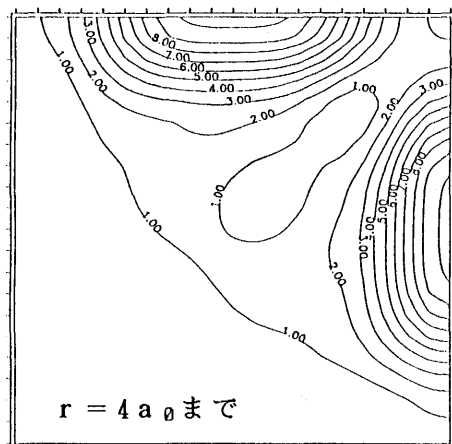
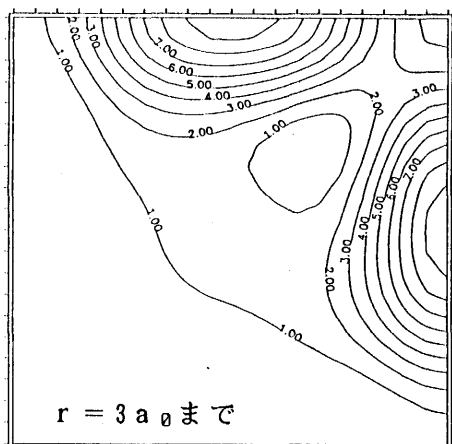
010

110



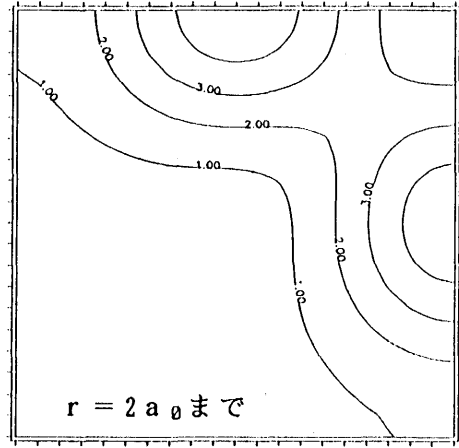
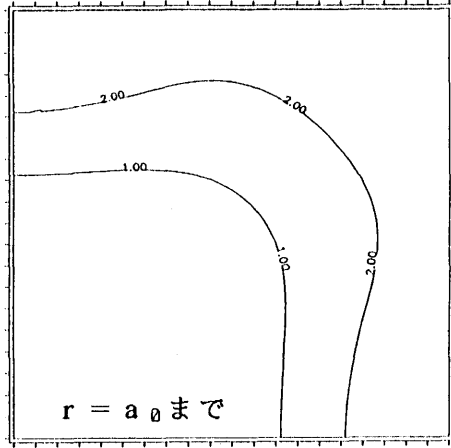
000

100

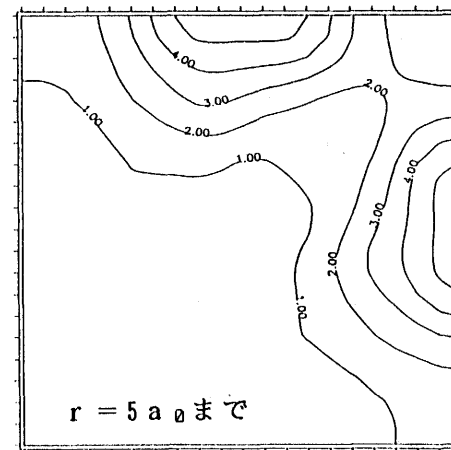
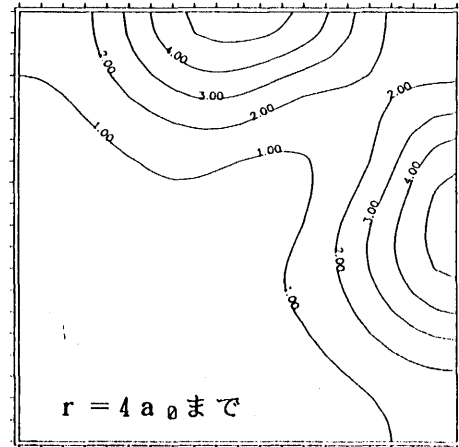
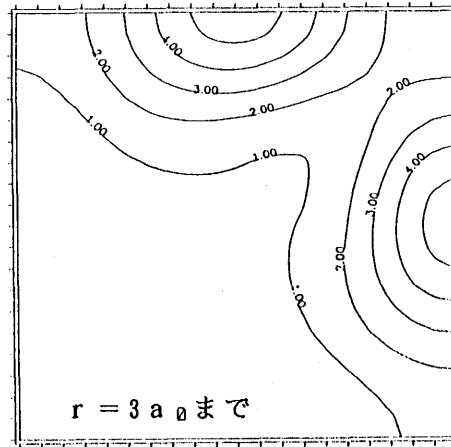


(E-3) Ag-28.1at.%Mnのフーリエ合成 [X線散漫散乱]

010 110

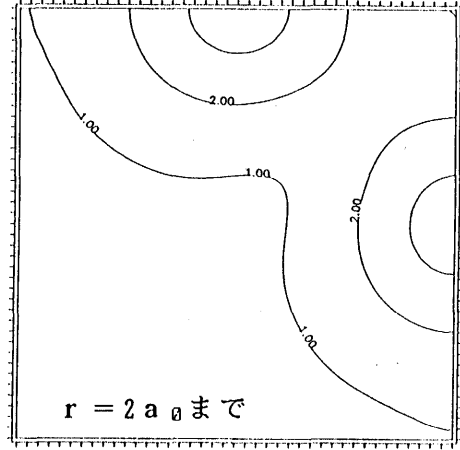
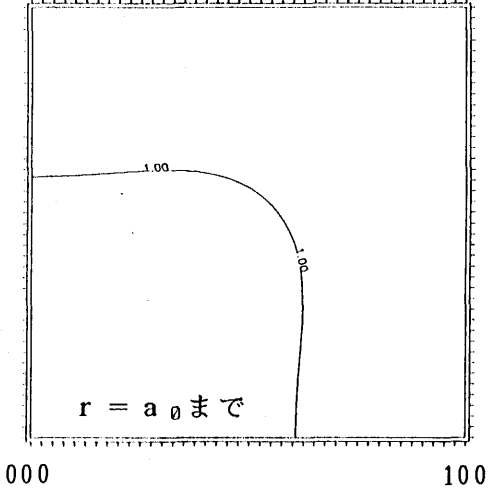


000 100

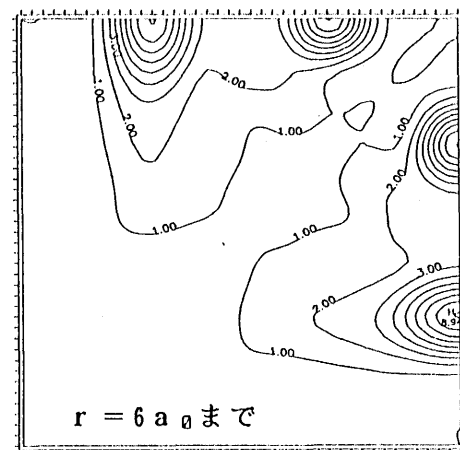
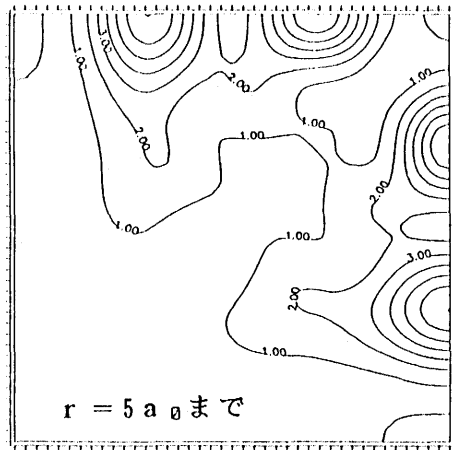
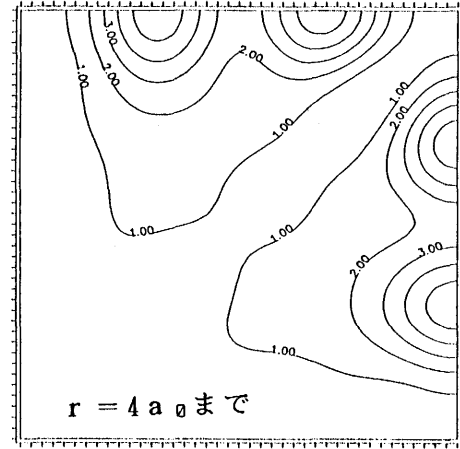
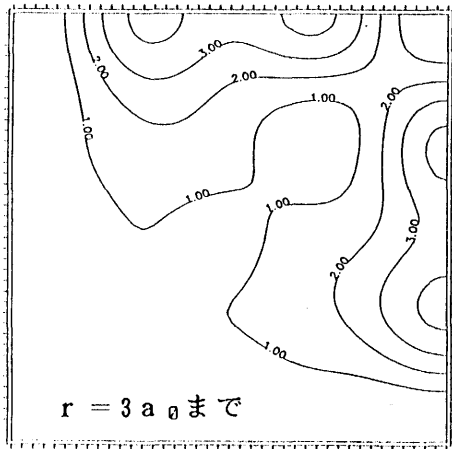


(E-4) Ag-20.8at.%Mnのフーリエ合成 [中性子磁気散漫散乱]

010 110

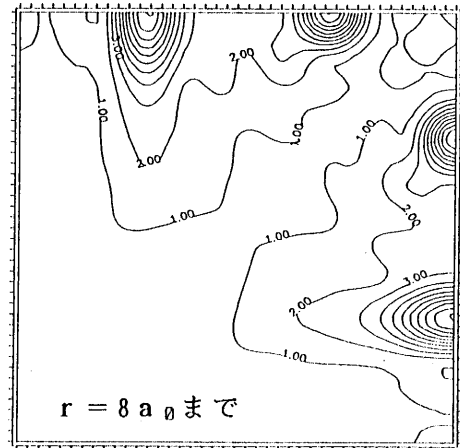
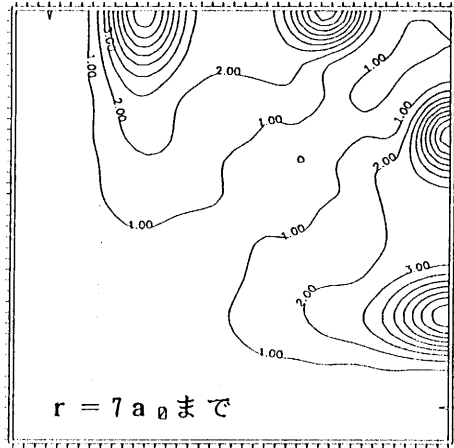


000 100



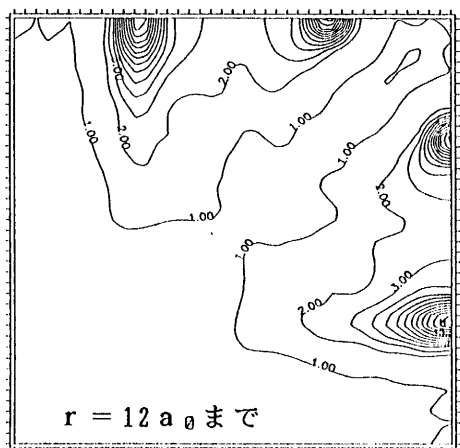
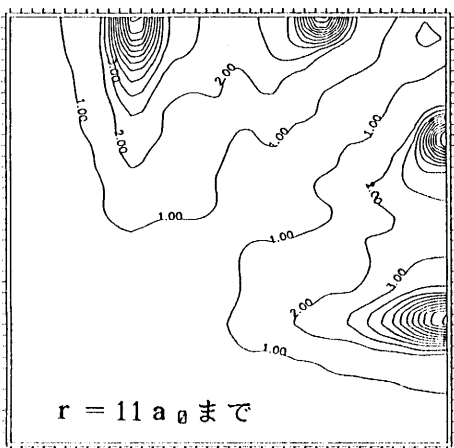
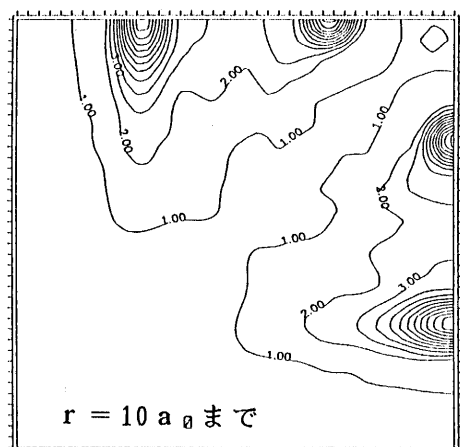
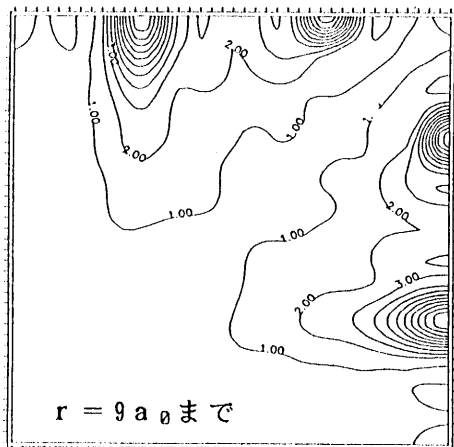
010

110



000

100



参考文献 (付録)

- 1) L. H. Schwartz and J. B. Cohen: Diffraction from Materials
(2nd ed., Springer-Verlag, 1987)p. 547.
- 2) C. J. Sparks and B. Borie: Local Atomic Arrangements Studies by X-ray Diffraction, edited by J. B. Cohen and J. H. Hilliard,
(New York; Gordon and Breach, 1966)p. 26.
- 3) International Tables for X-ray Crystallography, IV, 99.
- 4) International Tables for X-ray Crystallography, IV, 149.
- 5) International Tables for X-ray Crystallography, III, 162.
- 6) International Tables for X-ray Crystallography, III, 249.
Table 3.4.4.1から計算.
- 7) International Tables for X-ray Crystallography, III, 251, Table 3.4.4.2A
- 8) S. Hoshino: 中性子回折(共立実験物理学講座20)p. 304.
- 9) International Tables for X-ray Crystallography, III, 234.