

# $L1_2$ 型規則化におけるスピノダル温度付近での ドメイン構造形成過程

小隈龍一郎<sup>1)</sup>・松村 晶<sup>2)</sup>・江口 鐵男<sup>1)</sup>

(平成 21 年 11 月 30 日受理)

## Formation of Domain Structures near Spinodal Temperature in $L1_2$ Type Ordering

Ryuichiro OGUMA<sup>1)</sup>, Syo MATSUMURA<sup>2)</sup>, and Tetsuo EGUCHI<sup>1)</sup>

(Received November 30, 2009)

### Abstract

The present authors have studied the formation of domain structures at temperatures near spinodal temperature  $T_1$  in  $L1_2$  type ordering. The authors recently developed the time-dependent Ginzburg-Landau (TDGL) formulation for the ordering process, taking into account the symmetrical relationships of the ordered phases. In this study simulations of obtained kinetic equations were performed under the condition of isotropic interfaces and the stoichiometric composition. Domain structures are formed in a continuous manner and have irregular shapes at temperatures below  $T_1$ . Above  $T_1$ , on the other hand, the classical nucleation and growth process seems to occur in the early stages of the simulations. The difference between these ordering processes is also indicated in time dependence of magnitudes and correlation functions of an order parameter.

### 1. はじめに

合金の力学的性質や磁氣的性質などの物性は、その成分だけでなく、内部の組織の影響を大きく受ける。合金の特性を生かすために、相転移を利用した熱処理による組織制御が広く行なわれており、合金内で起こる相転移の素過程を理解することは非常に重要で

ある。2種以上の物質が、原子あるいは分子レベルで混合状態にある溶体のうち、固体の状態にあるものを固溶体と呼ぶが、このうち、置換型固溶体とは、溶質原子が溶媒原子によって構成される空間格子中の格子点を占める固溶体である。置換型固溶体を形成する2元合金において、十分高温では、異種原子がランダムに格子点を占めエントロピーの高い状態となっている

<sup>1)</sup> 福岡大学理学部物理科学科, 〒 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

<sup>2)</sup> 九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門エネルギー物質科学, 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744

Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan

(不規則状態)。ある種の合金においては、温度の低下とともにエントロピーの効果が低くなった結果、相対的に原子間の相互作用が効いてきて、規則性を持って互いに優先的に格子点を占める状態（規則状態）に変化する（規則不規則転移）。著者らは、近年、代表的な規則構造である  $L1_2$  型への規則化過程について、それらの結晶対称性を考慮し、メゾスコピックな連続媒質を基にした TDGL (time-dependent Ginzburg-Landau) 法によるモデル<sup>[1-4]</sup>の構築を行なった<sup>[5]</sup>。そして、そこから導かれる時間発展に関する速度方程式による3次元計算機シミュレーションと透過型電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy; TEM) による実験観察結果から、それぞれの規則ドメイン構造の形態と時間発展に関する理解を深めた<sup>[5]</sup>。 $L1_2$  型規則化過程では、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金に現われる異方性を持つドメイン構造<sup>[5]</sup>や、 $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金で観察される等方的なドメイン構造<sup>[6]</sup>が形成される。本研究では、後者の等方的な界面構造が形成される場合に関して、既に得られている TDGL 方程式の数値計算を行い、スピノダル温度直下と直上でのドメイン構造形成過程を考察した。さらに、規則度の大きさや相関関数の時間依存性についても調べ、これら2つの温度領域における形成過程の質的な違いにも着目した。以降は、第2章で、 $L1_2$  型規則化について述べ、第3章では、既に著者らが行った定式化<sup>[5]</sup>を説明する。第4、第5章は、それぞれ、「シミュレーションの結果と考察」、「結論」に当てる。

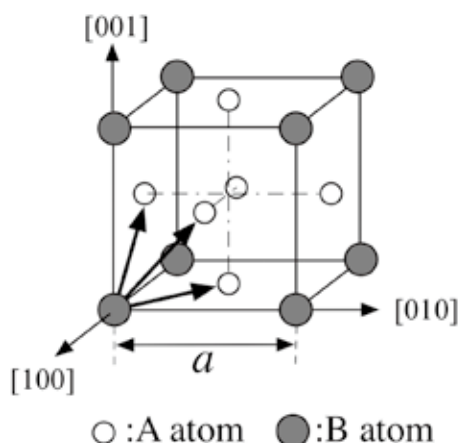


Figure. 1 Unit cell of  $L1_2$  structure based on fcc and the translation vectors  $a/2\langle 110 \rangle$ .

## 2. $L1_2$ 型規則化について

$L1_2$  型構造は、面心立方格子 (fcc) 上で規則化した構造であり、 $A_3B$  型合金での固溶体で形成される。Figure 1 は、この構造の単位胞を示している。 $L1_2$  型構造において、多数成分である A 原子は fcc 格子の面中心を、少数成分の B 原子は隅点を、それぞれ優先的に占める。 $L1_2$  型構造の規則相は、位相の異なる4種類の兄弟相 (バリエント) を持つが、それらは、基本をなす fcc 格子のサイトにおいて、B 原子が優先的に占める場所で区別される。Figure 2<sup>[7]</sup> は、 $L1_2$  型規則相を示す  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金の平衡状態図である。 $L1_2$  規則相は化学量論組成付近において、 $750^\circ\text{C}$  以下の温度領域において形成される。不規則 fcc 相 (A1) と  $L1_2$  間の規則不規則転移は、1次転移であることが知られており<sup>[8,9]</sup>、それゆえ、A1 と  $L1_2$  の2相領域が、化学量論組成からはずれた両側に出現する。いま、高温側のより高い結晶構造の対称性を示す合金を急冷して、低温側のより低い対称性の状態が安定な温度に保つと、随所で規則化が進行する。時間とともに規則化した領域が成長し、位相の異なるバリエントの間には異位相境界 (Off-Phase Boundaries; OPBs) が形成され、数十から数百ナノメートルのスケールを持つドメイン構造が現われる。Figure 3<sup>[6]</sup> は、 $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金における TEM 暗視野像で、明るいコントラストの領域が規則化したドメインである。OPB での原子配列の変位は、Fig. 1にあるように、並進ベクトル  $a/2\langle 110 \rangle$  によって記述される。

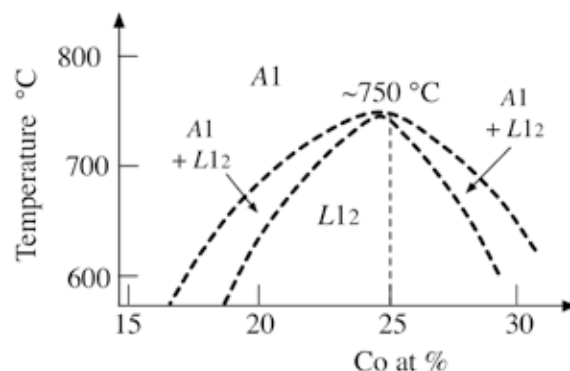


Figure. 2 Equilibrium phase diagram of  $\text{Pt}_3\text{Co}$ <sup>[7]</sup>.

### 3. L1<sub>2</sub>型規則化の定式化<sup>[5]</sup>

fcc を基本とし、温度と組成によって L1<sub>2</sub> 型規則化を起こす 2 元合金系 A<sub>3-ε</sub>B<sub>1+ε</sub> を考える。ここで、ε は、化学量論組成 A<sub>3</sub>B から組成のずれを表す。まず、Fig. 4 に示すように、基本となる fcc 格子を、4 種類の単純立方の副格子 Ω, A, B, Γ に分解する。各サイトの原子占有確率が、3 つの規則度パラメータ ξ, η, ζ および組成パラメータ ε によって、Table 1 に示すように定義する。Table 1 における L1<sub>2</sub> 型規則構造での原子占有確率の表現は、Kessler ら<sup>[10]</sup> や Lai<sup>[11]</sup>、Braun ら<sup>[12-14]</sup> のものと一致している。いま、p<sub>j</sub> を副格子 j (j=Ω, A, B, Γ) 上で、B 原子を見いだす確率とすると、L1<sub>2</sub> の 4 個のバリエントは、以下のように定義できる。

$$\begin{aligned} p_A=p_B=p_\Gamma < p_\Omega; (\xi, \eta, \zeta) &= (S, S, S) : \Omega \text{ バリエント (1)} \\ p_B=p_\Gamma < p_\Omega < p_A; (\xi, \eta, \zeta) &= (S, -S, -S) : A \text{ バリエント (2)} \\ p_\Gamma < p_\Omega < p_A < p_B; (\xi, \eta, \zeta) &= (-S, S, -S) : B \text{ バリエント (3)} \\ p_\Omega < p_A < p_B < p_\Gamma; (\xi, \eta, \zeta) &= (-S, -S, S) : \Gamma \text{ バリエント (4)} \end{aligned}$$

ここで、S は規則度を表す。一方、不規則 A1 状態は、

$$p_\Omega=p_A=p_B=p_\Gamma=\frac{1}{4}(1+\varepsilon); (\xi, \eta, \zeta)=(0,0,0) \quad (5)$$

以上の結果から、結晶構造因子  $F(hkl)$  は、規則度パラメータの関数として以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f_A(3-\varepsilon) + f_B(1+\varepsilon) \\ hkl \text{ がすべて偶数または、奇数のとき} &: \text{基本格子反射} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F(hkl) &= (f_B - f_A)\xi \\ h \text{ のみが偶数または、奇数のとき} &: \text{規則格子反射} \quad (7) \end{aligned}$$

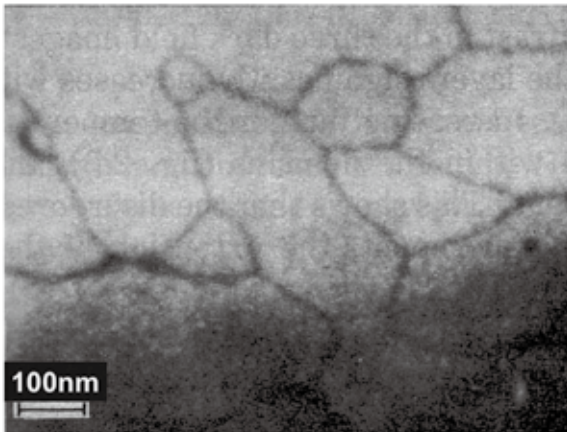


Figure. 3 110 dark field TEM image of microstructures of Co<sub>0.3</sub>Pt<sub>0.7</sub> alloy<sup>[6]</sup>.

$$\begin{aligned} F(hkl) &= (f_B - f_A)\eta \\ k \text{ のみが偶数または、奇数のとき} &: \text{規則格子反射} \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F(hkl) &= (f_B - f_A)\zeta \\ l \text{ のみが偶数または、奇数のとき} &: \text{規則格子反射} \quad (9) \end{aligned}$$

規則度パラメータの 2 乗 ξ<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>, ζ<sup>2</sup> の空間変調は、それぞれ 100, 010, 001 (または、110) のブラッグ反射による TEM 暗視野像のコントラストに対応する。したがって、Fig. 4 で示されるように、規則度パラメータと結晶面との関係から、ξ, η, ζ 軸を、それぞれ

site	A-atom	B-atom
Ω	$\frac{1}{4}(3-\varepsilon-\xi-\eta-\zeta)$	$\frac{1}{4}(1+\varepsilon+\xi+\eta+\zeta)$
A	$\frac{1}{4}(3-\varepsilon-\xi+\eta+\zeta)$	$\frac{1}{4}(1+\varepsilon+\xi-\eta-\zeta)$
B	$\frac{1}{4}(3-\varepsilon+\xi-\eta+\zeta)$	$\frac{1}{4}(1+\varepsilon-\xi+\eta-\zeta)$
Γ	$\frac{1}{4}(3-\varepsilon+\xi+\eta-\zeta)$	$\frac{1}{4}(1+\varepsilon-\xi-\eta+\zeta)$

Table. 1 Atomic occupation probabilities for each site of L1<sub>2</sub> structure.

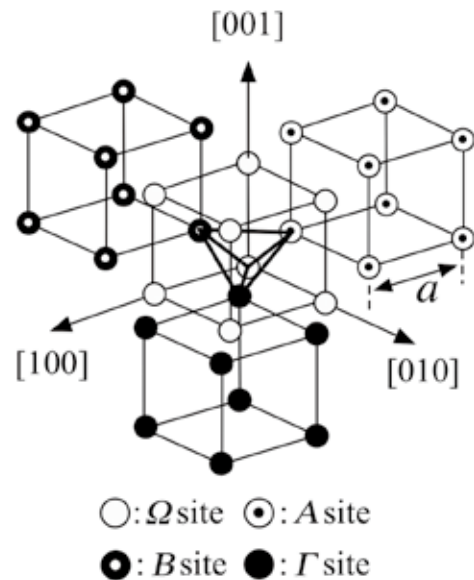


Figure. 4 Four simple cubic sublattices A, B, Γ and Ω of L1<sub>2</sub>. The corner sites of the sublattices correspond to tips of a regular tetrahedron as indicated by thick lines.

[100], [010], [001] に平行にとることができる。空間  $(\xi, \eta, \zeta)$  における原子配列の規則状態を表すベクトルを  $\vec{S}(\xi, \eta, \zeta)$  と定義すると、Fig. 5 において、規則度パラメータの空間では、 $L1_2$  型規則構造の 4 つの同等なバリエーションは、A1 不規則状態に相当する原点に中心をおいた正四面体の頂点に相当することがわかる。したがって、規則化が進むにつれ、ベクトル  $\vec{S}$  は、原点から正四面体の頂点のひとつに伸びて行く。

$L1_2$  型規則構造を形成する系の平均場自由エネルギー密度は、規則度パラメータ  $\xi, \eta, \zeta$  および  $\varepsilon$  によるランダウ展開によって与えることができる。平均場自由エネルギー  $f$  の形としては、

$$f(\xi, \eta, \zeta, \varepsilon, T) = A_0(T) \left\{ a_0(T) + \frac{1}{2} a_1(T) (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \frac{1}{2} S_e(\varepsilon, T) \sigma(\varepsilon, T) (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - (S_e(\varepsilon, T) + \sigma(\varepsilon, T)) \xi \eta \zeta + \frac{1}{12} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^2 \right\} \quad (10)$$

を仮定する。ここで、 $L1_2$  型規則構造の特徴である正四面体の対称性は、規則度パラメータの 3 次項に現れている。また、 $A_0(T), a_0(T), a_1(T)$  は、正の係数であり、 $S_e$  と  $\sigma$  は、それぞれ、 $L1_2$  型での平衡規則度および補助的パラメータである。転移に関する  $f$  の振る舞いは、 $S_e$  と  $\sigma$  によって決まり、Fig. 6 は  $S_e$  と  $\sigma$  が満足すべき温度依存性を示している。 $T > T_2$  の温度領域では  $S_e = \sigma = 0$  であり、 $T = T_2$  で断続的に  $S_e = \sigma > 0$  と変化する。 $T < T_2$  では、温度  $T$  が減少するに従って、 $S_e$  は増加する一方、 $\sigma$  は減少する。 $T = T_0$  で、条件  $S_e = 2\sigma$  が成り立ち、 $T = T_1$  で、 $\sigma$  の符号が正から負へと代わる。相の安定性は、平均場自由エネルギー

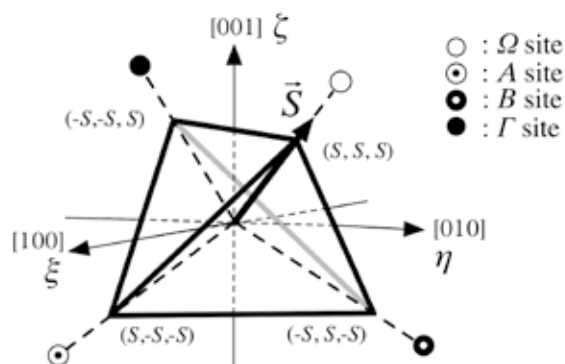


Figure. 5 Vector  $\vec{S}(\xi, \eta, \zeta)$  in the Euclidian space spanned with the order parameters. The four variants of  $L1_2$  structure and the corner sites of the four kind of sublattices correspond to the tips of the regular tetrahedron in the space  $(\xi, \eta, \zeta)$  and the real space, respectively.

の関数  $f$  に関して、 $\xi, \eta, \zeta$  軸が張る空間における極大と極小を考えることで明らかになる。 $T_2$  より高い温度では、 $f$  は、 $\xi = \eta = \zeta = 0$  の原点に最小値を持ち、A1 状態が安定となる。 $T_0 < T < T_2$  のとき、 $f$  は原点に最小値を持つと同時に、以下の  $L1_2$  相のバリエーションに相当する正四面体の頂点に極小値が現われる。

$$(\xi, \eta, \zeta) = (S_e, S_e, S_e), (S_e, -S_e, -S_e), (-S_e, S_e, -S_e), (-S_e, -S_e, S_e) \quad (11)$$

このとき  $f$  は、原点での値の方が多面体の頂点に相当する点での値より小さく、 $T_1 < T < T_0$  では、その逆となる。したがって、 $T = T_0$  において、A1 と  $L1_2$  の間で、1 次の相転移が起こる。さらに、 $T < T_1$  なら、 $f$  は、多面体の頂点に相当する点で最小値を、原点で極大値をとる。これから、 $T_1$  より低い温度では、不規則相は不安定となり、スピノダルの規則化が起こる。パラメータ  $S_e(\varepsilon, T), \sigma(\varepsilon, T), a_0(T), a_1(T)$  に対し、適当な関数形を決めることで、容易にモデル平衡状態図を作ることができ、Fig. 7 にその例を示す。化学量論組成を中心にして対称に不規則相と規則相の 2 相領域が広がっており、Fig. 2<sup>[7]</sup> の  $Pt_3Co$  合金の化学量論組成付近の状態図と比較できる。ただし、モデル平衡状態図の縦軸の温度スケールは、実際の合金系には対応していない。

つぎに、変化の早い自由度やミクロスコピックな自由度をある程度無視し、熱力学的な平均を取って得られる体系の自由エネルギーすなわち熱力学的ポテンシャルを以下のように導入する。

$$\Phi\{\xi, \eta, \zeta, \varepsilon, T\} = \int \left\{ f(\xi, \eta, \zeta, \varepsilon, T) + g(\vec{\nabla}_\xi, \vec{\nabla}_\eta, \vec{\nabla}_\zeta, \vec{\nabla}_\varepsilon, T) \right\} \vec{d}r. \quad (12)$$

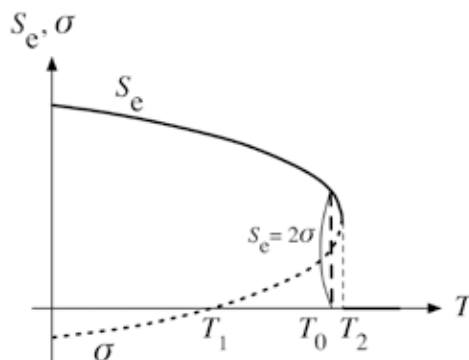


Figure. 6 Dependence of the parameters  $S_e$  and  $\sigma$  on temperature  $T$ . Solid and dotted curves indicate  $S_e$  and  $\sigma$ , respectively.

ここで、 $g$  は界面自由エネルギー密度であり、3つの規則度パラメータを3次元ベクトルの成分と見なして、勾配2乗近似 (gradient square approximation) <sup>[15]</sup> を用い、立方晶の対称性を要求することにより導かれる。

$$g(\vec{\nabla}\xi, \vec{\nabla}\eta, \vec{\nabla}\zeta, \vec{\nabla}\varepsilon, T) = \frac{1}{2}\mu Q^2 + \frac{1}{2}v(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2}\gamma(V_1^2 + V_2^2 + V_1V_2) + \frac{1}{2}\omega(W_1^2 + W_2^2 + W_3^2) + \frac{1}{2}\chi(\vec{\nabla}\varepsilon)^2, \quad (13)$$

$$Q \equiv \frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}, P_x \equiv \frac{\partial\xi}{\partial y} - \frac{\partial\eta}{\partial z}, P_y \equiv \frac{\partial\xi}{\partial z} - \frac{\partial\zeta}{\partial x}, P_z \equiv \frac{\partial\eta}{\partial x} - \frac{\partial\xi}{\partial y} \quad (14)$$

$$V_1 \equiv \frac{2}{3}\left(2\frac{\partial\xi}{\partial x} - \frac{\partial\eta}{\partial y} - \frac{\partial\zeta}{\partial z}\right), V_2 \equiv \frac{2}{3}\left(-\frac{\partial\xi}{\partial x} + 2\frac{\partial\eta}{\partial y} - \frac{\partial\zeta}{\partial z}\right), \quad (15)$$

$$W_1 \equiv \frac{\partial\zeta}{\partial y} + \frac{\partial\eta}{\partial z}, W_2 \equiv \frac{\partial\xi}{\partial z} + \frac{\partial\zeta}{\partial x}, W_3 \equiv \frac{\partial\eta}{\partial x} + \frac{\partial\xi}{\partial y}. \quad (16)$$

パラメータ  $\mu(T)$ ,  $v(T)$ ,  $\gamma(T)$ ,  $\omega(T)$  および  $\chi(T)$  は、組成に依存しない正の値をとる関数である。これより、規則度  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  に対する非保存型の TDGL 形式の運動方程式が、組成  $\varepsilon$  に対する保存型の運動方程式が、(12) 式で定義される熱力学的ポテンシャル  $\Phi$  から、

変分法により、以下のように得られる。

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} = -L \frac{\delta\Phi}{\delta\xi} = -L \left\{ S_c \sigma \xi - (S_c + \sigma) \eta \zeta + \frac{1}{3} \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} + Lm_1 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + Lm_2 \left( \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) + Lm_3 \left( \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial x} \right), \quad (17)$$

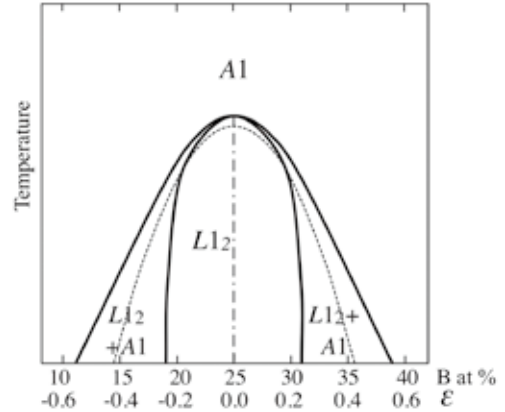


Figure. 7 Model phase diagram for L1<sub>2</sub> phase. The dotted curve represents the spinodal line. Horizontal scale indicates the value of the atomic percent of minor B atoms and  $\varepsilon$ .

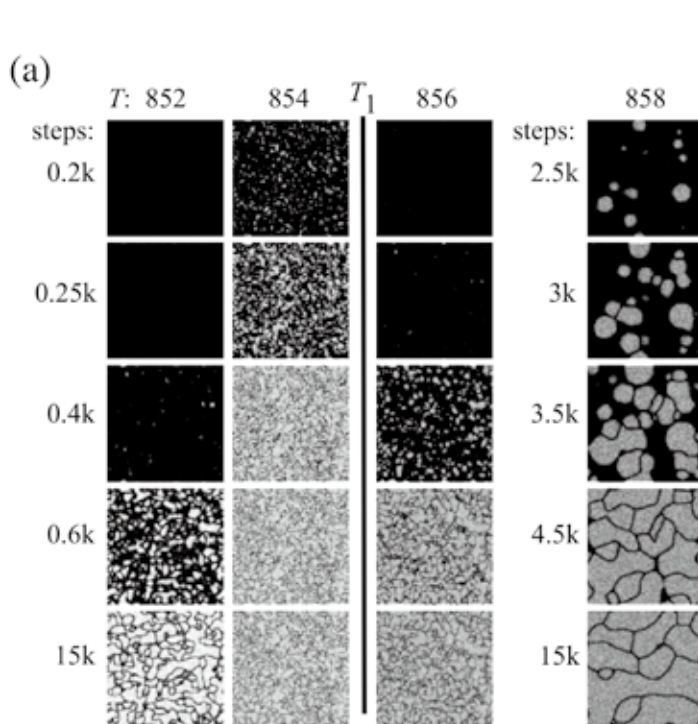


Figure. 8 (a) Time evolution of domain structures at  $T=852, 854, 856$  and  $858$  near spinodal temperature  $T_1=855$ . The gray level varies from dark to bright with an increase in the value of  $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ . (b) Relevant portion of model phase diagram Fig. 7. Filled circles and an open triangle refer to a composition and temperatures for heat processing assumed in the simulations. A dotted curve represents the spinodal line.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} = & -L \frac{\delta \Phi}{\delta \eta} = -L \left\{ S_e \sigma \eta - (S_e + \sigma) \zeta \xi + \frac{1}{3} \eta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} \\ & + L m_1 \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + L m_2 \left( \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right) + L m_3 \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} \right), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial t} = & -L \frac{\delta \Phi}{\delta \zeta} = -L \left\{ S_e \sigma \zeta - (S_e + \sigma) \xi \eta + \frac{1}{3} \zeta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} \\ & + L m_1 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} + L m_2 \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) + L m_3 \left( \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial z} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

および

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = & M \nabla^2 \frac{\delta \Phi}{\delta \varepsilon} \\ = & M \left[ \nabla^2 \left\{ a_1 \varepsilon + \frac{1}{2} \frac{\partial S_e \sigma}{\partial \varepsilon} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \frac{\partial (S_e + \sigma)}{\partial \varepsilon} \xi \eta \zeta \right\} - \chi \nabla^4 \varepsilon \right] \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、 $L$  および  $M$  は反応定数と呼ばれるもので、一般には温度依存性を持っている。また、

$$m_1 = \mu + \frac{4}{3} \gamma, \quad m_2 = \nu + \omega \quad \text{and} \quad m_3 = \mu - \nu - \frac{2}{3} \gamma + \omega \quad (21)$$

である。

このようにして得られた運動方程式 (17)-(21) を、差分化し、数値的に解くことによって、規則化過程を明確に理解することができる。

#### 4. シミュレーションの結果と考察

まず、式 (13)-(16) によって表される界面エネルギー  $g$  と弾性エネルギーとを比較し、等方的な界面エネルギーへと結びつく  $\mu, \gamma, \omega$  の条件を示す<sup>[5]</sup>。ベクトル  $S(\xi, \eta, \zeta)$  を、変形における変位ベクトルとみなすと、 $Q, V_1, V_2, W_1, W_2$  はひずみテンソルに当たる。うち、 $Q, V_1, V_2$  は伸びを、 $W_1, W_2$  はずれを、それぞれ表す。残りのテンソル  $P_x, P_y$  および  $P_z$  は、弾性論では考慮されない。これから、等方的な界面の条件として、次の関係が得られる。

$$\gamma = \omega, \quad \mu > \frac{2}{3} \gamma \quad (22)$$

この条件を満たすように  $\mu, \gamma, \omega$  の値を設定し、A1 → L1<sub>2</sub> 転移で、スピノダル温度 ( $T=T_1=855$ ) の上下での規則化の違いをシミュレーションで追った。120

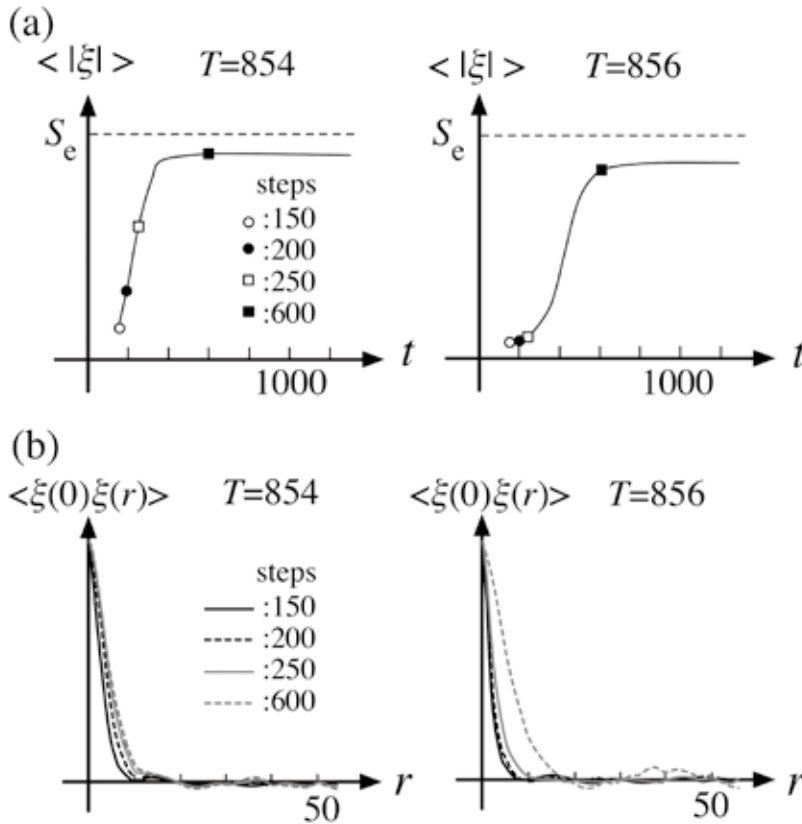


Figure. 9 Time dependence of the mean absolute value of  $\xi$  (a) and correlation functions  $\langle \xi(0)\xi(r) \rangle$  (b) at  $T=854$  and 856. (a) Dotted lines indicate the value of  $S_e$  at  $T=854$ .

× 120 × 20 のグリッドサイズで周期境界条件を課し、平均組成  $\bar{\varepsilon}$  を化学量論組成 ( $\bar{\varepsilon}=0$ ) として、Fig. 8(b) に示すような4つの温度領域における熱処理を想定した。初期の不規則 A1 状態は、各グリッド上で、 $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  および  $\varepsilon$  に対し、0 の値の上下にランダムな微小揺らぎを与えることで実現している。さらに規則化を促進するため、毎時間ステップ毎にも、規則度と組成パラメータにランダムな微小揺らぎを加えている。

Figure 8(a) は、シミュレーションの結果から得られたドメイン構造の形成過程を示している。表示は、120 × 120 の1層を抜き出したものである。明るさの階調は  $T=854$  の時の平衡規則度を基準としており、明るいコントラストの領域が規則化したドメインに相当する。どの温度においても、ドメインの境界は、滑らかに曲がって、特定の方向に沿った配向性を示していない。このような等方的なドメイン構造の特徴は、Fig. 3<sup>[6]</sup> にある Pt<sub>3</sub>Co 合金の TEM 像で観察される。

ドメイン構造形成過程の温度依存性について考察すると、スピノダル線より低い温度領域では、一貫してドメインの形状は球形から外れている。 $T=852$  と  $T=854$  の場合を比べてとき、前者の方は、規則化の始まる時期が遅れ、逆に始まってからはより早く進行している。また、最終的なドメインサイズも平均して大きい。これは、平均場自由エネルギーを考えたとき、温度の低下によって、不規則状態と規則状態に相当する極値はともに小さくなるが、両状態間のエネルギー差が大きくなった結果、規則領域境界での界面張力が大きくなるためである。同様の理由で、OPB に相当する領域の幅やコントラストも、前者の方が、それぞれ大きく暗くなっていると考えられる。一方スピノダル線の直上の温度 ( $T=856$ ) では、初期のドメイン形状は丸みを帯びたものが見られる。さらに温度が上がると、その傾向は顕著となり、初期のドメインサイズもより大きくなる。このような核形成の過程が現われるのは、平均場自由エネルギーが、バリエーションに相当する点のほかに、不規則 A1 状態にも極小を持ち、A1 から L1<sub>2</sub> へ転移する際、活性化エネルギーを必要とすることによる。温度が上がると、A1 と L1<sub>2</sub> の2相のエネルギー差が小さくなり、かつ活性化エネルギーが大きくなるため、より強く核形成の様相を呈すると考えられる。さらに、 $T_1$  直上と直下の  $T=854$  と  $T=856$  の場合の規則度パラメータ  $\xi$  の絶対値の平均  $\langle |\xi| \rangle$  とその2対相関  $\langle \xi(r)\xi(0) \rangle$  の時間変化を Fig. 9 に示す。計算した領域は、表示した 120 × 120 の2次元グリッドと同じである。 $T=854$  において、 $\langle |\xi| \rangle$  は、150step あたりから急速に増加し 250step ではすでに変化しなくなる。2対相関から読み取れる相関距離は、150 から 250step まで徐々に大きくなるが、600step

あたりで頭打ちになる。一方  $T=856$  では、 $\langle |\xi| \rangle$  は 250step までほとんど変化が見られず、その後緩やかに増加し、600step あたりで一定となる。相関距離は、200step までほとんど変化がないが、250step あたりから急に大きくなる。

## 5. 結論

スピノダル温度  $T_1=855$  付近でのシミュレーション結果を検討した結果、 $T < T_1$  ではスピノダルの規則化が、 $T > T_1$  では核形成が起こっている可能性がある。さらに、 $T > T_1$  では、常にノイズを与えないと規則化が進行しない。以上のことから、 $T=T_1$  を境にして、規則化過程に質的な差異が認められ、定式化の正当性がある程度示された。今後は、スピノダルの規則化と核形成との違いを厳密に議論するために、揺らぎの大きさや与え方、反応定数の温度依存性やドメインサイズの時間変化等に関する詳細な考察を行っていく。そもそも実験においては、スピノダル温度を、ドメイン構造の形成過程をもとに明確に決めることは難しい。このような実験事実をも理解するため、平均場自由エネルギーの規則度による展開を、現在の4次よりもさらに高い次数まで考慮することで、定式化を発展させていく。

## 参考文献

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 430 (Pergamon Press, London, 1959).
- [2] M. Luban, *Phase Transitions and Critical Phenomena* vol. 5A ed. C. Domb and M. S. Green, 35 (Academic Press, London, 1976).
- [3] J. D. Gunton, M. S. Miguel, and P. S. Sahni, *Phase Transitions and Critical Phenomena* vol. 8 ed. C. Domb and M. S. Green, 267 (Academic Press, London, 1983).
- [4] L. Q. Chen, *Annu. Rev. Mater. Res.* 32 113 (2002).
- [5] R. Oguma, T. Eguchi, S. Matsumura, and S. K. Son, *Acta Mater.* 54 1533 (2006).
- [6] CH. Leroux, A. Loiseau, M. C. Cadeville, and F. Ducastelle, *Europhys. Lett.* 12 155 (1990).
- [7] T. B. Massalaski, *Binary Alloy Phase Diagram 2<sup>nd</sup> edition* vol.1, 1226 (ASM International, 1990).
- [8] D. T. Keating and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* 22 286 (1951).
- [9] K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* 45 811 (1980).

- [10] M. Kessler, W. Dieterich, and A. Majhofer, *Phys. Rev. B* 67 134201 (2003).
- [11] Z. W. Lai, *Phys. Rev. B* 41 9239 (1990).
- [12] R. J. Braun, J. W. Cahn, J. Hagedorn, G. B. McFadden, and A. A. Wheeler, *Mathematics of Microstructure Evolution* ed. L. Q. Chen et al., 225 (The Minerals, Metals & Materials Society, Philadelphia, PA, 1996).
- [13] R. J. Braun, J. W. Cahn, G. B. McFadden, and A. A. Wheeler, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 355 1787 (1997).
- [14] G. B. Tanoglu, R. J. Braun, J. W. Cahn, and G. B. McFadden, *Interf. and Free Boundaries* 5 275 (2003).
- [15] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 258 (1958).